

5. VDI-Fachtagung

Emissionsminderung 2018

Stand – Konzepte – Fortschritte

Nürnberg, 12. und 13. Juni 2018

VDI-BERICHTE

Herausgeber:

VDI Wissensforum GmbH

Bibliographische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet unter www.dnb.de abrufbar.

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek (German National Library)

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliographie (German National Bibliography); detailed bibliographic data is available via Internet at www.dnb.de.

© VDI Verlag GmbH · Düsseldorf 2018

Alle Rechte vorbehalten, auch das des Nachdruckes, der Wiedergabe (Photokopie, Mikrokopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, auszugsweise oder vollständig.

Der VDI-Bericht, der die Vorträge der Tagung enthält, erscheint als nichtredigierter Manuskriptdruck.

Die einzelnen Beiträge geben die auf persönlichen Erkenntnissen beruhenden Ansichten und Erfahrungen der jeweiligen Vortragenden bzw. Autoren wieder. Printed in Germany.

ISSN 0083-5560

ISBN 978-3-18-092327-7

Inhalt

► Aktuelle rechtliche Rahmenbedingungen

TA Luft Neufassung: Die wichtigsten geplanten Änderungen für Behörden und Betreiber	1
R. Remus, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau	

Der Sevilla-Prozess und die Erarbeitung von BVT-Merkblättern – Sachstand und aktuelle Entwicklungen	9
K. Kraus, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau	

► Quecksilber – Hg: Aktuelles zur Messtechnik

Adsorption von elementarem Quecksilber aus diskontinuierlichen Abluftströmen im Festbett	19
J. Ambrosy, C. Pasel, M. Luckas, D. Bathen, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik, Universität Duisburg-Essen; M. Bittig, Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA), Duisburg	

Prozessoptimierung durch manuelle Einzelmessungen	23
T. Noll, TÜV Rheinland Energy, Köln	

Simultane Quecksilber und SO ₂ -Minderung mit stationären Sorptionsmodulen	29
O. Petzoldt, S. Rämisch, J. Kolde, W. L. GORE & Associates, Putzbrunn	

► Stickstoffoxide – NOx: Minderungsstrategien und Anwendungen

NOx-Minderung im Zementwerk durch High Efficiency SNCR	53
C. Fritze, Lechler GmbH Metzingen; V. Stephan, STEAG Energy Services GmbH, Essen	

Entwicklung eines energieeffizienten Verfahrens zur katalytischen Niedertemperatur- Entfernung von NOx aus industriellen Abgasen	67
M. Bittig, S. Kreckel, K. Todt, S. Haep, Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V., Duisburg; M. Kasprick, W. Suprun, R. Gläser, Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig, Leipzig	

Katalytische Abluftreinigung: Verminderung des NOx-Ausstoßes industrieller Kaffee- röstanlagen unter Verzicht des Einsatzes zusätzlicher Reduktionsmittel	77
M. Wanner, ReiCat GmbH, Gelnhausen	

Technologien der katalytischen Nachbehandlung von Verbrennungsabgasen	91
D. Reichert, M. Brandmair, T. Hitzke, F. Bär, Johnson Matthey Catalysts GmbH, Redwitz	

► Gerüche: Aktuelles zur Geruchsbeseitigung

Geruchsbeseitigung aus der Abluft der Produktion von Aromen und Duftstoffen: Effizienzsteigerung durch ein kombiniertes Adsorptionsverfahren	105
G. Jödicke, Givaudan International AG, Kempthal, Schweiz	
Industrielle Geruchsbeseitigung bei der Herstellung von Gummiwerkstoffen	115
R. Kurtsiefer, KMA Umwelttechnik GmbH, Königswinter	
Mischnebelsysteme mit Mikroemulsionen für die industrielle Geruchsbehandlung.	123
H. Schießl, SKH GmbH - An-Institut der Universität Regensburg, Ortenburg	

► Flüchtige Organische Komponenten – VOC: Herausforderungen und neue Technologien

Effizienzsteigerung bei der Wärmeerzeugung in thermischen Nachverbrennungsanlagen durch Parallelschaltung von Abluftvorwärmesystem und Prozesswärmeerzeuger.	131
S. Meyer, TU Clausthal, Institut für Umweltwissenschaften, jetzt Dürr Systems AG, Clean Technology Systems; O. Carlowitz, C. Stamer, TU Clausthal, Inst. f. Umweltwissenschaften; B. Schricker, Luft- und Thermotechnik Bayreuth GmbH; E. Rieder, Dürr Systems AG, Clean Technology Systems	
Fotolyseoxidation zur Reduzierung des Gesamtkohlenstoff und Formaldehyd Gehalts in der Abluft der Lebensmittel und Textilindustrie anhand von Betriebsergebnissen.	149
D. Böttger, Anja Toussaint, oxytec GmbH, Hamburg	
Einsatz eines strahlungsgekühlten, thermischen Wasserdampfplasmas zur Behandlung von treibhausrelevanten, perfluorierten Abluftströmen	157
D. Dobslaw, S. Helbich, Universität Stuttgart, ISWA, Stuttgart; C. Dobslaw, B. Glocker, PlasmaAir AG, Weil der Stadt-Hausen	
Überwachung und Minderung betriebsbedingter Methan-emissionen aus Über-/Unterdrucksicherungen der Gasspeicher von Biogasanlagen.	173
T. Reinelt, J. Liebetrau, DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, Leipzig	

► **Staubförmige Emissionen**

Staubminderung beim Umschlag bzw. Handling von Sinter durch Staubbindemittel 187
B. Thull, thyssenkrupp Steel Europe AG, Duisburg

**Katalytische Heißgasfiltration – Erfahrungen bei der kombinierten Entstaubung,
Entschwefelung und Entstickung von heißen Abgasen 193**
M. Förster, Luft- und Thermotechnik Bayreuth GmbH, Goldkronach

► **Kurzpräsentationen der Posterreferenten**

CFD-Analyse der Urea Eindüsung in BHKWs 199
J. Paal, A. Stahl, Spraying Systems Manufacturing Europe GmbH, Schorndorf

**Kaltplasmatechnologie zur Reduzierung der Geruchs- und der TOC Konzentration –
Ein Fallbeispiel aus der Reifenindustrie 203**
L. Hülsmann, Riedel Filtertechnik GmbH, Leopoldshöhe

**Sensormodul zur mobilen Überwachung von Klärschlammemissionen – Ermittlung von
potenziellen Emissionen aus Klärschlämmen bei der Lagerung und Trocknung 209**
E. Ricken, D. Dobslaw, ISWA, Universität Stuttgart;
O. Ortlinghaus, LIUTECH GmbH, Münster

**Rechtssichere Bestimmung von niedrigen Quecksilberkonzentrationen in Rauchgasen –
Aktueller Stand der Messtechnik 215**
T. Noll, TÜV Rheinland Energy GmbH, Köln

**Entwicklung eines kompakten Adsorbers mit integrierter Durchbruchswarnung zur
Abscheidung von Quecksilber aus kleinen diskontinuierlich anfallenden Abluftströmen 227**
I. Klöfer, T. Posch, F. Grüning, M. Bittig, S. Haep,
Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V., Duisburg/Deutschland;
J. Ambrosy, C. Pasel, M. Luckas, D. Bathen, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik
der Universität Duisburg-Essen, Duisburg/Deutschland

**Die Neue Fotooxidation in der Abluft – Wirtschaftliche VOC-Reduktion für niedrige bis
mittlere Konzentrationen und Geruchselimination 233**
F. Seitz, uviblox GmbH, Heidelberg

**Verfahrenstechnische Entwicklung und Umsetzung einer Lösemittelkondensationsanlage
für siliziumhaltige Abluft 239**
H. Hartmann, A. Weger, R. Scheuchl GmbH, Ortenburg

TA Luft Neufassung: Die wichtigsten geplanten Änderungen für Behörden und Betreiber

Dipl.-Ing. **Rainer Remus**, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau

Kurzfassung

Die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft [1] wurde am 24. Juli 2002 veröffentlicht und ist am 01.10.2002 in Kraft getreten. Sie hatte damals den Anspruch einen proaktiven anspruchsvollen Stand der Technik zu beschreiben. Sie ist die zentrale Immissionsschutz-Vorschrift für genehmigungsbedürftige Anlagen und enthält u.a. Vorsorgeanforderungen gegen schädliche Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen und ist im Genehmigungsverfahren bei Neuanlagen und bei wesentlichen Änderungen sowie bei der Sanierung bestehender Anlagen anzuwenden.

Bereits 2014 begannen die Arbeiten an der Novellierung der TA Luft. Auf der Grundlage eines Referentenentwurfs vom September 2016 fand im Dezember 2016 eine Anhörung der beteiligten Kreise statt. Auch aufgrund der Hinweise der Verbände und Länder während dieser Anhörung wurde ein nicht öffentlicher, neuer Entwurf mit Datum April 2017 erarbeitet, der Grundlage für die weitere Ressortabstimmung sein sollte.

Aufgrund von Verzögerungen sowie der anstehenden Bundestagswahl wurden die Ressortgespräche aber nicht abgeschlossen. Im Koalitionsvertrag der neuen Bundesregierung wurde festgelegt: „Luftreinhaltung: Wir werden die Novelle der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) zügig verabschieden und damit an den Stand der Technik anpassen“.

Die Arbeiten an der Fertigstellung der TA Luft laufen weiter und sollen auf Grundlage der Koalitionsvereinbarung möglichst zeitnah abgeschlossen werden.

In dem Beitrag werden die wesentlichen Gründe für die laufende Novelle genannt und der konkrete Änderungsbedarf beispielhaft beschrieben.

Was ist die TA Luft?

Die TA Luft ist die zentrale Immissionsschutz-Vorschrift für genehmigungsbedürftige Anlagen. Sie ist eine normkonkretisierende Verwaltungsvorschrift und als solche für Behörden

unmittelbar bindend. Sie enthält u.a. Vorsorgeanforderungen gegen schädliche Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen und ist im Genehmigungsverfahren bei Neuanlagen und bei wesentlichen Änderungen sowie bei der Sanierung bestehender Anlagen anzuwenden. Von diesen Anforderungen sind in Deutschland mehr als 50.000 genehmigungsbedürftige Anlagen betroffen. Für diese gelten bundeseinheitliche, verbindliche Luft-Emissionswerte. Vergleichbare Anlagen werden dadurch gleich behandelt. Die TA Luft erleichtert den Behörden die Genehmigungspraxis und sorgt für die Wirtschaft für Rechts- und Planungssicherheit. Im Detail ist sie dennoch flexibel, z.B. durch altanlagenspezifische Regelungen, Dynamisierungsklauseln, Minimierungsgebote und Zielwerte, was gegenüber einer Rechtsverordnung wichtige und notwendige Spielräume ermöglicht.

Warum ist eine TA Luft Novelle notwendig und welcher konkrete Änderungsbedarf zeichnet sich ab?

Die TA Luft wurde letztmalig 2002 novelliert. Die Novelle der TA Luft 2002 wird v.a. zur Umsetzung von BVT-Schlussfolgerungen aufgrund der Industrieemissionsrichtlinie [2] und anderer Europäischer Vorschriften, wie der EU Verordnung über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen (CLP-VO) [3] und der EU Richtlinien zur Begrenzung der nationalen Emissionshöchstmengen und Reduktion der nationalen Emissionen bestimmter Luftschadstoffe (NEC und NERC-Richtlinien) [4] notwendig.

Grundsätzlich wird die gesamte TA Luft 2002 (239 Seiten) überprüft. Dabei werden Aktualisierungen, Korrekturen, Ergänzungen und Konkretisierungen durchgeführt. So sind z.B. alle befristeten Altanlagenregelungen abgelaufen und die meisten in Anhang 6 der TA Luft aufgeführten Richtlinien und Normen des VDI/DIN wurden seit 2002 überarbeitet.

Besonderes Augenmerk bei der Überarbeitung wird neben den Anforderungen zur Vorsorge gegen schädliche Umwelteinwirkungen in Nummer 5 (Emissionsteil) auf die Anforderungen zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen in Nummer 4 (Immissionsteil) gelegt werden. So wird auch eine Harmonisierung mit anderen Rechtsbereichen, z.B. § 34 BNatSchG, sowie mit systematischen und inhaltlichen Änderungen der neuen 4. BImSchV [5] angestrebt.

Die zwingende Überprüfung der TA Luft in Hinblick auf die seit 2002 bekannt gemachten BVT Merkblätter durch den TA Luft Ausschuss (TALA) (siehe auch Nummer 5.1.1 der TA Luft) hat gezeigt, dass sich in einigen Fällen der Stand der Technik fortentwickelt hat. Für 11 BVT Merkblätter und deren Schlussfolgerungen, wurde die Bindungswirkung der TA Luft

aufgehoben und es wurden Vollzugsempfehlungen beschlossen, die bei der Überarbeitung der TA Luft integriert werden [6].

Seit Beginn 2015 werden BVT-Schlussfolgerungen durch sektorale Verwaltungsvorschriften umgesetzt. Solche Verwaltungsvorschriften wurden bislang zur Umsetzung der BVT-Durchführungsbeschlüsse für die Chlor-Alkali-Industrie [7] und für Raffinerien von Mineralöl und Gas [8] erarbeitet und bekannt gegeben. Ziel ist es, diese sektoralen VwV in die Novelle der TA Luft zu übernehmen. Die Umsetzung anderer BVT-Durchführungsbeschlüsse, wie z.B. der Holzwerkstoffindustrie und der Nicht-Eisenmetallindustrie erfolgt unmittelbar im Rahmen der laufenden Novelle der TA Luft. Zukünftige BVT-Schlussfolgerungen die nach Fertigstellung der TA Luft 2018 von der EU veröffentlicht werden, sollen mit einem neu in Nummer 5.1.1 Absatz 5 verankerten Verfahren zur Erarbeitung sektoraler Verwaltungsvorschriften umgesetzt werden.

Notwendig wurde die Novelle der TA Luft u.a. auch, weil Neueinstufungen und Reklassierungen bestimmter, teilweise krebserzeugender Stoffe und neue Beschlüsse zuständiger Gremien wie der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft für Immissionsschutz (LAI) und der Umweltministerkonferenz vorliegen. Zu nennen wäre hier z.B. die von der LAI beschlossene Vollzugsempfehlung Formaldehyd vom 9.12.2015 [9]. Diese enthält einen allgemeinen Emissionswert für Formaldehyd von 5 mg/m³ oder 12,5 g/h und für 20 Anlagenarten davon abweichende, individuelle Regelungen, z.B. für Motoren in Abhängigkeit vom eingesetzten Gas, Anlagen zum Oberflächenbehandeln mit Kunstharzen oder Spänetrockner zur Holzspanplattenherstellung.

Eine weitere Vollzugsempfehlung der LAI für alveolengängigen (PM 4), kristallinen Quarzfeinstaub wurde bereits 2007 beschlossen und wird in der neuen TA Luft umgesetzt. Umfangreiche Bund-Ländermessprogramme [10], [11] haben gezeigt, dass in der Regel eine anspruchsvolle Gesamtstaubbegrenzung geeignet ist, einen allgemeinen Emissionswert von 0,5 mg/m³ (Nummer 5.2.7.1.1 Karzinogene Stoffe, Kl. II) für kristallinen Quarzfeinstaub in allen relevanten Anlagenarten einzuhalten. Eine Ausnahme stellen Anlagenarten dar, in denen hochquarzhaltige Rohmaterialien verarbeitet werden; hier wurde aus Verhältnismäßigkeitserwägungen ein Emissionswert von 1 mg/m³ für Anlagen der Nummern 2.1 und 2.2 (Steinbrüche und Anlagen zum Brechen, Trocknen, Mahlen und Klassieren von natürlichem und künstlichem Gestein) für kristallinen Quarzfeinstaub festgelegt.

Darüber hinaus wurden in Nummer 5.2.7.1.1 Karzinogene Stoffe vorhandene Einstufungen überprüft und weitere umwelt- und emissionsrelevante Stoffe ergänzt. In einem Forschungsvorhaben des Umweltbundesamtes [12] wurde für 35 emissionsrelevante Stoffe nach einer

Standardmethode deren krebserzeugende Wirkstärke bei einer theoretischen Exposition gegenüber $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ abgeleitet. 20 dieser Stoffe sind bestehende Klassierungen in der TA Luft von 2002, vier Stoffe sind von der LAI bewertete Stoffe und 11 Stoffe oder Stoffgruppen wurden zusätzlich neu bewertet. Entsprechend den Ergebnissen wurden sie dann, bis auf Formaldehyd und Quarzfeinstaub, einer von drei Wirkungsklassen (WK) mit maximal zulässigen Emissionswerten zugeordnet.

Weitere Änderungen wurden in folgenden Nummern bzw. Abschnitten vorgeschlagen:

- Konkretisierung des Gewollten in Nummer 2 Begriffsbestimmungen, Nummer 5.1 Vorsorge/Allgemeines bei Begriffsbestimmungen und Nummer 5.3 Messung und Überwachung der Emissionen
- Umsetzung allgemeiner BVT-Schlussfolgerungen in Nummer 3.6 (Prüfung der Betriebsorganisation des Anlagenbetreibers in Hinblick auf Erfüllung von Betreiberpflichten)
- Nummer 4 Anforderungen zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen, Gefahren und erheblichen Nachteilen (Ausbreitungsrechnung, BNatSchG (mit Regelungen im neuen Anhang 8 für Gebiete mit Stickstoffeinträgen durch Deposition, etc.) und Einarbeitung der Geruchsimmissions-Richtlinie (GIRL in Nummer 4.3.2)
- Änderung bei Depositionswerten (Tab. 5 Nummer 4.4.3) und Bagatellschwellen (Tab. 7 Nummer 4.6.1.1)
- Nummer 5.2.7.1.2 Keimzellmutagene Stoffe und Nummer 5.2.7.1.3 Reproduktionstoxische Stoffe: Festlegung von Emissionswerten (LAI Ausschuss Luft-Wirkungsfragen-Verkehr (LWV))
- Anpassungen in Nummern 5.2.2, 5.2.5 und 5.2.7.1 aufgrund Anhang VI der CLP VO [4]: R-Sätze wurden zu H-Sätzen und neue Begriffe wurden eingeführt
- Berücksichtigung von Bioaerosolen (Nummer 5.2.9)
- Anforderungen zur Energieeinsparung und Einsparung von Einsatzstoffen in Nummer 5.2.11
- Änderung der Nummer 5.5 Ableitung von Abgasen: Ersatz des Nomogramms durch einen Algorithmus (Java Programm zur Schornsteinhöhenberechnung/Berücksichtigung des LAI Merkblattes Schornsteinhöhenberechnung vom November 2012 und notwendige Korrekturen und Ergänzungen)
- Anhang 6: VDI Richtlinien und Normen zur Messtechnik ist komplett überarbeitet und vom AISV beschlossen worden.

Es erfolgt eine Überarbeitung der TA Luft innerhalb der bestehenden Struktur und Systematik durch punktuelle Anpassungen. Nach dem Durchlaufen des Verfahrens zum Erlass von Verwaltungsvorschriften nach §§ 48 und 51 BImSchG [13] wird dann eine novellierte TA Luft verabschiedet und veröffentlicht.

Hinsichtlich des Vorsorgeteils sind insbesondere die Anforderungen in Nummern 5 und 6.2 der TA Luft zu überprüfen und dem fortgeschrittenen Stand der Technik anzupassen. Dabei folgt die aktuelle Überarbeitung den gleichen Grundsätzen, wie auch bei der Novellierung der TA Luft 2002:

- Grundsatz der integrierten Vermeidung und Verminderung von Umweltverschmutzungen; dabei ist ein hohes Schutzniveau für die Umwelt insgesamt zu erreichen. Integrative, medien- und schutzzielübergreifende Aspekte sollen stärker berücksichtigt werden
- Vorrang der Vermeidung von Emissionen vor der Verminderung (Frachten)
- Vorsorge entsprechend dem Gefährdungspotential der Stoffe. Mit dem Grundsatz der risikodifferenzierten Vorsorge wird der Verhältnismäßigkeitsgrundsatz in besonderer Weise berücksichtigt
- Die Vorsorgeanforderungen zielen auf einen einheitlichen und gleichmäßigen Vollzug (Gleichbehandlungsgrundsatz), auch was die Überwachung angeht
- Festlegung von Einzelregelungen für bestimmte Anlagenarten zur Berücksichtigung von anlagenspezifischen Besonderheiten und Altanlagenregelungen, ggf. mit Übergangsfristen, dort wo notwendig.

Es können schwächere Anforderungen festgelegt werden, um Verhältnismäßigkeitsaspekte besonders zu berücksichtigen. Grundsätzlich gilt allerdings gegenüber der TA Luft 2002 ein Verschlechterungsverbot.

Zusammenfassung, weiteres Vorgehen und Zeitplan

Die Novelle der TA Luft 2002 wird v.a. zur Umsetzung von BVT-Schlussfolgerungen und der Anpassung an aktuelle Regelwerke, z.B. der CLP-VO notwendig. Außerdem wird die TA Luft als ein Instrument zur Erreichung der Ziele der NEC bzw. NERC-RL angesehen. Darüber hinaus werden im aktuellen Entwurf neben notwendigen Aktualisierungen, Korrekturen und Ergänzungen die geänderte 4. BImSchV sowie Vollzugsempfehlungen der Länder berücksichtigt und teilweise eine Harmonisierung mit § 34 des BNatSchG durchgeführt.

Die bestehende Struktur und Systematik der TA Luft bleibt bestehen; die Überarbeitung folgt den gleichen Grundsätzen, wie auch bei der Novellierung der TA Luft 2002.

Für die Überprüfung und ggf. Festlegung neuer emissionsbegrenzender Anforderungen entsprechend dem Stand der Technik wurden verschiedene Datenquellen geprüft. Dazu zählen neben den BVT Merkblättern und Schlussfolgerungen neuere Genehmigungsbescheide, Messberichte der Länder, der Betreiber und der Hersteller von Anlagen, Investitions-

Forschungsprojekte, Beschlüsse der LAI und UMK, sonstige europäische und internationalen Regelungen, VDI-Richtlinien sowie Verbände- und Expertengespräche.

Das Verfahren der Überprüfung und Festlegung neuer emissionsbegrenzender Anforderungen ist von zwei Grundsätzen bestimmt: Transparenz und Nachvollziehbarkeit. Aus diesem Grund wurden seit Juni 2015 ca. 100 Gespräche mit Vertreterinnen und Vertretern aus Industrie, Verbänden, NGO's und Ländern geführt. Die Beratungsergebnisse wurden in einen Referentenentwurf von September 2016 eingearbeitet. Er war die Grundlage für die Dezember 2016 durchgeführte Anhörung beteiligter Kreise nach § 51 BImSchG.

Aufgrund der Hinweise sowohl der Verbände wie auch der Länder wurde ein neuer Entwurf vom April 2017 erarbeitet. Dieser sollte Grundlage für geplante Ressortabstimmungen sein.

Aufgrund von Verzögerungen sowie der anstehenden Bundestagswahl wurden die Ressortgespräche aber nicht abgeschlossen. Im Koalitionsvertrag der neuen Bundesregierung wurde festgelegt: „Luftreinhaltung: Wir werden die Novelle der TA Luft zügig verabschieden und damit an den Stand der Technik anpassen“.

Die Arbeiten an der Fertigstellung der TA Luft laufen derzeit weiter und sollen auf Grundlage der Koalitionsvereinbarung möglichst zeitnah abgeschlossen werden. Dazu wird ein geringfügig geänderter Referentenentwurf vom BMU vorgelegt werden, so dass die Ressortgespräche beginnen können.

- [1] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24.7.2002, GMBI. 2002, H.25 – 29, S. 511 – 605 vom 30.7.2002
- [2] RICHTLINIE 2010/75/EU DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 24. November 2010 über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung), Amtsblatt der Europäischen Union L 334/1
- [3] Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen vom 16. Dezember 2008 (zuletzt geändert durch EU 605/2014); Amtsblatt der Europäischen Union L353/1

- [4] Richtlinie über nationale Emissionshöchstmengen für bestimmte Luftschadstoffe 2001/81/EG (National Emission Ceilings Directive) und die neue europäische NEC-Richtlinie, die „Richtlinie (EU) 2016/2284 vom 14. Dezember 2016 über die Reduktion der nationalen Emissionen bestimmter Luftschadstoffe, zur Änderung der Richtlinie 2003/35/EG und zur Aufhebung der Richtlinie 2001/81/EG“; Amtsblatt der Europäischen Union L344/1
- [5] Vierte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen – 4. BImSchV) in der Fassung der Bekanntmachung vom 2. Mai 2013 (BGBl. I S. 973, 3756)
- [6] Vollzugsempfehlungen zur Umsetzung von BVT-Schlussfolgerungen:
<http://www.lai-immissionsschutz.de/servlet/is/26513/>
- [7] Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Umsetzung des Durchführungsbeschlusses der Kommission vom 9. Dezember 2013 über Schlussfolgerungen zu den besten verfügbaren Techniken gemäß der Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlamentes und des Rates über Industrieemissionen in Bezug auf die Chloralkaliindustrie (2013/732/EU) (CAK-VwV):
http://www.verwaltungsvorschriften-im-internet.de/bsvwvbund_01122014_IGI25013931.htm
- [8] Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Umsetzung des Durchführungsbeschlusses der Kommission vom 9. Oktober 2014 über Schlussfolgerungen zu den besten verfügbaren Techniken gemäß der Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlamentes und des Rates über Industrieemissionen in Bezug auf das Raffinieren von Mineralöl und Gas (2014/738/EU) (REF-VwV):
http://www.verwaltungsvorschriften-im-internet.de/bsvwvbund_19122017_IGI25012151SB.htm
- [9] LAI Vollzugsempfehlung Formaldehyd:
<http://www.lai-immissionsschutz.de/servlet/is/20172/>
- [10] Ehrlich, C., Noll, G., Wusterhausen, E., Kalkoff, W.-D., Remus, R.: Quarzfeinstaubemissionen aus Industrieanlagen in Deutschland - Messprogramm des Bundes und der Länder, Immissionsschutz 15(2010)2 S. 64 – 71

- [11] Ehrlich, C., Noll, G., Kalkoff, W.-D., Wusterhausen, E., Lehmann, C.: Quarzfeinstaubemissionen in der Staubfraktion PM₄ aus Anlagen zur Aufbereitung von Quarzsand und quarzhaltigem Gestein - Messprogramm des Bundes und der Länder, Immissionsschutz 20(2015)1 S. 22 – 28
- [12] Bewertungen für die TA Luft Nr. 5.2.7.1.1. Krebserzeugende Stoffe (Umweltbundesamt, Texte 88/2015) Dr. Martin Hassauer, Dr. Fritz Kalberlah, Dr. Jens-Uwe Voß:
<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/bewertungen-fuer-die-ta-luft-nr-52711>
- [13] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz -BImSchG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Mai 2013 (BGBl. I S. 1274), das durch Artikel 1 des Gesetzes vom 2. Juli 2013 (BGBl. I S. 1943) geändert worden ist.

Der Sevilla-Prozess und die Erarbeitung von BVT-Merkblättern – Sachstand und aktuelle Entwicklungen

Dipl.-Kristallograph **Katja Kraus**, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau

Kurzfassung

Die Industrieemissions-Richtlinie (IE-RL) 2010/75/EU regelt die Genehmigung, den Betrieb und die Stilllegung aller europäischen besonders umweltrelevanten Industrieanlagen. Dazu gehören auch fast 10.000 deutsche Anlagen. Die IE-RL orientiert sich am Leitbild der „Nachhaltigen Produktion“, dessen Ziel es ist, ein hohes Umweltschutzniveau für die Umwelt insgesamt zu erreichen.

Im Rahmen der IE-RL werden mittels eines Informationsaustausches für alle relevanten Sektoren Merkblätter über Beste Verfügbare Techniken (BVT) mit Schlussfolgerungen erarbeitet, die rechtlich verbindlich in nationales Recht der Mitgliedsstaaten umzusetzen sind. Diese BVT-Schlussfolgerungen dienen als Referenzdokument für die Festlegung der Genehmigungsaufgaben in der EU. Damit werden gleiche Bedingungen für die Setzung von Umweltstandards in Europa erreicht und Wettbewerbsverzerrungen und Ökodumping verhindert. Am aufwendigen Prozess der Erarbeitung der Merkblätter sind Mitgliedsstaaten, Industrie, Wissenschaft und Umwelt-NGOs beteiligt.

Überblicksartig werden der Prozess der Erarbeitung der BVT-Merkblätter, die Rollen der Beteiligten und der Stand der Erarbeitung einzelner Merkblätter erörtert.

Einleitung

Die EG-Richtlinie 2008/1/EG über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie) wurde 2010 novelliert und mit 6 Sektor-Richtlinien zusammengefasst; sie heißt seitdem: Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 24. Dezember 2010 über Industrieemissionen. Der Anhang I dieser Richtlinie bestimmt diejenigen besonders umweltrelevanten Industrieanlagenarten, auf die die Vorschriften des Kapitel II der Richtlinie Anwendung finden. Die Richtlinie erfasst ca. 52.000 Anlagen in der gesamten EU, davon ca. 9.700 Anlagen in Deutschland (Stand: 2014).

Die IE-RL orientiert sich am Leitbild der „Nachhaltigen Produktion“. Ziel ist es, ein hohes Schutzniveau für die Umwelt insgesamt zu erreichen.

Die Richtlinie über Industrieemissionen ist das zentrale europäische Regelwerk für die Genehmigung, den Betrieb und die Stilllegung von umweltrelevanten Industrieanlagen. Artikel 13 der IE-RL verpflichtet die Europäische Kommission, einen Informationsaustausch über die Erstellung, Überprüfung, und erforderlichenfalls Aktualisierung der BVT-Merkblätter zu organisieren. Man nennt den Informationsaustausch Sevilla-Prozess, weil das europäische IVU-Büro, das den Austausch organisiert, seinen Sitz in Sevilla hat. Das IVU-Büro wurde 1997 als Fachgebiet des Institute for Prospective Technological Studies (IPTS) gegründet und gehört formal zum Direktorat B: Growth and Innovation der gemeinsamen Forschungsstellen der EU-Kommission.

Da umgangssprachlich immer häufiger die englischen Begriffe des Sevilla-Prozesses Verwendung finden, zeigt Tabelle 1 ein Miniglossar.

Tabelle 1: Begriffe zum Sevilla-Prozess

Deutsch		Englisch	
BVT	Beste verfügbare Technik	BAT	Best Available Technique
BVT-Merkblatt	Merkblatt über die besten verfügbaren Techniken	BREF	Best Available Techniques Reference Document
IE-RL	Richtlinie über Industrieemissionen	IED	Industrial Emission Directive
IVU	Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung	IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control
BVT AEW	Mit besten verfügbaren Techniken assoziierte Emissionswerte	BAT AEL	Best Available Techniques Associated Emission Levels
BVT AULW (ungebräuchlich)	Mit besten verfügbaren Techniken assoziierte Umweltleistungswerte (z.B. bezüglich Energieeffizienz)	BAT AEPL	Best Available Techniques Associated Environmental Performance Level

Neue Umweltstandards für Industrieanlagen in Europa

Die BVT-Merkblätter und ihre Schlussfolgerungen für die Industriesektoren werden in einem Informationsaustausch erarbeitet. Er findet zwischen den EU Mitgliedsstaaten, den betreffenden Industriezweigen (Verbände), den Nichtregierungsorganisationen, die sich für den Umweltschutz einsetzen, und der Europäischen Kommission statt.

Zwar fand der Sevilla-Prozess auch schon unter der Vorgängerrichtlinie („IVU-RL“) statt. Doch unter der IE-RL sind nun die Ergebnisse des Informationsaustausches verbindlicher geworden. Die BVT-Schlussfolgerungen werden nun in einem Komitologieverfahren mit qualifizierter Mehrheit angenommen und als Durchführungsbeschlüsse der EU-Kommission im Amtsblatt der EU veröffentlicht. Die gesamten BVT-Merkblätter inklusive BVT-Schlussfolgerungen sowie Entwürfe findet man auf der Webseite des europäischen IVU-Büros (<http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/>). Der oft auch kurz „BREF-Guidance“ genannte Durchführungsbeschluss 2012/119/EU vom 10.2.2012 beschreibt die Geschäftsordnung des Informationsaustausches über BVT bzw. die Erarbeitung von BVT-Schlussfolgerungen. Er gibt die Leitlinien für die Datenerhebung und Ausarbeitung der BVT-Merkblätter vor.

Was hat es nun mit den „neuen Emissionsstandards“ auf sich?

In den BVT-Schlussfolgerungen sind verschiedene Arten von Anforderungen enthalten, die unterschiedliche Rechtsfolgen nach sich ziehen:

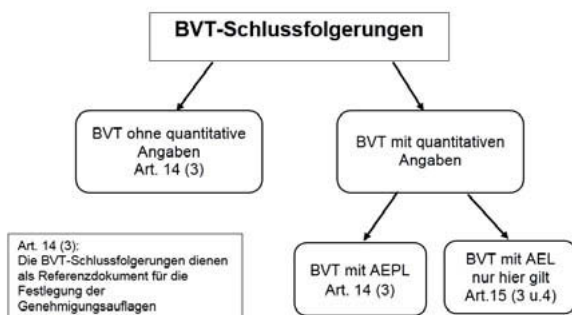


Bild 1: Kategorien von BVT-Schlussfolgerungen inkl. einschlägiger Artikel der IE-RL

BVT ohne quantitative Angaben zu den erreichbaren Umweltleistungen der jeweiligen Anlagen betreffen insbesondere bauliche und betriebliche Anforderungen, wie z.B. Management-, Mess-, Überwachungsregeln und Konzepte zur Emissionsvermeidung oder -minderung (Anlagen, Techniken) ohne quantitative Anforderungen wie konkrete einzuhaltende Emissionswerte.

BVT mit quantitativen Angaben zu den erreichbaren Umweltleistungen kann man in zwei Arten unterteilen: Da sind zum einen die mit BVT assoziierten Emissionswerte (BAT AEL), wie z.B. Emissionswerte für Luft oder Wasser, die mit den genannten BVT erreicht werden. Sie können auf unterschiedliche physikalische Bezugsgrößen (z.B. kg/t Produkt oder Konzentrationswerte in mg/m³) und unterschiedliche Messzeiträume (Kurzzeitwerte oder Jahresmittelwerte) bezogen sein. Häufig sind sie nach Anlagenalter (Neu- oder Altanlage) differenziert. Zum anderen gibt es mit BVT assoziierte Umweltleistungswerte (BAT AEPL). Dabei handelt es sich z.B. um Anforderungen an die Energieeffizienz, Materialeffizienz, den spezifischen Wasserverbrauch, oder Abfälle/ Produktionsrückstände.

Ein Beispiel: Die „mit bester verfügbarer Technik assoziierten Emissionswerte“ (engl. Abkürzung „BAT AEL“) geben die Bandbreite der mit „bester verfügbarer Technik“ tatsächlich erreichten Emissionswerte (Messwerte) für den jeweiligen Prozess unter normalen Betriebsbedingungen im jeweiligen Sektor an und setzen damit Emissionsstandards auf europäischer Ebene. BVT-Schlussfolgerungen mit BAT AEL sind gemäß Artikel 15 (3) der IE-RL in den Mitgliedsstaaten so umzusetzen, dass die tatsächlichen Emissionswerte der Anlagen diese Anforderungen einhalten. Dies muss nach Ablauf der vorgesehenen Zeit für die Umsetzung dieser Anforderungen (4 Jahre) im Rahmen der Berichtspflichten der Mitgliedsstaaten an die EU-Kommission nachgewiesen werden. In Deutschland bedeutet dies, dass die Anforderungen im untergesetzlichen Regelwerk anzupassen sind und Grenzwerte so gesetzt werden, dass bei normalen Betriebsbedingungen „sichergestellt“ wird, dass die Anlagen im Regelfall die Anforderungen aus den BVT-Schlussfolgerungen mit BAT AEL einhalten. Somit wird in Sevilla und Brüssel de facto ein Teil des deutschen Anlagengenehmigungsrechtes bestimmt. Nur in ganz speziellen Sonderfällen, d.h. aufgrund technischer Merkmale der Anlage, kann vom Betreiber einer Anlage u.U. eine Ausnahme gemäß Artikel 15 (4) beantragt werden. Mit der Gewährung von Ausnahmen sind aber auch erhöhte Dokumentations-, Begründungs-, Veröffentlichungs- und Berichtspflichten gegenüber der Öffentlichkeit und der EU-Kommission verbunden.

Ziel der KOM ist es, Umwelt- und Technikstandards europaweit zu harmonisieren. Das BVT-Konzept ist weit gefasst und betrifft Aspekte, die vom Bau, über den Betrieb, die Instandhaltung, das Management, bis zur Stilllegung von Anlagen gehen. BVT deckt insofern eine Bandbreite von Themen ab, was die Bearbeitung und Koordination der Zuarbeit nicht gerade erleichtert.

Das Antizipieren des deutschen Standes der Technik durch die europäischen BVT und Emissionsstandards bedeutet, dass es im Regelfall im Interesse der Betroffenen, also Betreiber, Anlagenbauer, Verbände und Behörden, die mit IE-Anlagen zu tun haben, liegt, sich wo

möglich am BVT-Prozess zu beteiligen. Aus unserer Sicht besteht hier nach wie vor Verbesserungspotential.

Jedes Mal, wenn die Be- bzw. Überarbeitung eines BVT-Merkblattes beendet ist, müssen die Anforderungen in Deutschland geprüft und ggf. aktualisiert und angepasst werden und im Anschluss Genehmigungen überprüft und ggf. neue Anforderungen durch die Betreiber von Anlagen eingehalten werden.

Deutschland wählte dafür seinen traditionell bewährten Weg, wonach der Stand der Technik bereits im untergesetzlichen Regelwerk durch Grenzwerte oder andere emissionsbegrenzende Anforderungen festgelegt wird (z. B. Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft), verschiedene Bundes-Immissionsschutzverordnungen, Abwasserverordnung). Die Genehmigungsbehörden bekommen damit weitreichende Hilfestellungen für die Berücksichtigung der europäischen BVT in Anlagengenehmigungen an die Hand. Gleichzeitig werden dadurch an Unternehmen deutschlandweit die gleichen Anforderungen gestellt; die Betreiber erhalten Planungs- und Rechtssicherheit hinsichtlich der Genehmigungsfähigkeit ihrer Anlagen.

Darüber hinaus haben die BVT-Merkblätter für die deutschen Genehmigungsbehörden eine wichtige Bedeutung als Hintergrundinformation, z. B. für die

- Festlegungen von Emissionsbegrenzung für „untypische“ Anlagen,
- Konkretisierung von allgemeinen, grundsätzlichen Anforderungen in Rechtsvorschriften,
- Konkretisierung von Dynamisierungsklauseln und Minimierungsgeboten in Rechtsvorschriften oder
- weitergehende Emissionsminderungsmaßnahmen bei Überschreitung von Immissionswerten.

Für die gesamte Umsetzung der BVT-Schlussfolgerungen in den Mitgliedsstaaten ab Veröffentlichung der selbigen im EU-Amtsblatt gilt eine Frist von vier Jahren. U. U. erforderliche Veränderungen an den Anlagen müssen innerhalb dieser Frist bereits erfolgt sein. Dieser Zeitdruck stellt alle Beteiligten vor große Herausforderungen.

Umso wichtiger ist es, auf den Prozess frühzeitig Einfluss zu nehmen und qualitativ hochwertige Daten in ausreichender Menge aus Deutschland für die Erarbeitung der BVT-Merkblätter zur Verfügung zu stellen, um als Ergebnis möglichst sachgerechte und in Deutschland vollziehbare BVT-Schlussfolgerungen zu erhalten.

Der Sevilla Prozess – ein Überblick

Bild 2 zeigt schematisch den Ablauf des Informationsaustausches auf europäischer Ebene und die anschließende Umsetzung der Ergebnisse in Deutschland für ein beliebiges BVT-Merkblatt. Durch die Berichtspflichten und eine regelmäßig (alle 8 Jahre) vorgesehene erneute Überarbeitung des jeweiligen BVT-Merkblattes schließt sich der Kreis. Im Laufe der Zeit ist zu erwarten, dass sich durch flächendeckendere Implementierung von BVT die Umweltstandards in Europa harmonisieren, dadurch Wettbewerbsverzerrungen abgebaut werden und sich die Umweltstandards durch technischen Fortschritt weiter verbessern.

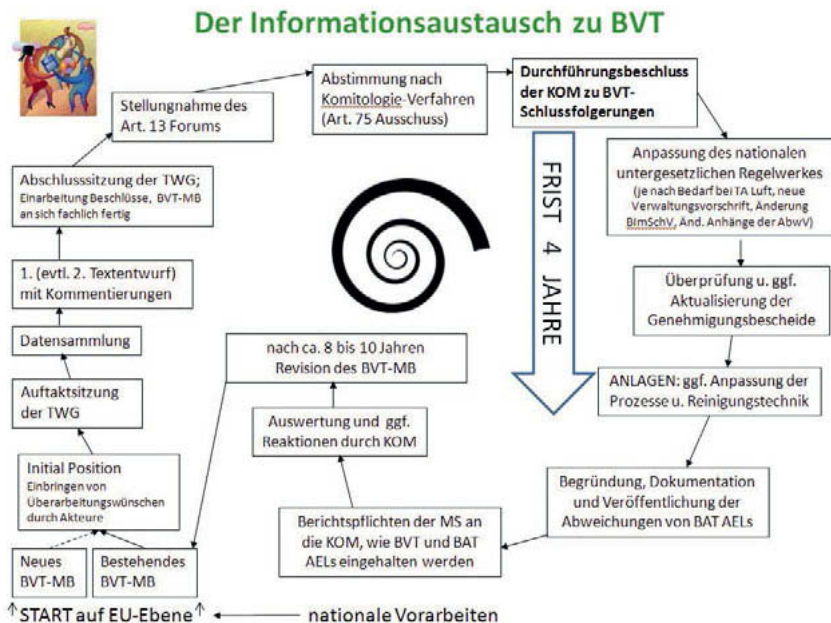


Bild 2: Der Informationsaustausch zu BVT

Der Informationsaustausch wird in Deutschland für die einzelnen BVT-Merkblätter durch nationale Expertengruppen vorbereitet und begleitet. Bild 3 zeigt die Zusammensetzung der nationalen Expertengruppe.

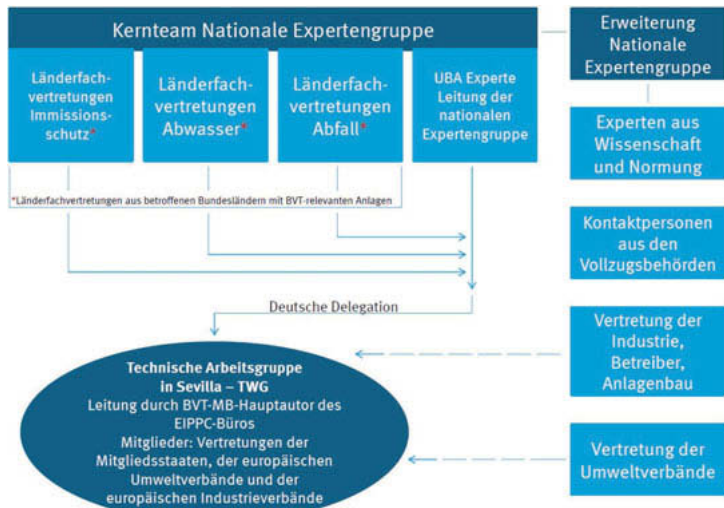


Bild 3: Die nationale Expertengruppe für ein BVT-Merkblatt

Die nationale Expertengruppe wird im Kern aus Behördenvertretern der Länder und einer Fachperson aus dem Umweltbundesamt (Leitung) gebildet. Die nationale Expertengruppe wird anlassbezogen und für bestimmte Arbeitsphasen erweitert durch Experten aus Wissenschaft und Normung, die Vertreter der Industrie (Verbände, Betreiber, Anlagenbauer), Kontaktpersonen aus den Vollzugsbehörden (Ansprechpartner für bestimmte Anlagen) und Vertreter der Umweltverbände. Bereits ein bis zwei Jahre vor dem eigentlichen Überarbeitungsbeginn eines BVT-Merkblattes in Sevilla nimmt die nationale Expertengruppe ihre Arbeit auf, um den Überarbeitungsbedarf eines anstehenden BVT-Merkblattes zu bestimmen, wichtige Fachfragen zu klären und vorhandene Emissionsdaten zu sichten. Da die „harte Währung“ des Sevilla-Prozesses Daten und Fakten sind, sind diese Vorarbeiten von entscheidender Bedeutung, um für den Informationsaustausch auf europäischer Ebene gut gerüstet zu sein. Wenn der Informationsaustausch in Sevilla offiziell eröffnet ist, nehmen die Fachperson des UBA sowie Vertreter der Länder als deutsche Delegation an den Sitzungen der technischen Arbeitsgruppe (TWG) in Sevilla teil. Die Industrie und die Umweltverbände sind dort über ihre

eigenen europäischen Verbände vertreten. Diese entsenden ebenso wie die Mitgliedsstaaten Vertreter in die TWG.

Stand der Überarbeitung der BVT-Merkblätter und weitere Planungen der EU Kommission

Bisher wurden unter der Industrieemissionsrichtlinie BVT-Schlussfolgerungen zu folgenden BVT-Merkblättern veröffentlicht: Eisen- und Stahlerzeugung (2012), Glasindustrie (2012), Lederindustrie (2013), Zement-, Kalk- und Magnesiumoxidindustrie (2013), Chloralkaliindustrie (2013), Herstellung von Zellstoff- und Papier (2014), Mineralölraffinerien (2014), Herstellung von Platten auf Holzbasis (2015), Abwasser- und Abgasbehandlung in der Chemischen Industrie (2016), Herstellung von Nichteisenmetallen (2016), Intensivtierhaltung von Schweinen und Geflügel (2017), Großfeuerungsanlagen (2017) und Herstellung organischer Grundchemikalien (2017).

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht, welche BVT-Merkblätter sich derzeit im Revisionsprozess befinden und wie weit die Überarbeitung fortgeschritten ist.

Tabelle 2: Derzeit in Bearbeitung befindliche BVT Merkblätter (Stand Mai 2018)

BVT-Sektor	Abkürzung	Stand der Revision	Datum
Abfallbehandlungsanlagen	WT	Komitologieauzsschuss	04/2018
Abfallverbrennungsanlagen	WI	Final Meeting der TWG	04/2018
Nahrungsmittelindustrie	FDM	Final Meeting der TWG	05/2018
Oberflächenbehandlung mit org. Lösemitteln	STS	Kommentierung 1. Entwurf	12/2017
Stahlverarbeitung	FMP	Kick-off Meeting und Datensammlung	11/2016
Abgasbehandlung/- management in der chemischen Industrie	WGC	Expertenmeeting zur Feststellung des Scopes, Erstellung der Fragebögen	03/2018
Textilindustrie	TXT	Kick-Off meeting der TWG	06/2018

Beim BVT-Merkblatt zur Abgasbehandlung/-management in der Chemischen Industrie handelt es sich um ein neues BVT-Merkblatt, für das es bisher kein Vorläuferdokument gibt. Es wurde beschlossen, dieses Merkblatt zu entwickeln, da ein existierendes Merkblatt zum Management in der Chemischen Industrie (Englisches Kürzel: CWW BREF) sich fast ausschließlich auf wasserseitige Emissionen bezieht.

Außerdem liegt ein Entwurf eines sog. „JRC Reference Report on Monitoring of emissions from IED installations“ vor (6/2017). Dieser Bericht der Gemeinsamen Forschungsstelle (engl. Kürzel: JRC) ist kein BVT-Merkblatt, enthält aber Grundlagen zum Monitoring für alle BVT-Merkblätter.

Die nächste Tabelle stellt die vorläufige Planung der Europäischen Kommission zur Überarbeitung weiterer BVT-Merkblätter für den Zeitraum ab 2018 aufgrund des zuletzt im Dezember 2017 beratenen EU-Arbeitsprogramms zu BVT dar.

Tabelle 3: Weitere Planung der KOM zur Überarbeitung der BVT-MB (Stand Mai 2018)

BVT- Sektor	Datum der geplanten Revision
Tierschlachthanlagen und Verarbeitung von tierischen Nebenprodukten	2018
Gießereien	2018
Keramikindustrie	2019
Oberflächenbehandlung von Metallen und Plastik	2019

Die Beteiligung der Öffentlichkeit am Sevilla-Prozess und bei der Umsetzung

Die IE-Richtlinie sieht weitgehende Informations- und Beteiligungsrechte der Öffentlichkeit vor, damit Interessierte den Betrieb einer Industrieanlage verstehen und mögliche Umweltauswirkungen einschätzen können. Mit diesem Wissen könne sie versuchen, auf die Umweltqualität ihrer unmittelbaren Nachbarschaft Einfluss zu nehmen.

Genehmigungsverfahren von IED-Anlagen erfordern die Beteiligung der Öffentlichkeit – in Deutschland, eine schon lange geübte Praxis. Zunächst wird das Vorhaben zu einer industriellen Aktivität öffentlich bekannt gemacht und die Antragsunterlagen werden öffentlich ausgelegt. Gegen das Vorhaben können Einwände erhoben werden, die in einem anschließenden Erörterungstermin nach Möglichkeit ausgeräumt werden sollen.

Durch die Vorgaben der IE-RL sind die behördlichen Entscheidungen über Genehmigung und auch Inspektionsberichte im Internet der Öffentlichkeit zugänglich zu machen.

Diese Möglichkeiten der Kontrolle der Umsetzung von europäischem Recht in den Mitgliedsstaaten durch die Öffentlichkeit sind ein wesentliches Instrument der EU, um EU-Rechtskonformität zu erreichen.

Bereits die IVU-Richtlinie hatte ein EU-weites, aber deutlich weniger detailliertes und weniger auf die konkrete Anlagenleistung bezogenes Verzeichnis eingeführt, in dem standort-

bezogene Informationen über den Schadstoffausstoß großer Industrieanlagen in die Umwelt enthalten sind. Das Pollutant Release and Transfer Register (PRTR) enthält Angaben zu Anlagenarten, Schadstoffemissionen und bietet auch Informationen zu diffusen Schadstoffemissionen (für weitere Informationen siehe im Internet <http://prtr.ec.europa.eu/> und für Deutschland <http://www.thru.de/>).

Fazit und Ausblick

Um im Sevilla-Prozess sachgerechte Ergebnisse und in Deutschland vollziehbare BVT-Schlussfolgerungen erreichen zu können, ist eine breite Beteiligung der nationalen Akteure und ein sachlich fundierter Austausch in vielen Phasen des BVT-Prozesses nötig. Dies gilt sowohl bei den nationalen Vorarbeiten, als auch während der Phasen der europaweiten Datensammlung und Kommentierung. Die Beteiligung am Sevilla-Prozess ist freiwillig, die Ergebnisse sind es nicht: Sie sind vielmehr für Mitgliedsstaaten, Behörden und Betreiber von Anlagen verbindlich. Nicht sachgerechte BVT-Schlussfolgerungen ziehen für die nationale Umsetzung und die betroffenen Akteure u.U. erhebliche Schwierigkeiten und zusätzlichen bürokratischen Aufwand nach sich, für deren „Heilung“, wenn ein BVT-Merkblatt einmal verabschiedet ist, es wenig Ermessensspielraum gibt (Heilung nicht vor der nächsten BREF-Revision). Wenn es jedoch gelingt, einen einheitlicheren, sachgerechten und ambitionierten BVT-Standard für die gesamte EU zu definieren und umzusetzen, wird dadurch die Wettbewerbsfähigkeit gefördert und ein Öko-Dumping einzelner Staaten verringert. Fazit: Der Sevilla-Prozess geht Behörden, Verbände, Betreiber, Anlagenbauer sehr viel an. Beteiligen Sie sich!

Wenden Sie sich z.B. an die nationale Koordinierungsstelle zur IE-RL im Umweltbundesamt (katja.kraus@uba.de, michael.suhr@uba.de) oder an Ihren Verband. Wir leiten Sie gerne an die für das jeweilige BVT-Merkblatt zuständigen Fachpersonen im Umweltbundesamt weiter.

Adsorption von elementarem Quecksilber aus diskontinuierlichen Abluftströmen im Festbett

M. Sc. **J. Ambrosy**, Dr.-Ing. **C. Pasel**, Dr.-Ing. **M. Luckas**,
Prof. Dr.-Ing. **D. Bathen**,
Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik, Universität Duisburg-Essen;
Dr.-Ing. **M. Bittig**,
Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA), Duisburg

Kurzfassung

Ein Beitrag zur Verminderung der Quecksilberexposition der Umwelt ist die Aufbereitung von diskontinuierlichen Abluftströmen von kleinen und mittleren Emittenten. Die Adsorption von elementarem Quecksilber in einem N₂-Trägergasstrom wird an kommerziellen unbehandelten und imprägnierten Aktivkohlen untersucht. Dazu werden dabei Einzel- und kumulative Durchbruchskurven in einem Festbettadsorber gemessen, um ein besseres Verständnis der Adsorptionsmechanismen zu gewinnen. Die Prozessdynamik wird mit Simulationsrechnungen untersucht, bei denen der Einfluss instationärer Eingangsbedingungen im Vordergrund steht. Unter Verwendung der experimentellen Datenbasis soll ein Mehrschicht-Adsorber mit Hilfe von computergestützten Simulationen ausgelegt werden.

Adsorption von elementarem Quecksilber

Große Emittenten von Quecksilber, wie Kohlekraftwerke, Zementwerke und Müllverbrennungsanlagen unterliegen gesetzlichen Grenzwerten, die in naher Zukunft weiter reduziert werden sollen. Die ein- oder mehrstufige Abscheidung von Quecksilber aus dem Abgas und eine Überwachung der Emissionen sind Stand der Technik. Kleine und mittlere Unternehmen hingegen produzieren vielfach diskontinuierliche Abluftströme mit stark wechselnden Quecksilberkonzentrationen, deren effiziente Aufbereitung bisher nicht gewährleistet ist. Für die Abscheidung von Quecksilber aus Abgasen eignet sich neben den großtechnisch etablierten Verfahren (absorptive Gaswäsche, Flugstromadsorption) die Festbettadsorption mit Aktivkohlen, die prinzipiell auch im diskontinuierlichen Betrieb eingesetzt werden kann. Ziel eines Gemeinschaftsprojektes des Lehrstuhls für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen und des Instituts für Energie- und Umwelttechnik (IUTA) e.V. ist daher die Entwicklung einer Abluftreinigung zur adsorptiven Entfernung von elementarem Quecksilber aus diskontinuierlichen Abluftströmen.

Für die Auslegung und Optimierung solcher Prozesse ist eine genaue Kenntnis der Adsorptionseigenschaften der eingesetzten Adsorbentien notwendig. Die Messung der Quecksilberadsorption ist schwierig, weil Quecksilber toxisch ist, auf der Oberfläche vieler Werkstoffe adsorbiert (zum Beispiel auf Rohrleitungen und Ventilen) und die reproduzierbare Bereitstellung von Quecksilberdampf große experimentelle Sorgfalt erfordert. In der Literatur finden sich dementsprechend nur wenige einschlägige Arbeiten.

Wissenschaftliches Ziel der Arbeiten ist es, die Mechanismen bei der Adsorption von Quecksilber besser zu verstehen. Dies betrifft vor allem die Wechselwirkungen mit der Oberfläche der Adsorbentien und den damit verbundenen Einfluss der Porenradienverteilung auf das Gleichgewicht und die Kinetik.

Die Experimente werden in einem Festbett-Adsorber durchgeführt, der mit Quecksilberdampf im Konzentrationsbereich von 0 bis $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bei Prozesstemperaturen zwischen 25 und 100°C beaufschlagt wird. Abbildung 1 zeigt ein Foto der Versuchsanlage.

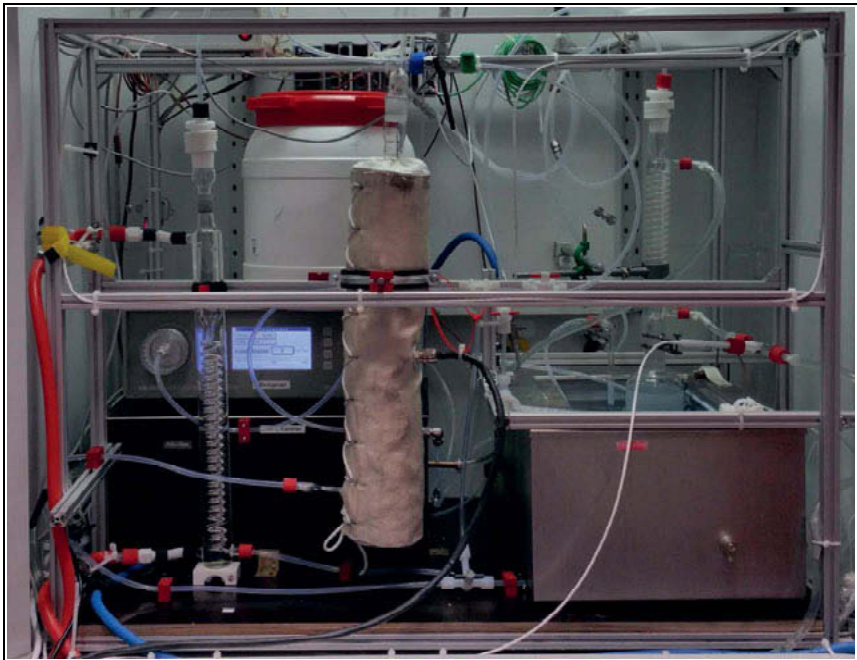


Bild 1: Abbildung der Versuchsanlage

Mit der Versuchsanlage können charakteristische Durchbruchskurven für die Adsorption von elementarem Quecksilber an Aktivkohlen gemessen werden. Durchbruchskurven zeigen die während des Adsorptionsprozesses hinter dem Adsorber gemessene Konzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] in Abhängigkeit von der Zeit [s]. Abbildung 2 zeigt experimentelle Messungen an kommerziellen Aktivkohlen von *Carbon Service & Consulting GmbH & Co. KG* und *CarboTech AC GmbH*. Bei den Aktivkohlen CSC AK 02 bis 04, CSC AK 06, CarboTech C 28 2 und CarboTech CMS H2 55 2 handelt es sich um wasserdampfaktivierte Kohlen auf Basis von Steinkohle. Die Aktivkohlen CSC AK 01 und CSC AK 05 wurden aus Braunkohle bzw. Holzkohle hergestellt und mit Wasserdampf bzw. Säure aktiviert. Die Aktivkohle CSC AK 06 ist zusätzlich mit Schwefel imprägniert.

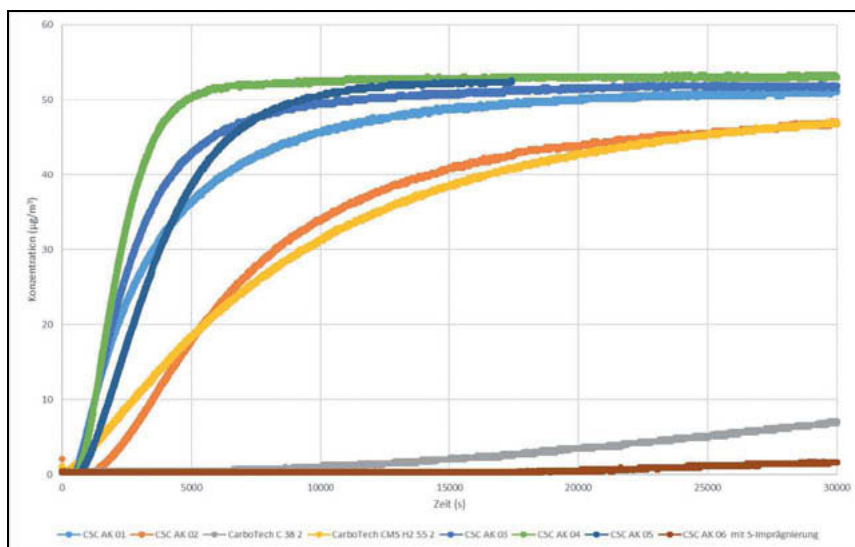


Bild 2: Durchbruchskurven (25°C) von Hg^0 an CSC AK 01 – 06, Carbotech CMS H2 55 2 und CarboTech C 38 2

Aus den gemessenen Austrittskonzentrationen können über Massenbilanzen die Beladungen bei unterschiedlichen Konzentrationen bestimmt werden. Zur Beschreibung der Kinetik der Adsorption werden die Stoffsysteme dynamisch mit dem Programm *Aspen Custom Modeler*® simuliert.

Die Arbeiten werden im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie gefördert.

Prozessoptimierung durch manuelle Einzelmessungen

Dipl.-Ing. **Thorsten Noll**, TÜV Rheinland Energy, Köln

Kurzfassung

Kontinuierliche und diskontinuierliche Messungen werden neben der behördlichen Emissionsüberwachung auch zur Anlagen- und Prozesssteuerung eingesetzt. Darüber hinaus können diskontinuierliche Messungen (*d.h. automatische und manuelle Einzelmessungen*) auch im Rahmen der Prozessoptimierung wichtige Hinweise über mögliches Einsparpotential zur Reduzierung von Einsatzstoffen bzw. Betriebsmitteln aufzeigen. Dadurch kann die Wirtschaftlichkeit bzw. die wirtschaftliche Fahrweise einer Anlage verbessert werden.

Der vorliegende Beitrag soll mit praxisbezogenen Beispielen veranschaulichen, dass manuelle Messungen – über den behördlichen Umfang hinaus – auch zu Prozessoptimierung, Steigerungen der Anlageneffizienz und Reduzierung von Betriebskosten führen können.

1. Grundlagen der Emissionsüberwachung

Zum Schutz der Umwelt dürfen von genehmigungsbedürftigen Anlagen keine schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen ausgehen. Rechtsgrundlage hierfür ist das Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG). Sowohl die 1., 13., 17., 27. und 30. Verordnung zum Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchV) als auch die TA-Luft enthalten konkrete Anforderungen an die Einhaltung von Emissionsgrenzwerten. Die Art und Weise sowie die zeitlichen Abstände von diskontinuierlichen Einzelmessungen werden in den entsprechenden Bundes-Immissionsschutzverordnungen und im Genehmigungsbescheid geregelt.

2. Kontinuierliche Überwachung der Emissionen

Durch die behördliche Emissionsüberwachung und die damit verbundene Pflicht zur Einhaltung von Emissionsgrenzwerten kommen Rauchgasreinigungsanlagen zum Einsatz, die z. B. eine Minderung der Konzentrationen an Stickstoffoxiden (NO_x), Schwefeldioxid (SO₂) und Chlorwasserstoff (HCl) im Rauchgas erzielen.

Zur Überwachung der Wirksamkeit dieser Anlagen setzen Anlagenbetreiber eignungsgeprüfte, kontinuierliche Emissionsmesseinrichtungen (AMS) ein.

Darüber hinaus werden diese Messeinrichtungen auch zur Anlagen- und Prozesssteuerung eingesetzt. Anwendungsbereiche sind u.a. die Steuerung der Rauchgasreinigungsanlagen,

die Steuerung des Verbrennungsprozesses und die Schmelzbrandüberwachung an Kohlesilos durch CO-Messungen.

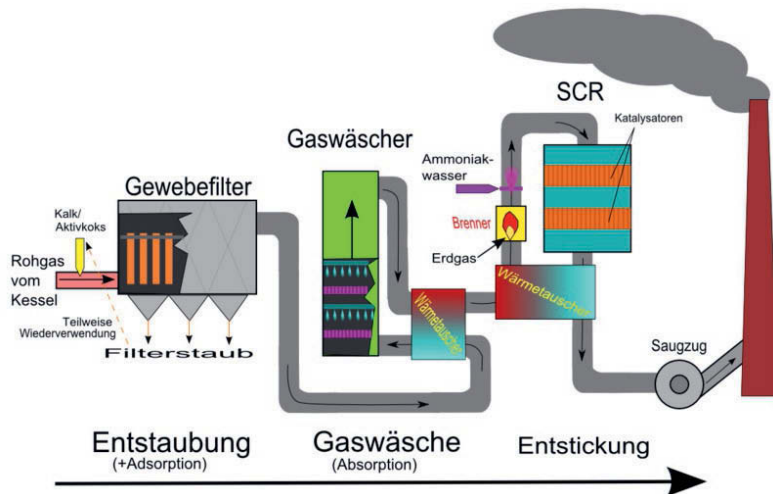


Bild 1: Aufbau einer Rauchgasreinigungsanlage (Quelle: www.wikipedia.de)

Um zuverlässige Messergebnisse zu erzielen, muss der Probenahmeort repräsentativ für das Emissionsverhalten und für die Massenstromdichte der Anlage sein. Durch unzureichende Vermischung von Abgasströmen kann es zur Bildung von Strähnen kommen. Untersuchungen des Abgasprofils (Homogenitätsuntersuchungen) und Netzmessungen der zu untersuchenden Messobjekte durch manuelle Einzelmessungen können wichtige Erkenntnisse liefern, die zu einer Optimierung der Prozesssteuerung beitragen.

Beispiel für ein homogenes Abgasprofil

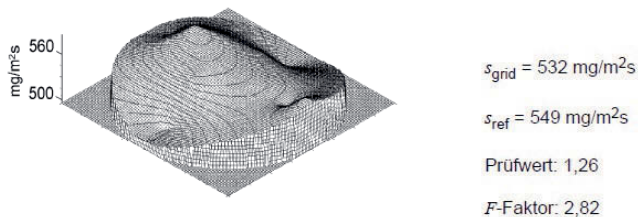


Bild 1: Beispiel für ein homogenes Strömungsprofil (Quelle: DIN EN 15259)

Beispiel für ein inhomogenes Abgasprofil

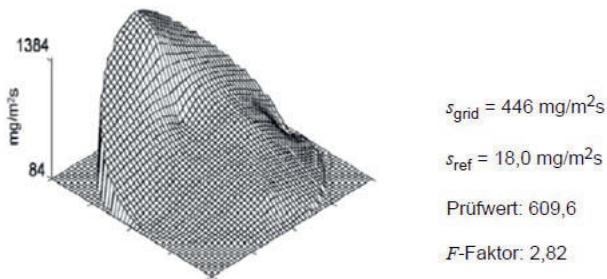


Bild 2: Beispiel für ein inhomogenes Strömungsprofil (Quelle: DIN EN 15259)

Durch Untersuchungen des Abgasprofils zeigte sich, dass die Strömung innerhalb des Sprühabsorbers zu einem deutlich geringeren Wirkungsgrad und zu erhöhten Betriebskosten führt. Durch Optimierungsmaßnahmen konnte der Wirkungsgrad gesteigert und gleichzeitig die Betriebskosten gesenkt werden.

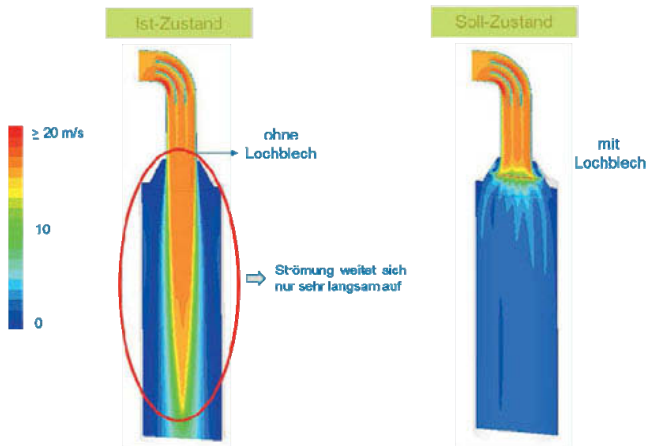


Bild 3: Strömung am Beispiel eines Sprühabsorber vor und nach Anlagenumbau
(Quelle: DrySotec)

Nachfolgend sind weitere praxisbezogene Beispiele für den Einsatz von kontinuierlicher Emissionsüberwachung zur Prozesssteuerung aufgeführt:

Beispiel 1: Gewährleistungsnachweis des Elektroabscheiders

Im Rahmen einer Kraftwerkneubaus (Steinkohlekraftwerk mit 900 MW_{el}) sollte der messtechnische Nachweis über die Einhaltung der garantierten Beschaffenheitsmerkmale bei zwei unterschiedlichen Laststufen erbracht werden. Die zugesicherten Eigenschaften waren u.a.:

- Abscheidegrad > 99,9%
- Druckverlust im Elektroabscheider ≤ 2,5 mbar
- Elektrischer Eigenbedarf ≤ 9.800 kW

Die Steuerung des Elektroabscheiders erfolgt mit Hilfe einer betriebsinternen kontinuierlichen Staubmesseinrichtung. Im Rahmen des Messprogramms wurden manuelle Staubmessungen zeitgleich vor und hinter Elektroabscheider durchgeführt.



Bild 4: Steinkohlekraftwerk Vattenfall Hamburg-Moorburg

Im Rahmen der Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass die Garantiewerte eingehalten wurden, jedoch die Staubmesseinrichtung nicht ordnungsgemäß kalibriert wurde. Dies führte zu einem deutlich höheren elektrischen Eigenbedarf.

Beispiel 2: Untersuchungsprogramm zur Reduzierung von Betriebskosten

An einer kommunalen Müllverbrennungsanlage wurde die Umstellung des eingesetzten Adsorbens von Aktivkohle gegen Herdofenkoks (HOK) untersucht.

Grenzwerte der Anlage:

Hg: 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ TMW

50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ HMW

Summe Cd/Tl: 0,05 mg/m^3 MW/(Pr.-Zeit)

Summe Sb-Sn: 0,5 mg/m^3 MW/(Pr.-Zeit)

Summe As-Cr: 0,05 mg/m^3 MW/(Pr.-Zeit)

PCDD/PCDF: 0,05 ngTE/m^3 MW/(Pr.-Zeit)

Im Rahmen der Untersuchungen wurden im Rahmen einer zwölfwöchigen Messkampagne Einzelmessungen im Rein- und Rohgas für die nachfolgenden Messobjekte durchgeführt:

- PCDD/F
- PCB
- Schwermetalle

Zusätzlich wurden im Rahmen der Messkampagne auch die kontinuierlichen Messergebnisse der Betriebsmesseinrichtungen für Quecksilber, Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff ausgewertet.

Die Umstellung auf den günstigeren Einsatzstoff führte zu keiner Veränderung des Emissionsverhalten der Anlage. Trotz der teilweisen strengeren Emissionsbegrenzungen gegenüber den Vorgaben der aktuellen 17. BImSchV wurden diese deutlich unterschritten. Durch die manuellen Einzelmessungen konnte der messtechnische Nachweis für die Gleichwertigkeit der eingesetzten Betriebsmittel erbracht werden. Des Weiteren konnte eine deutliche Reduzierung von Betriebskosten erreicht werden, ohne die Anlagen Sicherheit zu gefährden.

5. Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.sick.com/de/de-de/home/solutions/industries/waste/Seiten/waste.aspx>
- [2] Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen - 17. BImSchV) vom 02.05.2013

Simultane Quecksilber und SO₂-Minderung mit stationären Sorptionsmodulen

Ole Petzoldt, Stefan Rämisch, Jeff Kolde,
W. L. GORE & Associates, Putzbrunn

INHALT

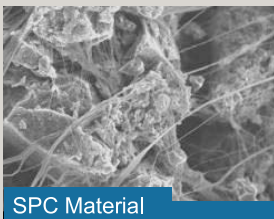
- Chemisorption von Quecksilber aus Abgasen mit stationären Sorptionsmodulen
- Katalytische SO₂-Umwandlung
- Betriebserfahrungen aus Kohlekraftwerken, Zementwerken und Klärschlammverbrennungsanlagen
- Demonstrationsanlagen in Europäischen Braunkohlekraftwerken
- Zusammenfassung und Schlussfolgerung

INHALT

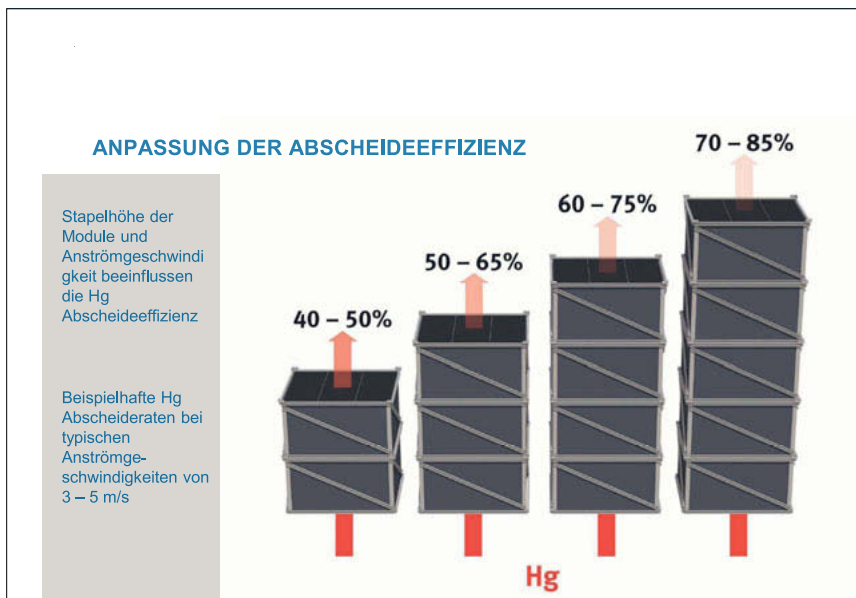
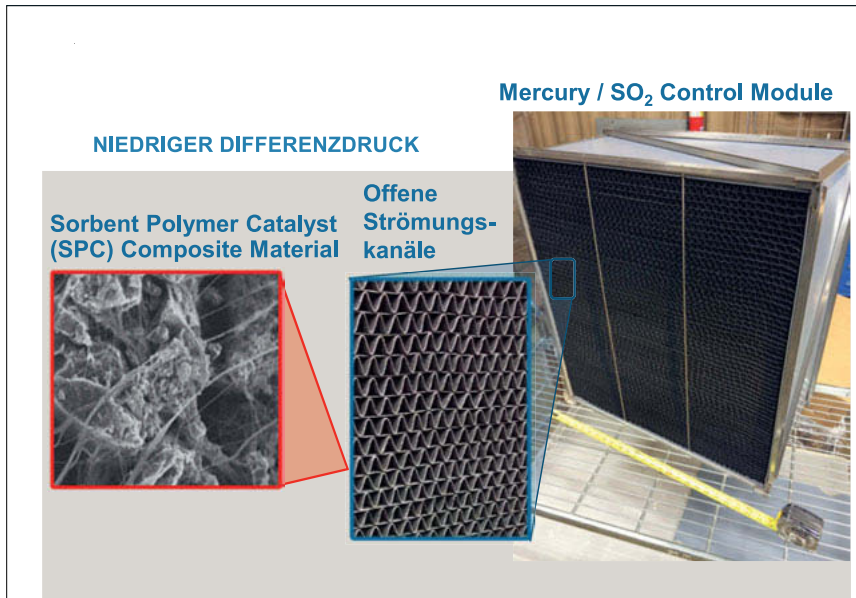
- Chemisorption von Quecksilber aus Abgasen mit stationären Sorptionsmodulen
- Katalytische SO_2 -Umwandlung
- Betriebserfahrungen aus Kohlekraftwerken, Zementwerken und Klärschlammverbrennungsanlagen
- Demonstrationsanlagen in Europäischen Braunkohlekraftwerken
- Zusammenfassung und Schlussfolgerung

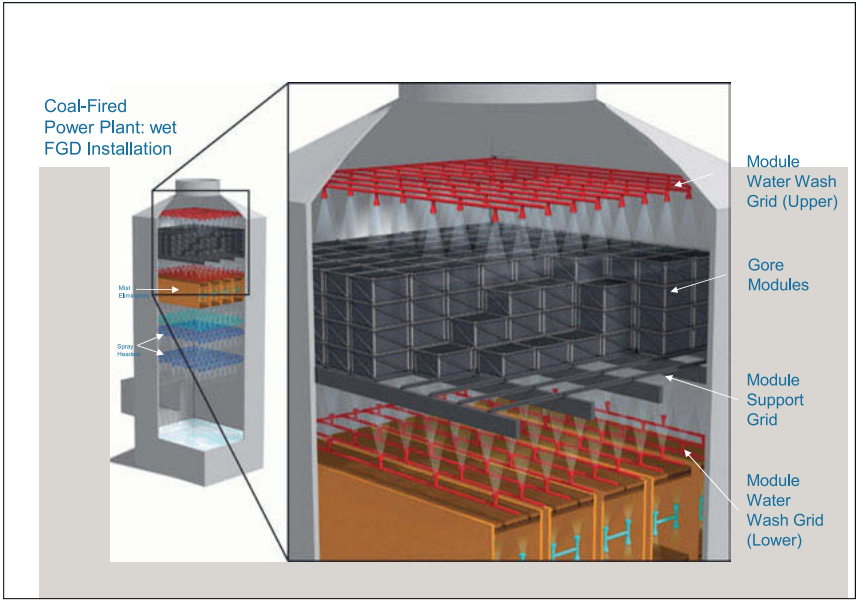
SORBENT POLYMER CATALYST (SPC)

- Chemisorption von gasförmigem Quecksilber (auch aus Wasserdampf-gesättigten Gasströmen)
 - ✓ Abscheidung von elementarem und oxidiertem Quecksilber
 - ✓ Hohe Speicherkapazität
 - ✓ Regenerierung nicht erforderlich



- Poröses Material, enthält
 - ✓ Fluoropolymer-Matrix
 - ✓ Adsorptionsmittel
 - ✓ Katalysatoren
 - ✓ Schwefel
 - ✓ ...





INSTALLATION



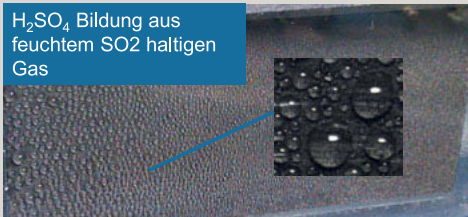
INHALT

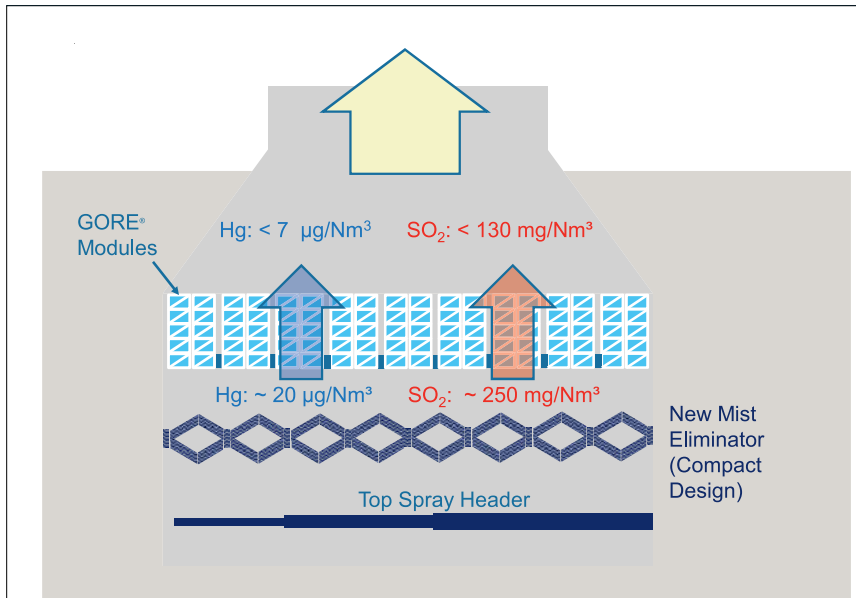
- Chemisorption von Quecksilber aus Abgasen mit stationären Sorptionsmodulen
- **Katalytische SO₂-Umwandlung**
- Betriebserfahrungen aus Kohlekraftwerken, Zementwerken und Klärschlammverbrennungsanlagen
- Demonstrationsanlagen in Europäischen Braunkohlekraftwerken
- Zusammenfassung und Schlussfolgerung

SORBENT POLYMER CATALYST (SPC)

- Katalytische Konversion von SO₂ (ohne Abwasseranfall)
 - ✓ Erzeugung einer (verdünnten) Schwefelsäure
 - ✓ Hydrophobe Struktur des SPC lässt Säure aus dem Material austreten
 - ✓ Der kontinuierliche Säureanfall hält die Moduloberflächen sauber

H₂SO₄ Bildung aus
feuchtem SO₂ haltigen
Gas





INHALT

- Chemisorption von Quecksilber aus Abgasen mit stationären Sorptionsmodulen
- Katalytische SO_2 -Umwandlung
- Betriebserfahrungen aus Kohlekraftwerken, Zementwerken und Klärschlammverbrennungsanlagen
- Demonstrationsanlagen in Europäischen Braunkohlekraftwerken
- Zusammenfassung und Schlussfolgerung

INDUSTRIELLE ANWENDUNGEN

U.S. Kohlekraftwerke

1. Xcel Sherco Demo (2013)
Ein Absorber, ~75 MW
2. FirstEnergy Ft Martin Unit 1 (2014)
Ein Absorber, ~550 MW
3. Cayuga Operating Company (2014)
Ein Absorber, ~150MW
4. AEP Conesville Unit 6 (2015)
Zwei Absorber, ~220 MW each
5. AEP Conesville Unit 5 (2016)
Zwei Absorber, jeweils ~220MW
6. FirstEnergy Ft Martin Unit 2 (2016)
Ein Absorber, ~550MW

U.S. Schlammverbrennungsanlagen

1. 3 Wäscher Midwest US
2. 2 Wäscher Midwest US
3. 1 Wäscher Pacific NW
4. 2 Wäscher North East
5. 1 Wäscher East Coast
6. 1 Wäscher East Coast
7. 2 Wäscher North East
8. 1 Wäscher East Coast
9. 1 Wäscher Pacific NW
10. 1 Wäscher Pacific NW

US KOHLEKRAFTWERK

- Zwei Linien, Steinkohle gefeuert
- Linie 1 in Betrieb seit 1967 produziert 552 MWel.
- Linie 2 in Betrieb seit in 1968 produziert 546 MWel.
- Anlage verstromt 2.8 Million Tonnen hoch schwefelhaltiger Steinkohle pro Jahr
- Keine SCR



Konfiguration: Staubfeuerung Kessel – ESP – WFGD – GMCS – Kamin
5.600.000 m³/h Rauchgasvolumenstrom

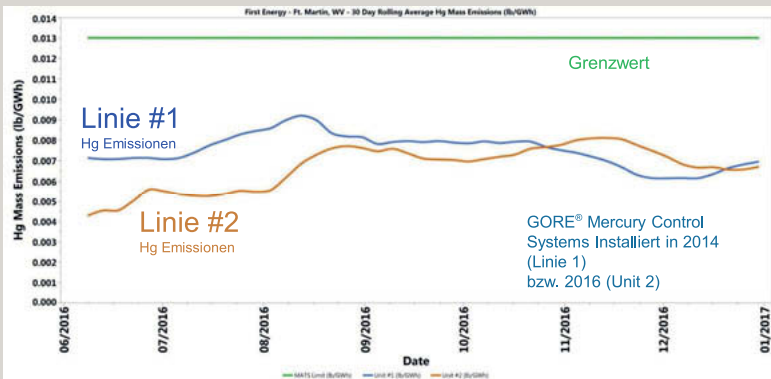
FOTOS VON DER INSTALLATION: EINBAU DER MODULE



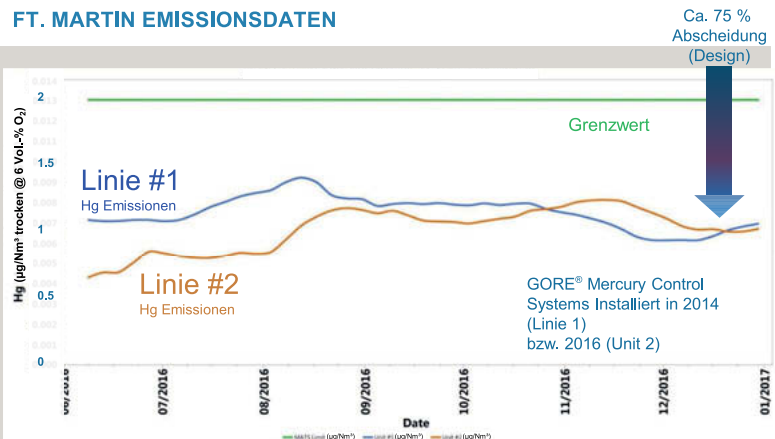
- Kohlekraftwerk
- 550 MWel.
- 5-lagige Installation zur Quecksilberabscheidung
- 2,000 Module

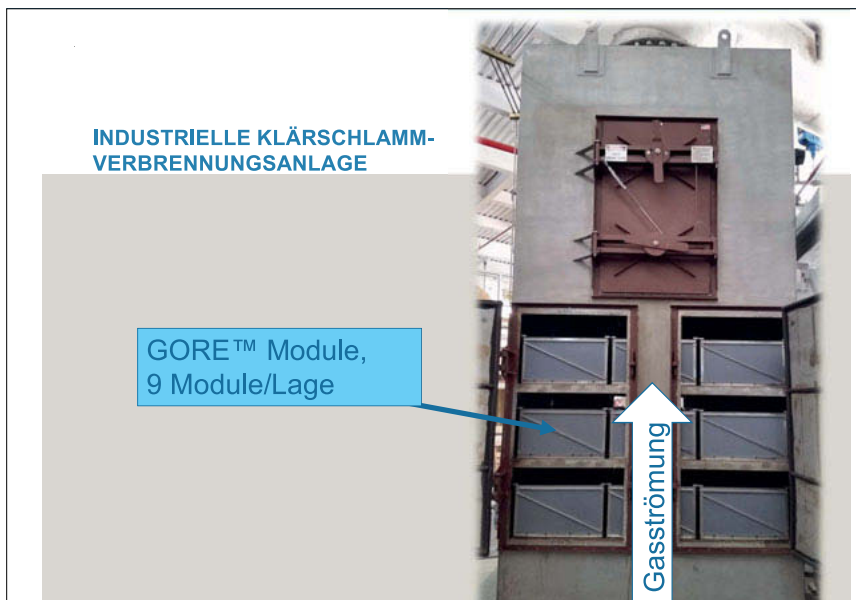
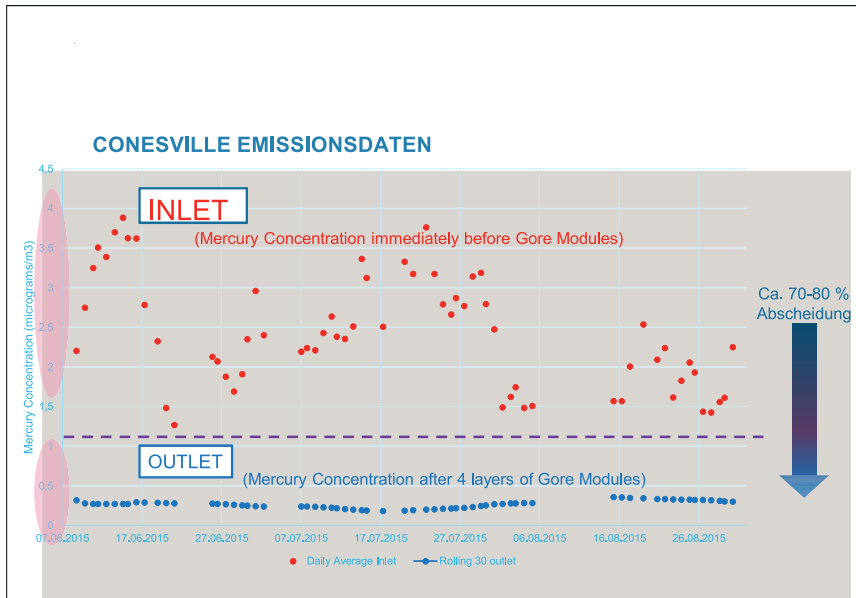


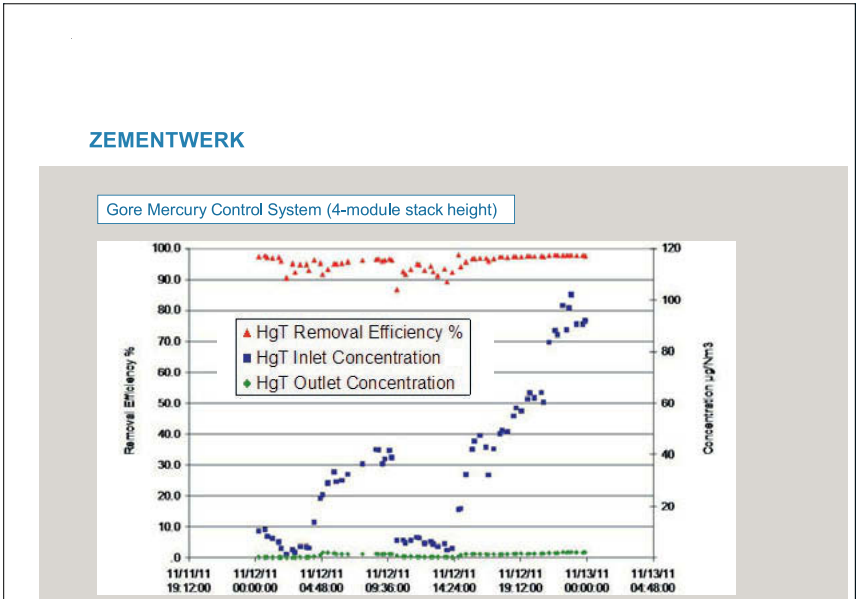
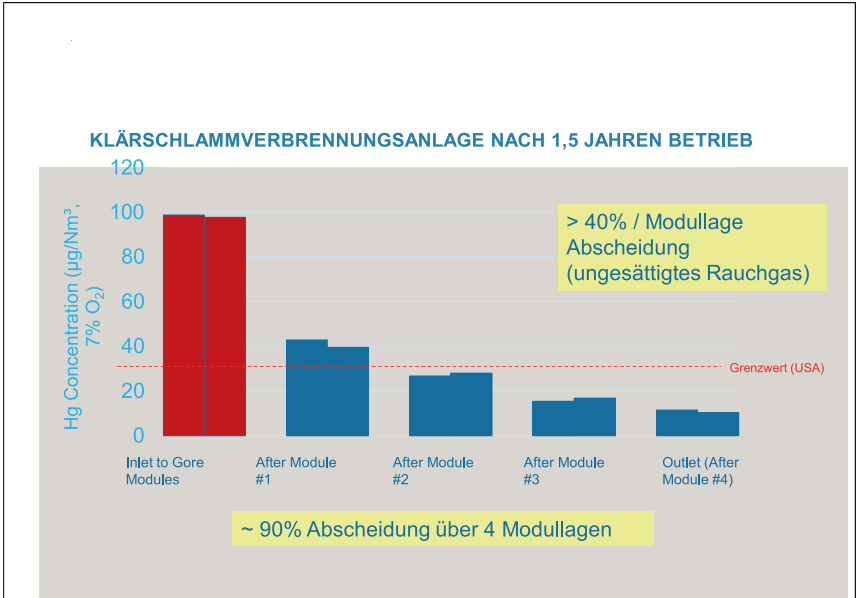
FT. MARTIN EMISSIONSDATEN



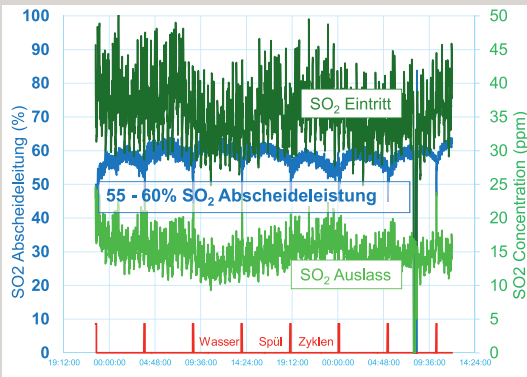
FT. MARTIN EMISSIONSDATEN







KONTINUIERLICHE PASSIVE SO₂ ABSCHIEDUNG

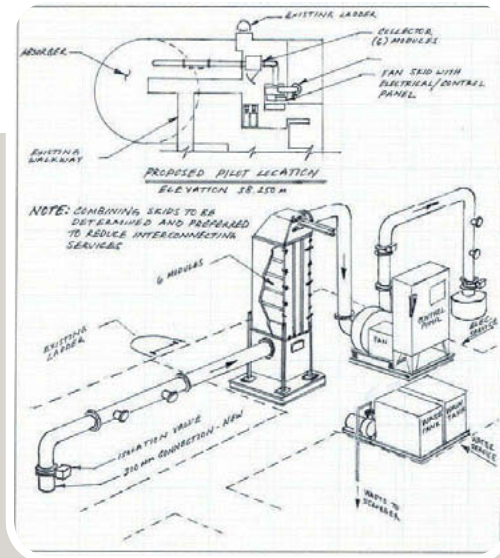


SO₂ Abscheidung
Pilotanlage an
einem
Industriekraftwerk

INHALT

- Chemisorption von Quecksilber aus Abgasen mit stationären Sorptionsmodulen
- Katalytische SO₂-Umwandlung
- Betriebserfahrungen aus Kohlekraftwerken, Zementwerken und Klärschlammverbrennungsanlagen
- **Demonstrationsanlagen in Europäischen Braunkohlekraftwerken**
- Zusammenfassung und Schlussfolgerung

PILOTANLAGEN



VGB

PILOTANLAGE SCHKOPAU – IN BETRIEB SEIT JANUAR 2018

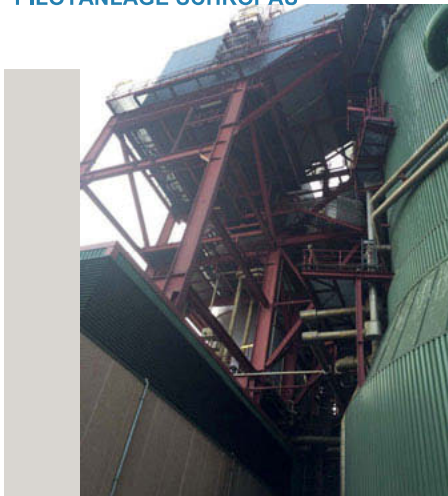


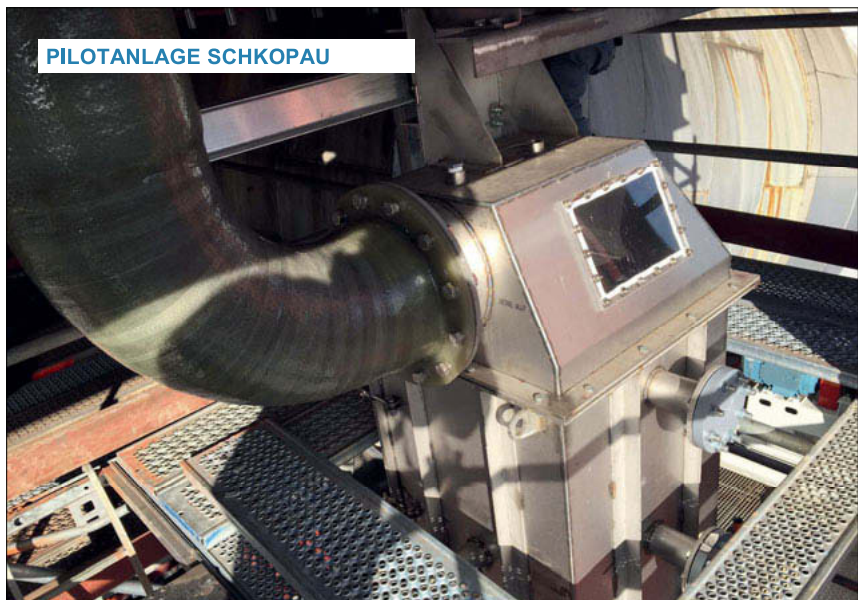
https://www.vgb.org/fue_projekt411

PILOTANLAGE SCHKOPAU

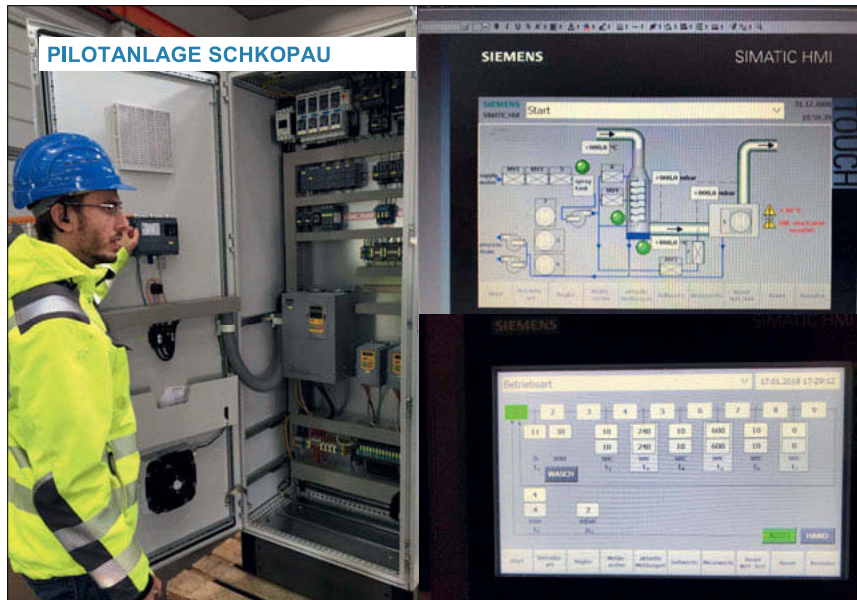


PILOTANLAGE SCHKOPAU









PILOTANLAGE PGE BELCHATOW – IN BETRIEB SEIT OKTOBER 2017



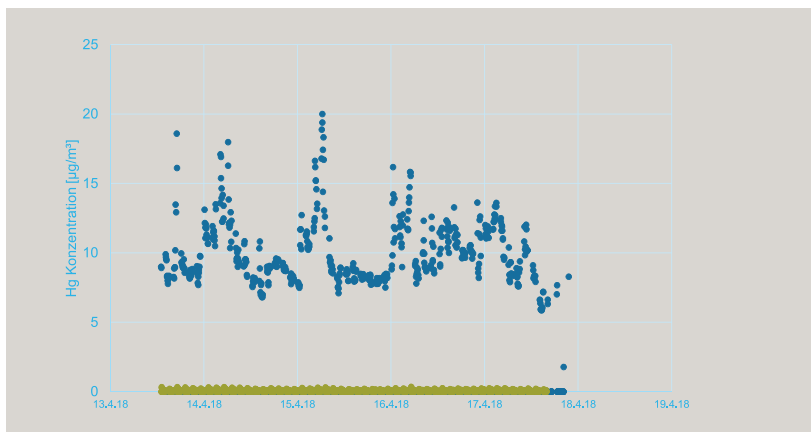




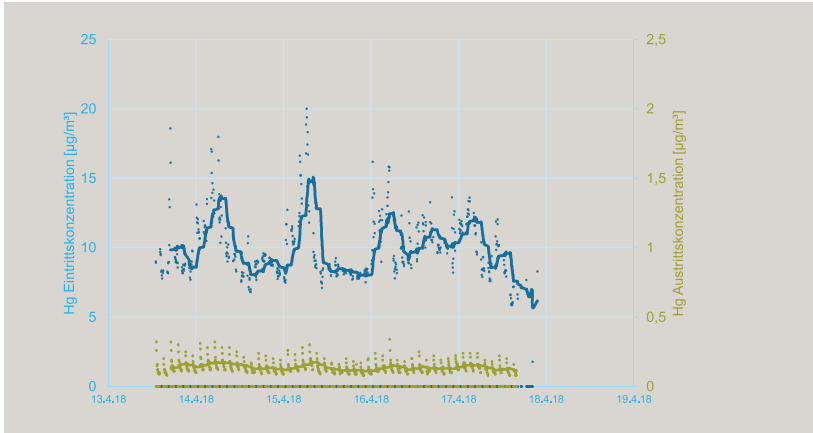
PILOTANLAGE ZE PAK PATNOW



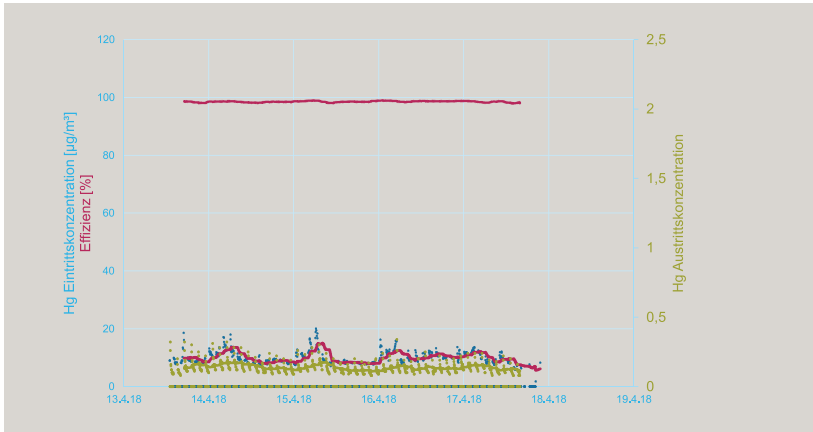
BELCHATOW: HG EINTRITTS- UND AUSTRITTSKONZENTRATION



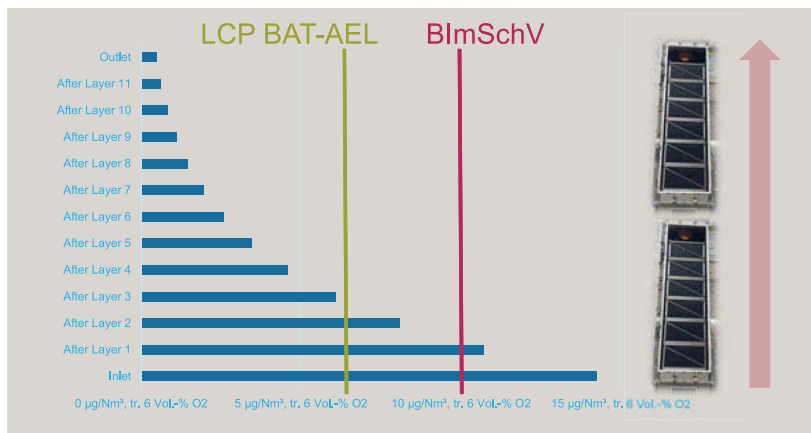
BELCHATOW: HG EINTRITTS- UND AUSTRITTSKONZENTRATION



BELCHATOW: HG EINTRITTS- UND AUSTRITTSKONZENTRATION UND EFFIZIENZ



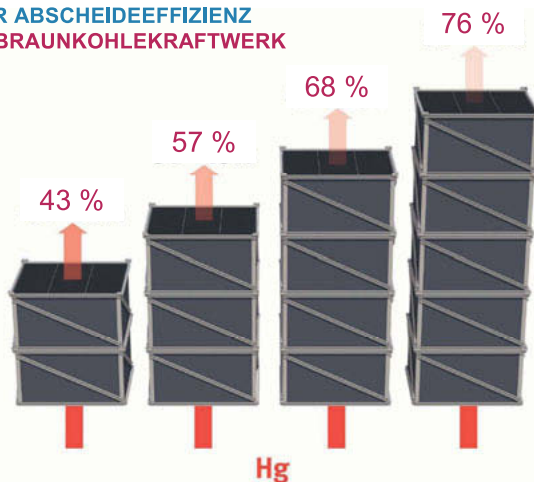
ERGEBNISSE – HG ABSCHIEDEEFFIZIENZ & GRENZWERTE



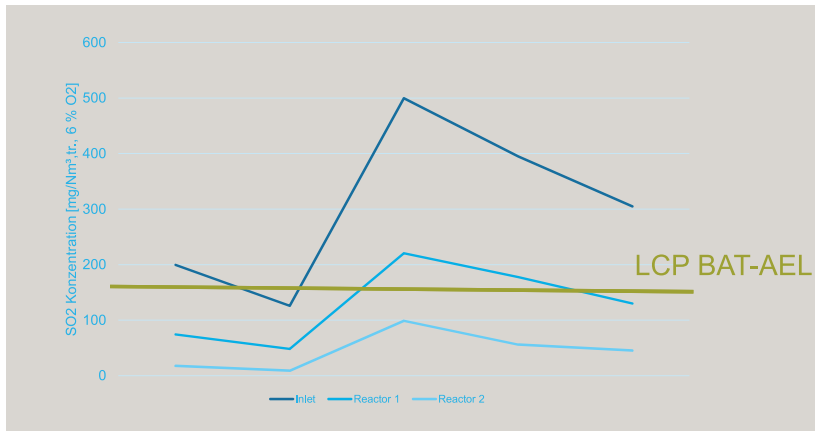
ANPASSUNG DER ABSCHIEDEEFFIZIENZ MESSUNGEN IM BRAUNKOHLEKRAFTWERK

Stapelhöhe der Module und Anströmgeschwindigkeit beeinflussen die Hg Abscheideeffizienz

Beispielhafte Hg Abscheideraten bei typischen Anströmgeschwindigkeiten von 3 – 5 m/s



BELCHATOW: SO₂ EINTRITTS- UND AUSTRITTSKONZENTRATION



INHALT

- Chemisorption von Quecksilber aus Abgasen mit stationären Sorptionsmodulen
- Katalytische SO₂-Umwandlung
- Betriebserfahrungen aus Kohlekraftwerken, Zementwerken und Klärschlammverbrennungsanlagen
- Demonstrationsanlagen in Europäischen Braunkohlekraftwerken
- Zusammenfassung und Schlussfolgerung

GORE™ MERCURY & SO₂ CONTROL SYSTEMS

- Einfaches, passives System
- Keine bewegten Teile
- Keine Zugabe von Sorptionsmitteln, Additiven oder Chemikalien
- Niedriger Differenzdruck
- Skalierbar
- Niedrige Betriebskosten



NO_x-Minderung im Zementwerk durch High Efficiency SNCR

NO_x-Reduction in the cement industry/ High Efficiency SNCR

Claus Fritze, Lechler GmbH Metzingen;
Dr.-Ing. Volker Stephan, STEAG Energy Services GmbH, Essen

Kurzfassung

Schlüsselwörter: *High Efficiency SNCR, Advanced Process Control, Eindüssysteme, Ammoniakwasser-Verbrauchsreduzierung, Sekundärbrennstoffe*

Der Bericht behandelt den SNCR Prozess in Zementwerken. Charakteristisch für diesen Prozess ist die Notwendigkeit der Eindüsung eines Reduktionsmittels wie z.B. Ammoniakwasser bei einem Temperaturfenster zwischen 900° und 1.000 °C. Unterhalb dieses Temperaturfenster ist die Reaktionsgeschwindigkeit der NO_x-Reduktion langsam, nicht effizient und der Ammoniak-Schlupf (nicht umgesetztes Ammoniak) am Kaminaustritt relativ hoch. Oberhalb dieser Temperatur wird das Reduktionsmittel selbst oxidiert und zusätzliches NO_x im Rauchgas gebildet. Dies führt zu nicht notwendig hohen Betriebskosten für die SNCR. Daher ist es wichtig, die richtige Menge Reduktionsmittel (Temperatur- und NO_x- und O₂-abhängig), zum richtigen Zeitpunkt (abhängig von der Gas-geschwindigkeit), an der richtigen Position einzudüsen. Die Partner Lechler GmbH & STEAG Energy Services GmbH haben ein Advanced Process Control Steuerungs- und Eindüskonzept entwickelt, das es ermöglicht die richtige Menge Reduktionsmittel, an der bestmöglichen Position, entsprechend der jeweiligen Betriebsbedingungen, einzubringen.

Abstract

Key Words:

High efficiency SNCR; Advanced Process Control; Injection Systems; Ammonia water consumption reduction, residual fuel

This article is focusing on the SNCR process in cement plants. Characteristic for this process is the need to inject a reducing agent like aqueous ammonia into the correct temperature window between approx. 900° and 1.000° C. Below this temperature window the reducing reaction is slow and not efficient and the amount of Ammonia slip (unused reducing agent) at

stack level is rather high. Above this temperature the reducing agent is oxidized and additional NO_x is created in the flue gas. This leads to unnecessary high operating costs for the SNCR. Therefore it is important to inject the right amount of reducing agent (Temperature, NO_x - and O_2 -dependent) at the right time (depending on the gas flue gas speed) and the right place. The partner Lechler GmbH and STEAG Energy Services GmbH have developed an advance process control (APC) solution which makes it possible to inject the right amount of reducing agent at the best position corresponding to the current operating conditions.

1. Zementherstellung

Die Herstellung von Zementklinker für die Baustoffindustrie erfolgt, zumindest in Europa, fast ausschließlich nach dem Trockenverfahren [1]. Hierbei wird der eingesetzte Rohstoff, der hauptsächlich aus einem Kalkstein Ton Gemisch (Mergel) besteht, über einen mehrstufigen Zyklonvorwärmetauscher in einen Drehrohrofen geführt. Die unterschiedlichen Stufen des Vorwärmetauschers werden von unten nach oben vom Abgas des Drehrohrofens durchströmt während der Rohstoff, das sog. Rohmehl im Gegenstrom den Vorwärmetauscher durchläuft und aus der untersten Zyklonstufe in den Ofeneintritt geführt wird. Hierbei wird die im Abgas enthaltene Wärmeenergie durch intensive Vermischung mit dem Rohmehl an dieses abgegeben und dabei das Rohmehl gleichzeitig durch Austreiben des im Kalkstein gebundenen CO_2 bereits teilweise vorentsäuert. Das Abgas tritt hierbei mit Temperaturen um 1200°C aus dem Ofeneintritt aus und gibt diese Wärmeenergie mit jeder Zyklonstufe an das Rohmaterial ab, so dass sich das Rohmehl immer weiter aufheizt und sich das Abgas gleichzeitig abkühlt.

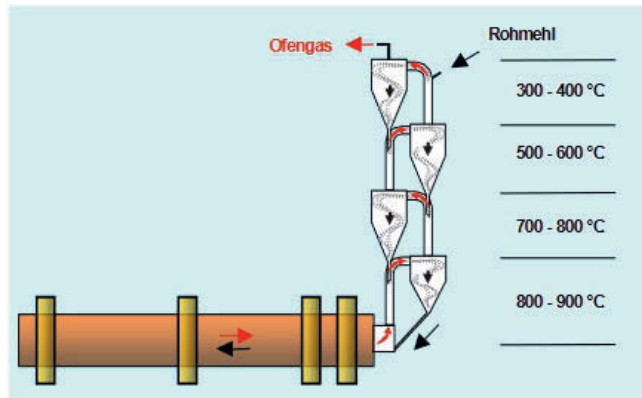
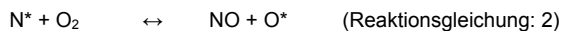
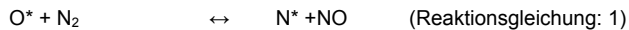


Bild 1: Schematische Darstellung eines Vorwärmetauschers mit Rohmehl- und Gasstromführung in einem 4-stufigen Zyklon [2].

2. Stickoxidbildung

Aufgrund der für den Sinterungsprozess notwendigen hohen Gastemperaturen im Bereich des Ofenbrenners kommt es zu Bildung einer hohen Menge an Stickoxiden. Diese sog. thermische NO_x-Bildung wird durch den von Zeldovich beschriebenen Mechanismus charakterisiert [3].



Der, in der Verbrennungsluft enthaltene, molekulare Stickstoff reagiert mit einem Sauerstoffradikal zu Stickstoffmonoxid unter Bildung eines Stickstoff-Radikals. Dieses wiederum reagiert mit molekularem Sauerstoff zu Stickstoffmonoxid und einem Sauerstoff Radikal. Hierbei benötigt der erste Schritt eine hohe Aktivierungsenergie, so dass diese NO_x-Bildung nur bei hohen Temperaturen stattfindet, woraus sich der Begriff thermische NO_x-Bildung ableitet. Dieser Entstehungsprozess ist vorrangig für die NO_x-Bildung im Zementwerk verantwortlich.

3. Gesetzliche Grundlagen

Europaweit werden die Grenzwerte für Schadstoffe aus Industrieanlagen durch die sog. Industrial Emission Directive IED 2017/75/EU geregelt. Hierin wird der Tagesmittelwert für den NO_x-Grenzwert auf 500 mg/Nm³ normiert auf 10 % O₂-festgelegt [4]. Auf lokaler Ebene wer-

den mittlerweile aber europaweit weit strengere Grenzwerte für NO_x- und NH₃-Emissionen festgelegt.

In Deutschland unterliegen Drehrohrofenanlagen der Zementindustrie der TA-Luft. Bei Einsatz von Alternativbrennstoffen (ABS) gelten zusätzlich die Bestimmungen der 17. BImSchV, gemäß Anlage 3.2 für Anlagen der Zementindustrie, mit folgenden Tagesmittelwerten bei einem Bezugssauerstoffgehalt von 10 % [5].

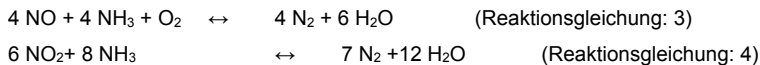
Für Stickoxide als NO _x :	200 mg/Nm ³ ,	@ 10 % O ₂
Für NH ₃ :	30 mg/Nm ³ ,	@ 10 % O ₂

Beim Ammoniakschlupf war lange Zeit umstritten, ob dieser Grenzwert sich auf die gesamten NH₃-Emissionen bezieht, oder ob die sog. Baseload also das, durch das durch das Rohmaterial mit eingebrachte NH₃ von diesem Wert abgezogen wird. Mittlerweile gilt aber, abgesehen von einigen Übergangsregelungen, der Tagesmittelwert als Gesamt-NH₃ Emissionen.

4. Verfahren zur Reduzierung von NO_x-Emissionen

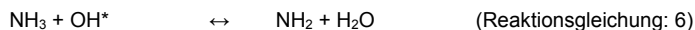
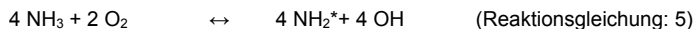
Neben diversen Primärmaßnahmen, wie z.B. Low-NO_x-Burner und der gestuften Verbrennungsführung bei Anlagen mit Calcinatoren, die aber allein die Stickoxidkonzentrationen nicht unter die oben genannten Grenzwerte bringen können, sind derzeit zwei verschiedene Sekundärmaßnahmen, das SCR und das SNCR-Verfahren für die NO_x-Minderung Stand der Technik in der Zementindustrie. In diesem Bericht ist das SNCR-Verfahren (Selektive Nichtkatalytische Reduktion), bei der das Reduktionsmittel bei höheren Temperaturen, ohne Katalysator, mit den Stickoxiden reagiert, Gegenstand der Betrachtung.

Als Reduktionsmittel haben sich bei diesem Verfahren wässrige Harnstoff- und Ammoniakwasserlösungen durchgesetzt. Aufgrund der geringeren Betriebskosten, der rückstandsfreien Verdunstung und der besseren Reduktionsergebnisse setzen aber immer mehr Zementwerke wässrige Ammoniakwasserlösungen (19-24,5%) ein. Das hierin enthaltene Ammoniak setzt sich in einer radikalischen Reaktion bei hohen Temperaturen selektiv mit dem vorhandenen NO_x zu Stickstoff und Wasserdampf gemäß folgender vereinfachter Bruttogleichungen um [6].

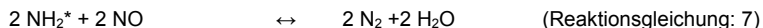


Wobei in der Zementindustrie der Anteil des Stickstoffdioxids im Rauchgas normalerweise nur ca. 5 % beträgt, so dass die Hauptreaktion durch Reaktionsgleichung (3) beschrieben wird.

Die Startreaktion der SNCR erfolgt dabei durch Reaktion des Ammoniaks mit Sauerstoff und Hydroxylradikalen unter Bildung von Aminradikalen.



Diese wiederum reduzieren die Stickoxide zu Stickstoff und Wasser.



Die NO-Reduktion verläuft nur in einem bestimmten Temperaturfenster von ca. 900° bis 1.000° C optimal, da ansonsten Nebenreaktionen überwiegen. In Bild 2 wird die NO Reduktion und der sog. NH₃-Schlupf, in Abhängigkeit von der Rauchgastemperatur dargestellt.

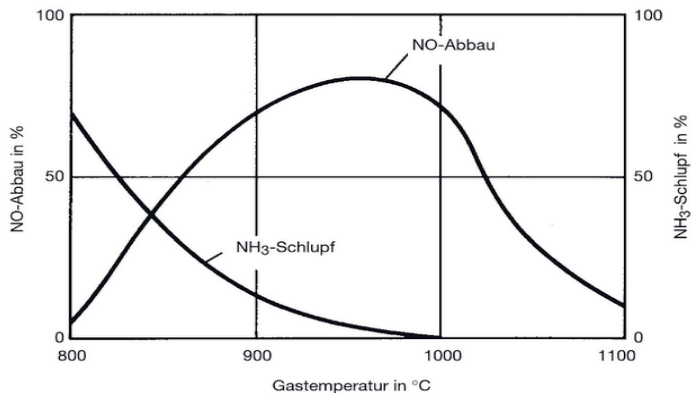
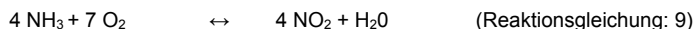
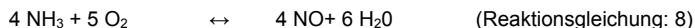


Bild 2: NOx-Reduktion und NH₃-Schlupf Verlauf [7].

Oberhalb von 1000° C wird in zunehmenden Maße Ammoniak oxidiert, mit der Folge erhöhter NOx-Emissionen [6]:



Unterhalb von ca. 800° C erfolgt die oben beschriebene Amin-Bildung zu langsam, so dass nicht reagiertes NH_3 emittiert wird. Bis 1.000 C ist dann der selektive NO-Abbau vorherrschend. Mit zunehmender Verweilzeit der Rauchgase innerhalb dieses Temperaturfensters wird der NH_3 -Schlupf vermindert und der NO Abbau größer, so dass die Rauchgasgeschwindigkeit innerhalb der Reaktionszone einen starken Einfluss auf die möglichen Reduktionsraten hat. Bei Zement-Anlagen, die nach dem oben beschriebenen Trockenverfahren betrieben werden, bildet sich dieses Temperaturfenster meist im Steigschacht des Vorwärmetauschers oder im oberen Bereich des Calcinators aus. Direkte Temperaturmessungen, sind in diesem Bereich aufgrund des hohen Staubgehalts meist nicht möglich. Darüber hinaus verschiebt sich dieses Temperaturfenster mit den sich ständig variierenden Prozess-Bedingungen. Die Eindüsung des Reduktionsmittels muss daher ständig an diese sich verändernden Prozess-Bedingungen angepasst werden.

5. High Efficiency SNCR

Die oben geforderten Grenzwerte können durch ein konventionelles SNCR Verfahren im Zementwerk nicht erreicht werden. Von den Unternehmenspartnern STEAG Energy Services GmbH und Lechler GmbH wurde daher ein gemeinsames Konzept entwickelt, um die geforderten Grenzwerte einhalten zu können und gleichzeitig den Verbrauch an Reduktionsmittel möglichst stark zu senken. Dieser hocheffiziente SNCR-Prozess ist durch folgende Parameter charakterisiert:

- a. Verstopfungsunempfindliche Düsen mit hohem Austrittsimpuls und einer daraus resultierenden guten Vermischung zwischen Reduktionsmittel und Rauchgas.
- b. Individuell regelbare Düsenlanzen, so dass das Reduktionsmittel an der optimalen Position, die sich entsprechend den Prozessbedingung ständig ändert in das Rauchgas eingebracht werden kann.
- c. Eine intelligente Steuerung basierend auf einem Advanced Process Control-Ansatz, die sich nach einer Explorations-Phase selbst ständig optimiert.

Für eine wirksame NO_x -Reduktion ist eine gute Vermischung des Rauchgases mit dem Reduktionsmittel elementar. Es wurden daher bei Lechler eigene CFD-Untersuchungen durchgeführt. Hierbei wurden die chemischen Reaktionen zunächst unberücksichtigt gelassen und verschiedene Parameter wie Tropfengröße, Austrittsgeschwindigkeit etc. unabhängig voneinander untersucht. Die Wechselwirkungen der verschiedenen Parameter wurden dabei nicht berücksichtigt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, dass sowohl für die Ausbreitung der Tropfen als auch für die Eindringtiefe des Sprays im Reaktor, die Geschwindigkeit der Tropfen und der Zerstäuberluft, sowie der Volumenstrom der Zerstäuberluft großen Einfluss haben.

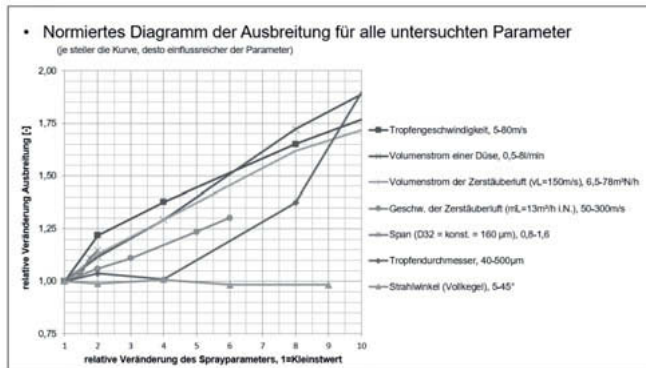


Bild 3: Einfluss verschiedener Sprayparameter auf die Strahlausbreitung

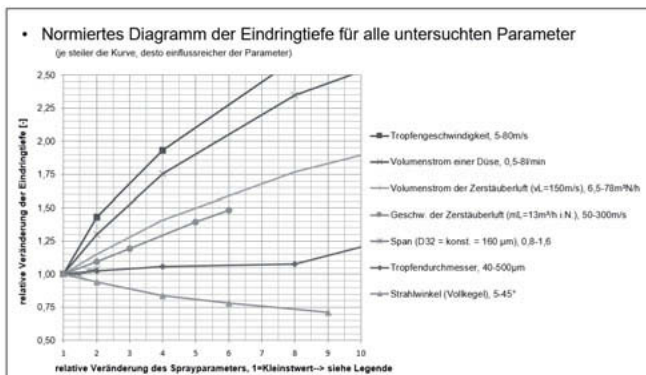


Bild 4: Einfluss verschiedener Sprayparameter auf die Strahlausbreitung

Alle drei Parameter werden am besten durch eine Zweistoffdüse realisiert, die nach dem sogenannten Laval-Prinzip arbeitet.



Bild 5 : Schematische Darstellung einer Lechler Laval Düse

Zweistoffdüsen dieses Typs zeichnen sich durch die typische Diffusor-Kontur am Austritt aus, um die Überschallgeschwindigkeit des Zweiphasengemisches zu erzeugen. Hierdurch kommt es sowohl bei den erzeugten Tropfen als auch beim Trägermedium der Zerstäuberluft zu hohen Austrittsgeschwindigkeiten. Dies wiederum wirkt sich positiv auf die Eindringtiefe des Ammoniakgemischs aus.

Gleichzeitig ist die Laval-Düse in Strömungsrichtung einbautenfrei, so dass sie auch eine hohe Verstopfungsunempfindlichkeit aufweist.

6. He-SNCR Regelstation (Hardware):

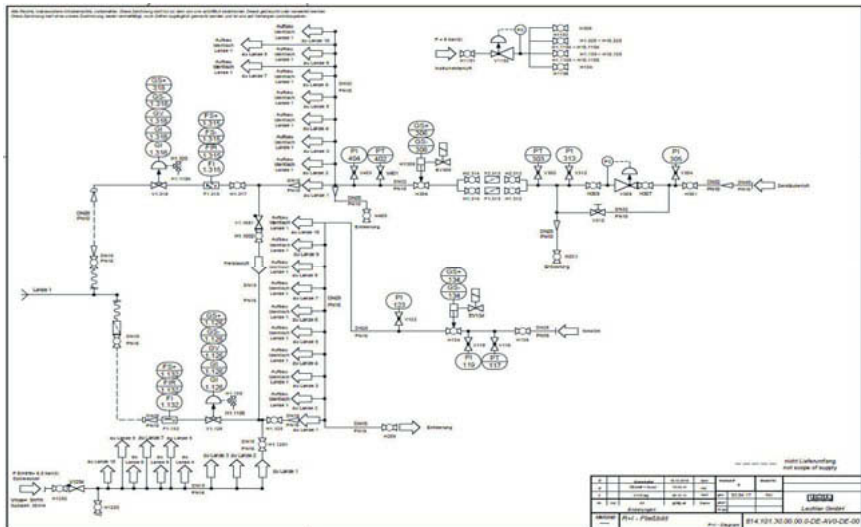


Bild 7: Regelstation einer he-SNCR:

Bild 7 zeigt den Aufbau einer Lechler Regulierstation zur Verteilung des Ammoniakwassers auf die jeweiligen Lanzen. Die Ventilstation ist auf einem Standard-Rahmen modular aufgebaut, so dass entsprechend der notwendigen Anzahl an Lanzen das System auch nachträglich erweitert werden kann. Sowohl auf der Ammoniak- als auch auf der Luftseite ist eine individuelle Regelung der Lanzen durch die jeweiligen Regelventile Vx.126 und Vx.318 möglich. Hierdurch kann das notwendige Tropfenspektrum und die optimale Ammoniakwassermenge an der optimalen Düsenposition zur zum richtigen Zeitpunkt eingebracht werden.

Durch die Durchflussmesser Fx.126 und Fx.315 ist das weiter unten beschriebene Lanzenmonitoring möglich. Die häufig hierzu verwendete Druckmessung reicht oftmals nicht aus, da bei verstopften Lanzen zwar der korrekte Betriebsdruck angezeigt werden könnte, ohne dass sich der richtige Durchfluss des Mediums einstellt.

7. Regelung der heSNCR Anlage

Die wesentliche Aufgabe der heSNCR-Regelung besteht in der Bestimmung der aktuell erforderlichen Ammoniakwassermenge sowie deren Verteilung auf die aktuell nutzbaren Lanzen, um mit möglichst geringem Reagenzmiteinsatz die erforderlichen Grenzwerte bezüglich der NO_x und der NH₃-Emissionen sicher einzuhalten.

Die folgende Grafik zeigt die grundsätzliche Struktur der high efficient (he) Regelung der SNCR Anlage.

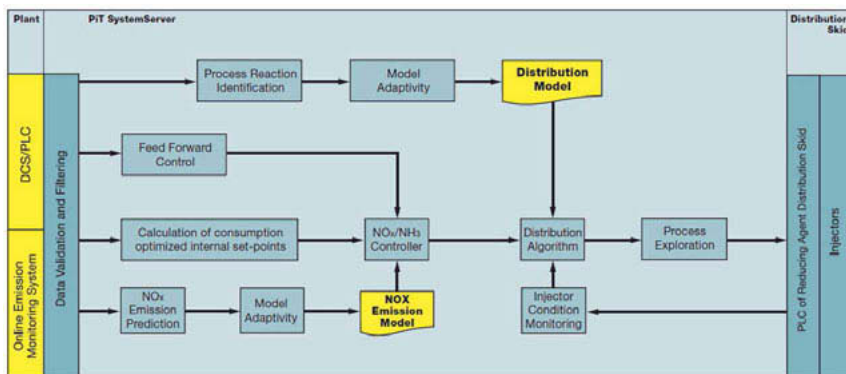


Bild 8: Strukturschema der heSNCR-Regelung.

In den folgenden Abschnitten wird auf die verschiedenen Module detaillierter eingegangen.

8. Datenvorverarbeitung

Grundlage der Regelung sind die Prozessdaten, die aus dem Leitsystem übernommen werden sowie die Ergebnisse des Emissionsrechners. In einem ersten Schritt werden diese Daten validiert und gefiltert. Dazu werden die eingelesenen Rohwerte zunächst hinsichtlich ihrer Gültigkeit geprüft, da beispielsweise durch eine Wartung oder automatische Kalibration von Sensoren deren Werte nicht mehr verwertet werden dürfen. Anschließend erfolgt eine Plausibilitätsprüfung sowie eine entsprechende signaltechnische Filterung, um Störeinflüsse zu unterdrücken.

9. Intelligente Sollwertführung

Die heSNCR-Regelung besteht aus mehreren Modulen. Ein wesentliches Element stellt dabei die Berechnung intelligenter interner Sollwerte für die aktuell anzufahrenden NO_x und NH₃-Werte dar. Diese internen und nur temporär gültigen Sollwerte können kurzfristig von den gesetzlichen Grenzwerten abweichen. Insbesondere durch eine geeignete Führung dieser Sollwerte ist die sichere Einhaltung der gesetzlichen Emissionsgrenzwerte bei gleichzeitig minimalem Verbrauch des Reduktionsmittels möglich.

In Europa gilt ab 2019 ein verschärfter Emissionsgrenzwert von 200 mg/Nm^3 bezogen auf einen O_2 -Gehalt von 10% im trockenen Rauchgas als Tagesmittelwert sowie 400 mg/Nm^3 als Halbstundenmittelwert. Beide Mittelwerte werden vom Emissionsrechner kontinuierlich aktualisiert bis am Ende des betreffenden Zeitraums der jeweilige tatsächliche Wert feststeht. In Abhängigkeit vom aktuellen NO_x -Emissionswert, der Restlaufzeit bis zum Ende des Tages und dem einzuhaltenden Tagesmittelwert errechnet das erste Modul der zentralen Regelstrecke einen optimalen internen Sollwert. Dieser kann größer oder kleiner sein als der einzuhaltende Tagesmittelwert, denn relevant ist die Einhaltung der gesetzlichen Vorgaben.

10. Adaptive NO_x -Prognose

Die NO_x und NH_3 -Emissionen werden typischerweise am Kamin gemessen. Da das Rauchgas von der SNCR bis zur Emissionsmessstelle eine Reisezeit von mitunter mehreren Minuten benötigt, beschreiben die Messwerte des Emissionsrechners einen Prozesszustand der schon entsprechend lange in der Vergangenheit liegt. Diese so genannte Totzeit ist für die SNCR-Regelung unvorteilhaft, weil auf etwaige Prozessveränderungen erst verspätet reagiert werden kann.

Um die Auswirkungen dieses Problems zu reduzieren, nutzt die heSNCR ein entsprechendes NO_x -Prognosemodell. Dieses Modell basiert auf Neuronalen Netzwerken und wird auf vorhandenen Prozessdaten so trainiert, dass es auf Grundlage von schneller verfügbaren Messwerten aus dem unmittelbaren Umfeld der SNCR-Eindüsung eine verzögerungsfreie Prognose der NO_x -Emissionen am Kamin errechnet. Diese totzeitfreie Prognose wird anschließend zur Bestimmung der erforderlichen Reagenzmenge genutzt.

Um eine dauerhaft ausreichende Güte dieser Prognose zu erreichen, wird dieses Modell automatisch in geeigneten Zeitintervallen auf den aktuellen Prozessdaten nachtrainiert. Dies ist erforderlich, weil sich die Zusammenhänge zwischen den Prozessgrößen aus verschiedenen Gründen über der Zeit schleichend verändern können.

11. Bestimmung der Reagenzmenge

Die aktuell erforderliche Reagenzmenge wird im Wesentlichen aus drei Informationsquellen bestimmt. Eine interne Vorsteuerung sorgt dafür, dass beispielsweise bei gemessenen Rauchgasmengenänderungen unmittelbar die Ammoniakwassermenge angepasst wird.

Parallel dazu arbeiten verschiedene Regler auf den aktuellen Emissionsmesswerten für NO_x und NH_3 am Kamin sowie auf der NO_x -Prognose, wobei die jeweils aktuellen internen Sollwerte genutzt werden.

Die Ergebnisse dieser Verarbeitungsstränge werden abschließend zu der geforderten Reduktionsmittelmenge fusioniert. Im nächsten Schritt muss dann die Frage beantwortet werden, wie diese Menge auf die verfügbaren Lanzen verteilt wird.

12. Verteilungsalgorithmus

Damit beim SNCR-Verfahren die gewünschte Reaktion zur Zerstörung der Stickstoffoxide stattfinden kann, müssen verschiedene Randbedingungen eingehalten werden. Von erheblicher Bedeutung ist dabei die Rauchgastemperatur an der Stelle, an der das Reduktionsmittel eingedüst wird. Bei unterschiedlichen Lasten kann sich der Bereich der geeigneten Temperaturen verschieben. Damit die SNCR Anlage in allen Lastbereichen zuverlässig funktioniert, werden die Eindüselanzen in mindestens zwei Ebenen eingebaut.

Die Entscheidung darüber, welche Lanze mit welcher Menge an Reduktionsmittel beaufschlagt wird, trifft der Verteilungsalgorithmus (Distribution Algorithm). Eingangsgrößen dieses Moduls sind die Gesamtmenge des Reduktionsmittels, Informationen zur Effizienz der einzelnen Lanzen in verschiedenen Prozesssituationen sowie Angaben über die Verfügbarkeit jeder Lanze. Die letztgenannte Information stellt die Steuerung des Distribution Skids zur Verfügung.

Die Wirksamkeit der einzelnen Lanzen bei der Entstickung des Rauchgases in der aktuellen Betriebssituation wird von dem ALS Modul (Adaptive Lance Select) ermittelt.

Unter Einbeziehung dieser zusätzlichen Information entscheidet der Verteilungsalgorithmus über den Einsatz und die konkrete Beaufschlagung aller Lanzen mit Reduktionsmittel.

13. Adaptive Lance Select

Die wesentliche Aufgabe des Adaptive Lance Select (ALS) Moduls besteht darin, aus historischen Prozessdaten zu ermitteln, unter welchen Bedingungen welche Lanzen am effizientesten arbeiten. Um diese Aufgabe lösen zu können, sind zunächst informative Prozessdaten erforderlich, die im Rahmen der so genannten Prozessexploration gewonnen werden.

Das Explorationsmodul sorgt dafür, dass temporär von der jeweils berechneten Reaktionsmittelverteilung gezielt abgewichen wird. Die jeweilige Durchflussmenge jeder aktiven Lanze wird dazu automatisiert und zufallsgesteuert leicht verändert. Für einen kurzen Zeitraum wird die betreffende Lanze also mit einer höheren oder niedrigeren als der errechneten optimalen Reduktionsmittelmenge beaufschlagt. Diese Maßnahmen führen zu leichten Veränderungen der NO_x-Reduktion der SNCR-Anlage und durch Auswertung entsprechend umfangreicher Datensätze können anschließend Rückschlüsse auf die Wirksamkeit einzelner Lanzen in verschiedenen Prozesszuständen gezogen werden.

Die dabei angewandte Methode erläutert das folgende Prinzipbild.

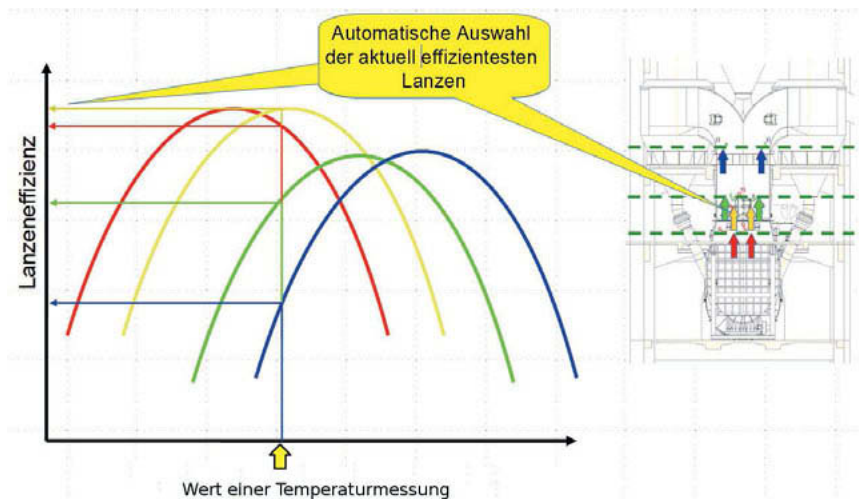


Bild 9: Prinzip der Lanzenauswahl nach Effizienz

Bild 9 zeigt ein fiktives Beispiel zur Erläuterung des Auswahlprinzips anhand der Lanzeneffizienz. Die Effizienz ist auf der Ordinate aufgetragen, auf der Abszisse ist der Wert einer Temperaturmessstelle im Bereich der SNCR aufgetragen. Das ALS Modul bestimmt aus den durch die Exploration gewonnenen informativen Prozessdaten die im Bild 2 dargestellten Effizienzkurven der vier Lanzenebenen in Abhängigkeit von der Temperatur. In diesem vereinfachten Beispiel kann dann darauf aufbauend mit der jeweils aktuell gemessenen Temperatur ermittelt werden, wie effizient die vier Lanzenebenen funktionieren würden. Je nach geforderter Reagenzmittelmenge können nun die effizientesten Lanzen ausgewählt werden.

14. Lanzenmonitoring

Eine weitere Information für das Modul zur Verteilung der Reagenzmenge stellt das Lanzenmonitoring (Injector Condition Monitoring) zur Verfügung. Hier werden kontinuierlich die Soll- und Istwerte der Durchflussmengen aller Lanzen beobachtet und hinsichtlich signifikanter Abweichungen ausgewertet. Treten derartige Abweichungen auf, muss von einer Störung in der Lanze ausgegangen werden. Um negative Auswirkungen auf den SNCR-Betrieb zu vermeiden, werden gestörte Lanzen temporär von der heSNCR-Regelung nicht genutzt. Die-

se Fehlfunktion wird dem Anlagenbetreiber durch einen Alarm in der Leittechnik angezeigt, um eine möglichst schnelle Kontrolle und ggf. Wartung der betroffenen Lanze zu ermöglichen.

1. Literaturverzeichnis

- [1] Pohlkamp, Johannes (2018): Zementherstellung – ein material- und energieintensiver Prozess. <https://www.vdz-online.de/zementindustrie/zement/herstellung/>, zuletzt geprüft am 25.03.2018.
- [2] Achternbosch M., Bräutigam K.-R.: Herstellung von Zementklinker Verfahrensbeschreibung und Analysen zum Einsatz von Sekundärbrennstoffen. Forschungszentrum Karlsruhe,
- [3] Ulrich Lenhard Entwicklung eines physikalischen Modells zur Beschreibung polarisationsaufgelöster, stoßinduzierter Energietransferprozess kleiner Radikal in Flammen: ps-LIF Messungen und Simulationen von OH und NO, https://cuvillier.de/uploads/preview/public_file/4918/3865376983.pdf, zuletzt geprüft am 29.03.2018.
- [4] Harraß, Robin; Hoenig, Volker (2017): Introduction and Overview of present and future legal requirements and their impact on the cement industry. ECRA Seminar Secondary Abatement Technologies, 28.11.2017.
- [5] 17. BImSchV - Siebzehnte Verord. zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes, https://www.gesetze-im-internet.de/bimschv_17_2013/BJNR104400013.html, zuletzt geprüft am 02.04.2018.
- [6] Prof. Dr. Michael Beckmann: Beschreibung unterschiedlicher Techniken und deren Entwicklungspotentiale zur Minderung von Stickstoffoxiden im Abgas von Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken [...] <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/461/publikationen/4196.pdf> zuletzt geprüft am 01.04.2018.
- [7] Friedrich W.Locher, Zement. Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Verlag Bau+Technik, 2000

Entwicklung eines energieeffizienten Verfahrens zur katalytischen Niedertemperatur-Entfernung von NO_x aus industriellen Abgasen

Dr.-Ing. **M. Bittig**, Dipl.-Ing. **S. Kreckel**, M.Sc. **K. Todt**,
Dr.-Ing. **S. Haep**, Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V., Duisburg;
M.Sc. **M. Kasprick**, Dr.-Chem. **W. Suprun**, Dr.-Chem. **R. Gläser**,
Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig, Leipzig

Kurzfassung

Gegenstand der Forschungsarbeiten ist die Entwicklung von maßgeschneiderten Niedertemperatur-Katalysatoren, die in Anwesenheit von NH₃ zu einer quantitativen Umsetzung von NO_x aus Abgasen führen. Diese sollen im Temperaturbereich < 200 °C und bei Gasfeuchten bis ca. 25 Vol.% abs. aktiv sein. Als mögliche Trägermaterialien kommen Aktivkohle, TiO₂ und Zeolithe in Frage. Das Material liegt partikelförmig vor, um als Additiv in den zu reinigenden Gasstrom eingedüst bzw. in ein Festbettfilter eingebracht werden zu können.

Neben der Synthese des entwickelten katalytischen Materials zur Niedertemperaturentstückung stellt auch die verfahrenstechnische Umsetzung bei Gasreinigungsanwendungen im Temperaturfenster unter 200 °C eine Innovation im Sinne der Energieeffizienz dar.

Diese hier beschriebene Anwendung ist besonders attraktiv im Temperaturfenster von 140 – 180 °C, weil dann die Nutzung des Materials im sog. Flugstrom- oder Filterschichtverfahren möglich ist. Dieses Verfahren wird zur Abscheidung saurer Schadstoffe (SO₂, HCl), von Quecksilber und Dioxinen und Furanen bereits häufig eingesetzt. Die dafür verwendeten Adsorbentien haben jedoch keine auslegungsrelevanten reduzierenden Eigenschaften in Bezug auf NO_x.

Der Beitrag präsentiert die Ergebnisse für zwei unterschiedliche Katalysatoren im Temperaturbereich zwischen 120 und 200 °C im trockenen und im feuchten Abgas.

Die Arbeiten wurden über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert, FKZ 18515BG.

1. Ausgangsfragen und Zielsetzung des Projektes

Ziel des Projektes war die Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Entfernung von NO_x aus industriellen Abgasen bei niedrigen Temperaturen (< 200 °C) mittels selektiver katalytischer Reduktion (SCR) mit Ammoniak. Derzeit angewandte Verfahren beruhen auf einem

V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 -Katalysator (oder V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2) in einem Festbettreaktor. Dieser Katalysator zeigt jedoch erst ab Temperaturen über 250 °C [1] einen ausreichend hohen NO_x -Umsatz. Liegt die Abgastemperatur unter diesem Wert, wie es bei kleineren Verbrennungsanlagen der Fall ist, ist ein zusätzliches Aufheizen des Abgasstroms erforderlich, um derzeit verfügbare SCR-Techniken anwenden zu können.

Um die SCR-Technologie auch im Niedertemperaturbereich (NT) nutzen zu können, ist die Entwicklung neuer Katalysatoren erforderlich. Prinzipiell zeigen verschiedene Trägerkatalysatoren mit Übergangsmetalloxiden (ÜMO, z.B. Mn, Cu, Ce) [2–4] als aktiver Komponente auch unterhalb von 200 °C einen hohen NO-Umsatz (bis zu 90 %). Jedoch unterliegen diese Katalysatoren insbesondere durch H_2O und SO_2 , wie sie in realen Abgasen enthalten sind, einer erheblichen Desaktivierung im NT-Bereich [5,6]. Neben einer gezielten Auswahl der Präparationsbedingungen (z.B. Methode, Art des Trägermaterials, Art und Menge an ÜMO) kann auch mit einer nachträglichen Modifizierung (Hydrophobierung) des Katalysatormaterials eine gesteigerte Vergiftungsresistenz erreicht werden, was zu einem erhöhten NO_x -Umsatz unter realen Bedingungen führt. Ein weiterer Aspekt ist die Freisetzung von N_2O , wozu die Katalysatoren während der SCR-Reaktion teilweise neigen. Dessen Bildung sollte vermieden werden, da N_2O zu einem 100 mal größeren Treibhauseffekt als NO führt (300 mal größer als CO_2) [7]. Die Entwicklung geeigneter Katalysatormaterialien und die Untersuchungen ihres Verhaltens unter verschiedenen SCR-relevanten Bedingungen wurden am Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig (ITCL) durchgeführt. Folgende Fragestellungen wurden hier bearbeitet:

- Welches Trägermaterial gewährleistet einen hohen NO_x -Umsatz, hohe N_2 -Selektivität und hohe Resistenz gegen H_2O und SO_2 ?
- Welche Art und Zusammensetzung (mono- oder bimetallich) der aktiven Komponente gewährleistet einen hohen NO_x -Umsatz, hohe N_2 -Selektivität und hohe Resistenz gegen H_2O und SO_2 ?
- Welche Präparationsmethoden liefern Katalysatoren mit hohem NO_x -Umsatz, hoher N_2 -Selektivität und hoher Resistenz gegen H_2O und SO_2 ?
- Wie kann eine Hydrophobierung der Katalysatoren mit Organosilylgruppen (Hydrophobierung) zu einer erhöhten H_2O -Resistenz führen und dabei dennoch die katalytische Aktivität erhalten bleiben?

Neben der Katalysatorentwicklung war die Entwicklung eines verfahrenstechnischen Konzeptes zur Anwendung des Materials in bestehende Abgasreinigungstechniken und die Erarbeitung verbindlicher Empfehlungen in Bezug auf optimale Betriebsbedingungen ein wesentliches Projektziel. Die dafür erforderlichen Arbeiten wurden am Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA) durchgeführt. Folgende Fragestellungen wurden hier bearbeitet:

- Welche Eigenschaften weist das Kompositmaterial im Flugstrom auf? Lässt es sich gut im Gasstrom verteilen, neigt es zu Agglomeration, haftet es an den Wandungen, wie ist die Reaktivität im Flugstrom?
- Welche Eigenschaften bildet der Katalysator im Filterkuchen aus? Wie ist die Katalysatoraktivität im Filterkuchen, neigt es zu Verbackungen?
- Wie ist das Abreinigungsverhalten und die Rezirkulierbarkeit des Katalysators?
- Ist eine Regeneration des Katalysators wirtschaftlich sinnvoll und in welcher Form kann diese umgesetzt werden?
- Ist der Einsatz einer Wärmekammer für den zu rezirkulierenden Katalysator gemäß dem Ansatz „storage-reaction“ eine wirtschaftlich sinnvolle Alternative?

Im Folgenden wird ein Überblick über die erzielten Ergebnisse gegeben. Der ausführliche Ergebnisbericht ist unter [8] verfügbar.

2. Entwicklungsarbeiten zur Herstellung und Optimierung von Katalysatoren auf der Basis von Übergangsmetall(oxid)en auf geeigneten Trägermaterialien

Zur Entwicklung eines Katalysators für die NH_3 -SCR-De NO_x bei Temperaturen unter 200 °C wurden verschiedene Mischoxidsysteme mittels Excess-Solution-Imprägnierung vom Trägermaterial hergestellt, eine Methode die auch in industriellem bzw. größerem Maßstab ohne großen Aufwand und kostengünstig angewandt werden kann.

Der Prüfstand am ITCL

Die Testung der Katalysatorproben erfolgte in einem Mikro-Festbett-Flow-Reaktor. Bild 1 zeigt ein Foto sowie das Fließbild der verwendeten Apparatur, in Tabelle 1 sind die charakteristischen Daten gelistet.

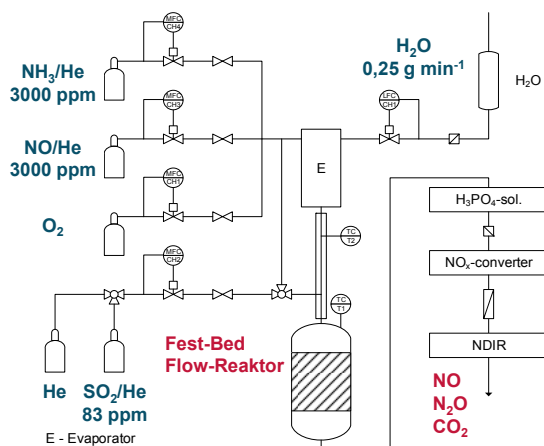


Bild 1: Foto und Fließbild der NH₃-SCR-Apparatur am Institut für Technische Chemie, Universität Leipzig ITCL

Tabelle 1: Charakteristische Daten der NH₃-SCR-Apparatur

Festbett-Flow-Reaktor (Quarzglas, d _{in} = 6 mm)		
	Range	Standard
Katalysatormenge:	50 – 300 mg	200 mg
Partikelgröße:	100 – 300 µm	
Temperatur:	120 – 800 °C	
Total-Gasflow:	300 ml min ⁻¹	120 ml min ⁻¹
GHSV:	≤ 70.000 h ⁻¹	30.000 h ⁻¹
Edukte:	≤ 2000 ppm NO (oder NO ₂) ≤ 1000 ppm NH ₃ ≤ 25 Vol.-% O ₂	500 ppm NO (oder NO ₂) 575 ppm NH ₃ 4 Vol.-% O ₂
für Vergiftungsversuche	≤ 35 Vol.-% H ₂ O	50 ppm SO ₂ 4,5 Vol.-% H ₂ O

Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

Es wurde zunächst nach einer geeigneten Aktivkomponente (Übergangsmetalloxyd) gesucht. Hier stellte sich Mn-Oxid als vielversprechender Kandidat mit einem hohen NO-Umsatz von 88 % bei 150 °C heraus. Jedoch zeigt sich bei Mn-Oxid, beladen auf verschiedenen kommerziellen Titanoxiden, die sich durch textuelle Eigenschaften unterscheiden, eine hohe Selektivität zur Bildung von Lachgas N₂O als ungewünschtem Nebenprodukt (bis zu 55-82 % N₂O-Ausbeute bei 150-250 °C).

Die dann folgenden Untersuchungen sollten das Ziel haben, einen selektiven Katalysator zu finden, der einen ähnlich hohen NO-Umsatz (oder noch höher) bei jedoch drastisch verminderter N₂O-Ausbeute aufweist und dabei auch möglichst resistent gegen Desaktivierung durch H₂O und SO₂ ist. Zur Steigerung der Resistenz gegen H₂O wurde zum einen das oxidische Katalysatormaterial optimiert und zum anderen der Effekt einer möglichen Hydrophobierung auf die katalytische Aktivität untersucht. So bewirkt der Einsatz von Mn(II)-Nitrat anstatt Mn(II)-Acetat als Precursor bei der Katalysatorherstellung eine verminderte N₂O-Ausbeute der resultierenden Katalysatoren. Es wurde festgestellt, dass bei Verwendung von TiO₂-Trägermaterialien aufgrund von Sinterung die Calciniertemperatur 350 °C nicht überschreiten sollte, um eine große spezifische Oberfläche zu erhalten, und dass die Mn-Beladung nicht höher als n(Mn)/n(Ti) = 0,2 (für Hombikat 8062) sein sollte, um die N₂O-Ausbeute niedrig zu halten. Auch die Anwendung mischoxidischer Trägermaterialien aus mindestens zwei Metallen (z.B. Ti- und

Si- bzw. Al- und Si-Oxide) führen zu einer drastisch verringerten N_2O -Ausbeute. Die Ursache dafür liegt in einer Stabilisierung von Mn-Oxiden in höheren Oxidationsstufen, welche eine verminderte Oxidationsaktivität gegenüber der unerwünschten Oxidation von NH_3 zu N_2O bzw. NO_x bewirkt. Durch Verwendung von mischoxidischen Trägermaterialien wie $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ wurde auch eine geringere Wechselwirkung der Katalysatoren mit H_2O festgestellt, die sich in einer geringeren Desaktivierung des Katalysators in Gegenwart von H_2O auszeichnet

Um die katalytische Aktivität im NT-Bereich zu erhöhen und die Bildung von N_2O zu reduzieren, wurden bimetallische Mischoxiddkatalysatoren auf der Basis von TiO_2 (HK 8602) und Mn+Cu, Mn+Fe, Mn+Ce sowie Fe+Cu-Oxiden mit unterschiedlichen Molarverhältnissen Metall1/Metall2 (1.0, 0.75, 0.5 und 0.25) hergestellt und bei konstanten Reaktionsbedingungen auf die DeNO_x-Aktivität getestet. Diese Versuche zeigten, dass zwischen oben genannten Mischoxiddkatalysatoren nur (Mn0.75+Ce0.25)Ox/ TiO_2 eine verminderte N_2O -Ausbeute ($<1\%$) und einen erhöhten NO_x -Umsatz (75-99 %) im Vergleich zu Mn/ TiO_2 im Temperaturbereich von 100 bis 200 °C aufweist. Bei anderen Mn-Cu-, Mn-Fe- und Fe-Cu-oxidhaltigen Katalysatoren lässt sich zwar die N_2O -Ausbeute im Vergleich zu Mn/ TiO_2 drastisch reduzieren, dabei wird aber auch die Aktivität bzw. der NO_x -Umsatz im NT-Bereich signifikant herabgesetzt [5]. Die Resistenz gegen Desaktivierung durch H_2O und SO_2 von MnO_x/ TiO_2 konnte jedoch nicht durch die Anwesenheit von Fe oder Cu gesteigert werden, ob dies mit einem binären Mn-Ce-oxidhaltigen Katalysator möglich ist, ist Gegenstand des Nachfolgeprojektes.

Die Modifizierung der NH_3 -SCR-Katlysatoren mit Organosilylgruppen (Hydrophobierung) konnte grundsätzlich eine geringere Desaktivierung durch H_2O bewirken, jedoch werden die aktiven Zentren von Mn/Si-Ti- und Cu/Si-Al-Katalysatoren auch durch die Organosilylgruppe an sich abgeschirmt bzw. deaktiviert. Durch Modifizierung mit PhSi- anstatt Me_3Si -Gruppen kann sowohl ein stärkerer hydrophober Effekt als auch eine geringere Desaktivierung der Katalysatoren im H_2O -freien Gasstrom erzielt werden. Auch ein geringer Gehalt (ca. 2 Ma.% an PhSi-Gruppen erhält einen hohen NO-Umsatz von ca. 60-65 % bei 200 °C. Jedoch konnte mit den effizienten PhSi-Gruppen nur Cu/Si-Al modifiziert werden. Für den an sich schon vergiftungsresistenteren Mn/Si-Ti-Katalysator war eine Hydrophobierung nur mit den weniger effizienten Me_3Si -Gruppen erfolgreich [8].

Auf Basis der Untersuchungen am ITCL wurden zwei unterschiedliche Katalysatormaterialien für die weiterführende Verfahrensentwicklung ausgewählt. Dabei handelt es sich um einen Mn-oxidhaltigen Katalysator auf der Basis eines $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Trägermaterials und um einen Cu-oxidhaltigen Katalysator auf der Basis eines $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Trägermaterials. Die Trägermaterialien sind kommerziell erhältliche Produkte. Mit Unterstützung eines Katalysatorherstellers konnten jeweils 500 g der Katalysatoren für die Untersuchungen am IUTA hergestellt werden.

3. Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit der Katalysatormaterialien im Filterschichtverfahren

Um beurteilen zu können, ob die entwickelten Katalysatormaterialien unter praxisrelevanten Bedingungen die gewünschte und erforderliche Leistungsfähigkeit erbringen, müssen die Eigenschaften des Materials zusätzlich zum Micro-Festbett-Reaktor auch im Flugstrom und am Filtertuch untersucht werden.

Der Prüfstand am IUTA

Es wurde eine Pilotanlage aufgebaut, der das scale-down eines Filterschichtverfahrens darstellt. Kernstück des Versuchsstandes ist ein Filterprüfstand nach VDI 3926 für abreinigbare Filtermedien, an dem umfangreiche Modifikationen vorgenommen wurden, um den Anforderungen des Projektes zu entsprechen. Bild 2 zeigt den schematischen Aufbau des Versuchsstandes inkl. der zu- und abgehenden Stoffströme.

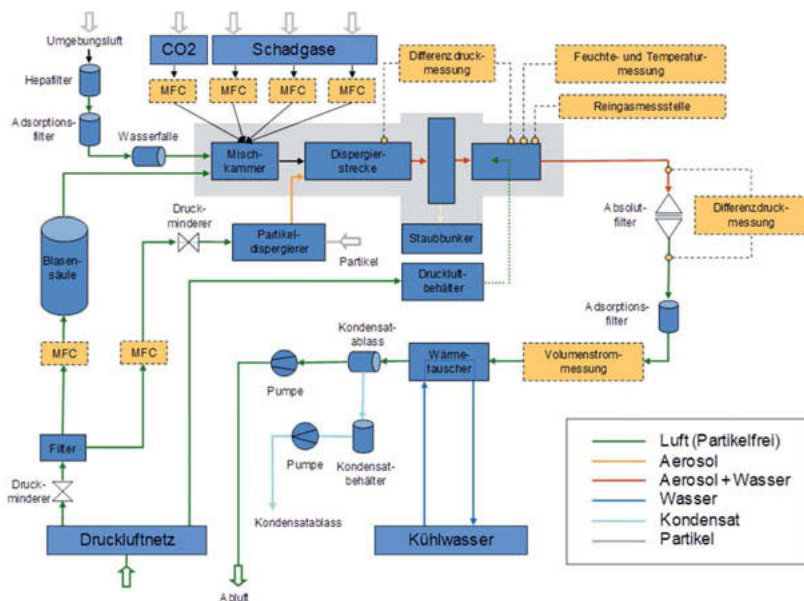


Bild 2: Schematischer Aufbau des IUTA-Versuchsstandes inkl. der Peripherie

An diesem Prüfstand können zusätzlich zur Leistungsfähigkeit des Materials hinsichtlich der katalytischen Wirkung auch Materialeigenschaften wie Dosierfähigkeit und Abreinigbarkeit untersucht werden.

Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

Im Flugstrom zeigte der $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator nicht die erwarteten Eigenschaften. Aufgrund des Fließverhaltens des Materials konnte kein stabiler Filterkuchen aufgebaut werden. Der mit dem $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator erzielte NO-Umsatz blieb mit max. 40 % bei 200 °C ebenfalls deutlich hinter den Erwartungen zurück. Deshalb wurde versucht, über eine Vermischung des Katalysators mit dem Teststaub Pural NF, der nachweislich über gute Eigenschaften im Flugstrom und in der Filterschicht verfügt, eine Stabilisierung des Verfahrens zu erreichen. Damit sollte ausgeschlossen werden, dass der geringe NO-Umsatz auf Lücken im Filterkuchen zurückzuführen ist. Mit dieser Maßnahme gelang zwar eine gewisse Stabilisierung des Filterkuchens (nachgewiesen über konstante Abreinigungszyklen), allerdings wurde eine Erhöhung des NO-Umsatzes nicht erreicht.

Weiterhin wurde versucht, über die Konditionierung des Abgases mit Feuchte (16 Vol.%) und über den Einsatz anderer Filtermaterialien eine Verbesserung der Produkteigenschaften im Flugstrom und auf der Filterschicht zu erreichen. Beide Maßnahmen blieben ohne einen signifikanten Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Materials. Damit ist das Katalysatormaterial CuO_x auf einem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Träger für das angestrebte Verfahren nicht geeignet.

Demgegenüber zeigte der MnO_x -Katalysator auf der Basis eines $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Trägers sehr gute Eigenschaften für den Einsatz im Flugstrom. Insgesamt ist der NO-Umsatz im betrachteten Temperaturbereich sehr gut. Unter optimierten Bedingungen konnte im trockenen Gasstrom ein NO-Umsatz von bis zu 90 % erreicht werden. Insbesondere der Einsatz des Materials zur Reduzierung von NO_x -Spitzen und zur sicheren Einhaltung des Grenzwertes unter Ausnutzung des NH_3 -Schlupfs hinter einer SNCR scheint mit einem NO-Umsatz von fast 50 % auch bei Temperaturen von 140 °C möglich.

Ein wesentlicher Teil des NO_x -Umsatzes wird durch das Katalysatormaterial erreicht, das über den sich aufbauenden Differenzdruck in die Hohlräume des Filtermaterials eingebunden wird. Allein die Grundbelegung des Filters (das Material, das beim Abreinigen auf und im Filtertuch verbleibt) erzeugt einen NO-Umsatz von 60 %.

Dementsprechend hat der Differenzdruck einen entscheidenden Einfluss auf die Reingaskonzentrationen. Ursächlich dafür ist nicht nur die Katalysatormenge bzw. die Filterkuchendicke, die mit steigender Druckdifferenz über den Filter ebenfalls zunimmt, sondern auch der Druck, mit dem das Katalysatormaterial beschleunigt in die Filtertuchmatrix migriert. Die größten Unterschiede zwischen den Druckstufen gibt es zwischen 10 und 14 mbar. Eine weitere Erhöhung auf 16 mbar erbringt nur noch einen moderaten Zuwachs im Enstickungsgrad von ca. 2 %.

Die Anwesenheit von Feuchte im NO_x -haltigen Gasstrom mindert den NO-Umsatz deutlich. Offensichtlich kommt es zusätzlich zu einer Adsorption von Wasser am Katalysatormaterial. Bei vergleichbaren Betriebsparametern sank der NO-Umsatz um ca. 35 % (von ca. 85 % im trockenen auf ca. 50 % im feuchten Gas). Dabei hat der Anteil der Feuchte einen nur untergeordneten Einfluss auf den Entstickungsgrad. Demgegenüber beeinflusst der Anteil der Feuchte die Adsorption von NH_3 auf dem Katalysatormaterial. Mit zunehmender Feuchte nimmt diese ebenfalls zu.

Die Rezirkulationsversuche zeigten, dass der $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ Katalysator langzeitstabil ist und nicht zur schnellen Alterung bzw. Desaktivierung neigt. Dies gilt sowohl im trockenen als auch mit niedrigerem NO-Umsatz im feuchten Abgas.

Es wurden zwei unterschiedliche Methoden zur Regeneration des Katalysatormaterials nach Desaktivierung mit Feuchte untersucht, externe Trocknung im Muffelofen (200 °C, Verweilzeit 4 h) und Trocknung auf dem Filter durch einen trockenen Abgasstrom.

Keine der beiden Methoden führte zur vollständigen Regeneration des Katalysators bis auf die Aktivität des Frischmaterials. Die Trocknung des wasserkontaminierten Katalysators im Muffelofen war dennoch erfolgreich, die damit bei 200 °C erzielte Leistungsfähigkeit blieb mit 82 % nur 5 % hinter dem mit Frischmaterial erzielten NO-Umsatz zurück. Damit ist mit vergleichsweise geringem Aufwand eine Regeneration des durch Feuchte partiell desaktivierten Katalysators möglich.

Durch die Anwesenheit von 50 ppm SO_2 im Gas bricht der NO-Umsatz ein. In orientierenden Messungen konnte bei 200 °C nur ein maximaler NO-Umsatz von ca. 40 % erreicht werden. Dieses Ergebnis muss durch weitere Langzeittestungen in Ab- und Anwesenheit von Wasser, SO_2 und simultaner Präsenz von Feuchte und SO_2 detailliert untersucht bzw. bestätigt werden.

4 Ausblick

Die Untersuchungen unterstreichen die zielführende Vorgehensweise durch die beiden Säulen „Produktentwicklung“ und „Verfahrensentwicklung“. Wegen des nur in begrenzter Menge zur Verfügung stehenden Materials konnten die Versuche jedoch nur in begrenztem Umfang durchgeführt werden. Dies betrifft insbesondere Langzeituntersuchungen bis zur Einstellung eines stationären Zustands und vertiefte Untersuchungen für ausgesuchte Parameter. Auf Basis der Versuchsergebnisse ist es nun gerechtfertigt, das $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Material im kg-Bereich herstellen zu lassen, um die benötigten Langzeituntersuchungen durchführen zu können. Weiteres Entwicklungspotenzial wird in der Kombination von $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Mischoxidsystemen mit einer weiteren vielversprechenden aktiven Komponente wie z.B. Ce- und /oder Fe-Oxid gesehen.

Darüber hinaus werden vertiefte Untersuchungen im Bereich des Trägermaterials angestrebt. Für die Anwendungsfälle, in denen eine Regenerierung nicht möglich oder nicht sinnvoll ist, soll ein kostengünstiges Trägermaterial gefunden werden, das sich für „Einwegkatalysatoren“ eignen kann. Je nach Wahl des Trägers und Beschaffenheit des Abgases kann dieses Trägermaterial adsorptive Eigenschaften gegenüber Wasserdampf und bestimmten im Abgas enthaltenen Schadstoffen aufweisen. Bei Verwendung eines in der Abgasreinigung bereits etablierten Sorbens als Trägermaterial für die NT-SCR-Katalyse könnte neben der Entstickung auch die simultane Abscheidung weiterer Schadstoffe durch Adsorption am Träger gelingen, z. B. Dioxine/Furane und Quecksilber an aktiviertem Kohlenstoff.

All diese Überlegungen und offenen Fragen werden in einem neuen Forschungsvorhaben mit dem Ziel verfolgt, eine Verbesserung der Produkteigenschaften und eine Erweiterung des Einsatzbereiches zu erreichen. Diese Produktentwicklung eröffnet Möglichkeiten, die bestehende DeNOx-Technologie, welche auf „katalytischer Entstickung“ bzw. NH₃-SCR basiert, energieeffizienter zu gestalten sowie in andere Industriebereiche zu integrieren und diese damit zu verbessern.

Das Folgevorhaben wird ebenfalls über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert, FKZ 19650BG. Sollte Interesse an der Mitwirkung im Projektbegleitenden Ausschuss bestehen, wenden Sie sich bitte an die Forschungsstellen.

- [1] Lietti, L., Nova, I., Forzatti, P.: Top. Catal. 11-12 (2000) 111.
- [2] Yao, X., Kong, T., Yu, S., Li, L., Yang, F., Dong, L.: Applied Surface Science 402 (2017) 208
- [3] Thirupathi, B., Smirniotis, P.G.: Appl. Catal., B 110 (2011) 195
- [4] Huang, X., Ma, Z., Lin, W., Liu, F., Yang, H.: Catalysis Communications 91 (2017) 53
- [5] Zhu, L., Zhong, Z., Yang, H., Wang, C.: Water Air Soil Pollut 227 (2016)
- [6] Xie, G., Liu, Z., Zhu, Z., Liu, Q., Ge, J., Huang, Z.: J. Catal. 224 (2004) 36
- [7] United Nation Framework Convention on Climate Change, 2013, Abgerufen am 22. 09.2017 http://unfccc.int/ghg_data/items/3825.php
- [8] http://www.veu.de/index.php?article_id=28&clang=0&show=detail&id=540&search=18515

Katalytische Abluftreinigung: Verminderung des NO_x-Ausstoßes industrieller Kaffeeröst- anlagen unter Verzicht des Einsatzes zusätzlicher Reduktionsmittel

Dr.-Ing. **Michael Wanner**, ReiCat GmbH, Gelnhausen

Kurzfassung

Nach dem Stand der Technik werden zur Reduzierung der flüchtigen organischen Verbindungen (VOC, volatile organic compounds) in der Abluft industrieller Kaffeeröstanlagen Oxidationskatalysatoren eingesetzt, die als katalytisch aktive Komponente Edelmetalle enthalten. Mit diesen Katalysatoren gelingt die Reduzierung der VOC's auf Werte weit unterhalb der vorgeschriebenen Grenzwerte.

Die organischen Verbindungen, die während der Röstung des Rohkaffees freigesetzt werden, enthalten eine Vielzahl von Substanzen, die organisch gebundenen Stickstoff enthalten, wie z.B. das Koffein. Diese werden bei der standardmäßigen Oxidation der VOC's zu Stickoxiden umgesetzt. Selbst unter sanften Röstbedingungen wird so viel organisch gebundener Stickstoff freigesetzt, dass durch eine nachfolgende Oxidation der Grenzwert für NO_x gemäß neuester Fassung der TA Luft deutlich überschritten wird.

Es wird über die Erprobung eines neuen, zweistufigen Katalysatordesigns berichtet. Dabei werden in einer ersten Stufe die organischen Verbindungen, in denen Stickstoff gebunden ist, oxidiert. Die Reaktivität des Katalysators wurde so gewählt, dass der gebundene Stickstoff dabei nicht zu Stickoxid umgewandelt wird. In der ersten Katalysatorstufe werden jedoch nicht alle organischen Verbindungen umgesetzt. Es wird daher ein Oxidationskatalysator nachgeschaltet, der die verbleibenden organischen Verbindungen unter nahezu unveränderten Reaktionsbedingungen oxidiert. Das neue Design vermeidet die Bildung von NO_x und benötigt daher keinen Zusatz von Reduktionsmitteln, welche für die nachträgliche Reduktion von NO_x (SCR – selective catalytical reduction) erforderlich sind. Die Wirksamkeit des Katalysatordesigns konnte anhand von Abgasmessungen nachgewiesen werden. Die gesetzlichen Grenzwerte wurden sowohl für flüchtige organische Verbindungen (VOC) als auch für Stickoxide (NO_x) eingehalten.

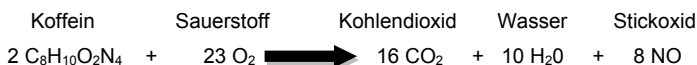
1. Die Problemstellung

Nach dem Stand der Technik werden zur Reduzierung der flüchtigen organischen Verbindungen (VOC, volatile organic compounds) in der Abluft industrieller Kaffeeröstanlagen Oxidationskatalysatoren eingesetzt, die als katalytisch aktive Komponente Edelmetalle enthalten. Mit diesen Katalysatoren gelingt die Reduzierung der VOC's auf Werte weit unterhalb der vorgeschriebenen Grenzwerte.

Tabelle 1: Relevant Grenzwerte gemäß TA-Luft

Stickoxide (NOx)	350 mg/m ³ (noch: Zielwert)
Flüchtige organische Substanzen (VOC) (Grenzwert Formaldehyd 15 mg/m ³ berücksichtigt)	35 mg/m ³

Die organischen Verbindungen, die während der Röstung des Rohkaffees freigesetzt werden, enthalten eine Vielzahl von Substanzen, die auch organisch gebundenen Stickstoff enthalten, wie z.B. das Koffein. Diese werden bei der standardmäßigen Oxidation der VOC's zu Stickoxiden umgesetzt. Die Oxidation von Koffein verläuft nach folgender Reaktionsgleichung:



Diese Gleichung dient als Beispiel für alle enthaltenen stickorganischen Verbindungen, die in ähnlicher Weise umgesetzt werden. Je effektiver die katalytische Oxidation erfolgt, desto höher ist die Beladung mit Stickoxiden des gereinigten Abgases. Optimale Reaktionsbedingungen für die Oxidation erzeugen ein Maximum an Stickoxiden im gereinigten Abgas.

Selbst unter sanften Röstbedingungen wird so viel organisch gebundener Stickstoff freigesetzt, dass durch eine nachfolgende Oxidation der Grenzwert (Zielwert) für NOx gemäß neuester Fassung der TA Luft deutlich überschritten wird.

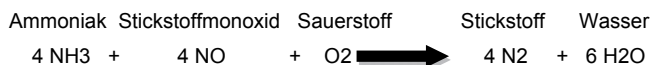
Die Einhaltung der Grenzwerte wird dadurch erschwert, dass sowohl die Prozessbrenner der Kaffeeröstanlagen als auch die für die Einhaltung der Prozessbedingungen der katalytischen Oxidation eventuell notwendigen Stützbrenner eine zusätzliche Grundlast an NOx erzeugen.

2. Existierende Lösungsansätze

Eine naheliegende Lösung stellt das SCR (selective catalytical reduction)-Verfahren dar, so wie es in analoger Weise als Abgasreinigung von Dieselmotoren eingesetzt wird. Mit diesem Verfahren können im Abgas enthaltene Stickoxide entfernt werden. Für die Nachbehandlung der Abgase aus dem Kaffeeröstprozess sind demnach zwei Verfahrensschritte notwendig:

1. Oxidation der flüchtigen organischen Substanzen
2. Nachfolgende Reduktion der NO_x mittels SCR- Katalysatoren

Das SCR-Verfahren kann durch nachstehende Reaktionsgleichung veranschaulicht werden, wobei in diesem Beispiel als Reduktionsmittel Ammoniak verwendet wird:



Man kann mit diesem Verfahren sicher die Grenzwerte einhalten, aber es benötigt den zusätzlichen Einsatz von Reduktionsmitteln (hier: Ammoniak), was in der Lebensmittelindustrie auf breite Ablehnung stößt. Weiterhin ist für die gleichmäßige und verhältnismäßige Dosierung der Reduktionsmittel sowohl ein erhöhter apparativer als auch ein erhöhter regeltechnischer Aufwand notwendig.

Ein weiterer Lösungsansatz zur Minderung der Stickoxide im Abgas wurde bereits im Rahmen dieser Tagungsreihe vorgestellt [1]. Dabei handelt es sich um einen dreistufigen katalytischen Prozess, bei dem zunächst nur ein Teilstrom des Röstabgases oxidiert wird, während der andere Teilstrom im Bypass um den Oxidationskatalysator herumgeführt wird.

Darauffolgend werden beide Teilströme zusammengeführt und über einen reduktiv wirkenden Katalysator geleitet. Hierbei werden die in der ersten Oxidationsstufe entstandenen Stickoxide weitreichend entfernt. Als Reduktionsmittel dienen die im Rohgas enthaltenen organischen Substanzen, die über den Bypass geführt wurden und somit nicht in der ersten Stufe oxidiert worden sind. Die dritte Stufe besteht wieder aus einem Oxidationskatalysator zur Oxidation der verbleibenden organischen Verbindungen.

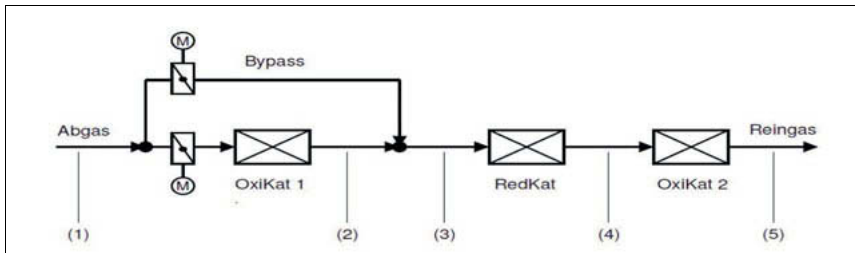


Bild 1: 3-stufiger Prozess ohne Zugabe zusätzlicher Reduktionsmittel

In diesem Verfahren wird auf den Einsatz von zusätzlichen Reduktionsmitteln verzichtet. Die Reduktion der Stickoxide hängt im Wesentlichen davon ab, wie groß die Menge des im Bypass um den Oxidationskatalysator (OxiKat 1) geführten Abgases ist. In den Versuchen wurde eine Reduktion von bis zu 60% der Stickoxidbelastung erreicht. Es ist nicht klar, ob mit einer Restbelastung von 40% NO_x in jedem Fall die Zielwerte eingehalten werden können. Wie im oben dargestellten SCR-Verfahren ist auch hier der apparative und regeltechnische Aufwand erhöht.

3. Neuer Ansatz: Vermeidung von Stickoxiden mithilfe des ViNox®-Katalysators

Alle o. g. Verfahren zielen darauf ab, die während der Oxidation entstehenden Stickoxide durch nachträgliche Reduktion zu entfernen. Im Gegensatz dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, die Entstehung von Stickoxiden zu vermeiden.

Dazu wurde nach einem Katalysatormaterial gesucht, welches die stickstofforganischen Verbindungen weitreichend und ohne Stickoxidbildung oxidieren kann. In einer weiteren Oxidationsstufe sollte ein Standardoxidationskatalysator nachgeschaltet werden, um verbleibende organische Verbindungen zu oxidieren. Günstiger Weise sollte der Katalysator zur Oxidation der stickstofforganischen Verbindungen die gewünschten Ergebnisse unter Betriebsbedingungen erzielen, die den Betriebsbedingungen der nachfolgenden Oxidation der verbleibenden organischen Verbindungen entsprechen, um den zusätzlichen Aufwand so gering wie möglich zu halten.

4. Der Versuchsstand

Für die Versuche wurde mit einem Hersteller von Kaffeeröstern ein Kooperationspartner gefunden, welcher in seinem Technikum einen Kaffeeröster mit einer Leistung von 15 kg/Batch Rohkaffee zur Verfügung stellte. Er hat diesen während der Versuche betrieben.

ReiCat GmbH stellte das Abluftreinigungssystem sowie die Analysengeräte zur Verfügung.

Tabelle 2: Eingesetzte Analysengeräte

Analyse von	Gerät
VOC	Ersatec Smart FID
NOx	Draeger MSI 150/EM200

Den Aufbau des Abluftreinigungssystems verdeutlicht Bild 2. Über eine flexible Leitung wird das Rohgas zugeführt und über einen Stützbrenner auf die notwendige Prozesstemperatur erwärmt. In der nachfolgenden Katalysatorkammer wird das Rohgas zunächst über den ViNox®-Katalysator und anschließend über einen Standardoxidationskatalysator geführt. Der Versuchstand verfügte über Gasentnahmestellen am Eintritt in die Katalysatorkammer, zwischen den Katalysatorbetten sowie am Austritt des Reinigungssystems. Dadurch war es möglich, den Einfluss der einzelnen Stufen auf das Ergebnis zu bestimmen.

Für die Katalysatorkammer wurde eine Modulbauweise entwickelt, die es ermöglichte Katalysatorbetten relativ schnell zu wechseln, um unterschiedlich bestückte Katalysatormodule ggf. auch in unterschiedlichen Reihenfolgen zu testen.

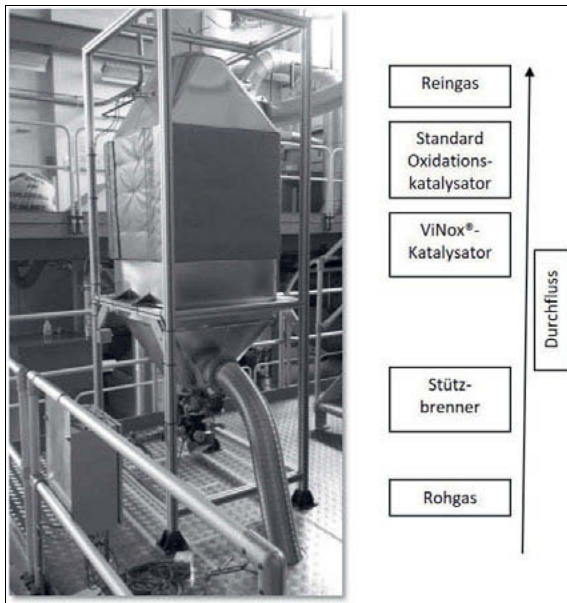


Bild 2: Versuchsaufbau neues Katalysatordesign mit ViNox®-Katalysator

5. Messergebnisse

Charakterisierung des Standardverfahrens unter Verwendung eines Oxidationskatalysators

Die Mengen an Verunreinigungen an organischen (auch Stickstoff-) Verbindungen werden durch viele Faktoren beeinflusst. Zu nennen sind hier:

Kaffeesorte

Je nach Kaffeesorte sind bekannterweise auch unterschiedliche organische Bestandteile im Abgas enthalten. In den Versuchen wurden die Kaffeesorten Robusta und Arabica verwendet. Bei der Röstung der Sorte Robusta werden typischerweise höhere Gehalte an organischen Substanzen in der Abluft festgestellt, während die Verwendung von Arabica eher eine geringer beladene Abluft ergibt.

Art der Röstung (Röstdauer/Röstgrad)

Dunkle Röstungen die durch Rösten bei hohen Temperaturen und ggf. verlängerter Röstdauer erreicht werden, erzeugen im Allgemeinen eine höhere Fracht an organischen Stoffen im Röstabgas.

In einer ersten Messreihe wurden die Abgaswerte ermittelt (Bild 3), die für die Röstung der Kaffeesorte Robusta an dem Testsystem mit einem festgelegten Röstprogramm erhalten werden, wobei die Katalysatorkammer nur mit einem für Kaffeeröstanlagen typischen Oxidationskatalysator bestückt wurde. Für den Röstprozess galten folgende Versuchsbedingungen:

Tabelle 3: Versuchsbedingungen Röstprogramm

Röstdauer	ca. 15 min/Batch
Abgastemperatur Beginn der Röstung	ca. 150 °C
Abgastemperatur Ende der Röstung	ca. 200 °C

Während der ersten drei Röstungen wurde das Abgas nach dem Katalysator entnommen und analysiert. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind im Rahmen der Grenzen, die durch die Bedienung des Rösters gegeben sind, reproduzierbar. Man erkennt die hohe Belastung der gereinigten Abluft mit NO_x, dessen Konzentration in der Spitze ca. 2000 mg/m³ (im Durchschnitt ca. 500 mg/m³) betrug, während Kohlenmonoxid (CO) kaum nachweisbar war, und die flüchtigen organischen Substanzen mit einem Durchschnittswert von 17 mg/m³ unter den geforderten Grenzwerten blieben.

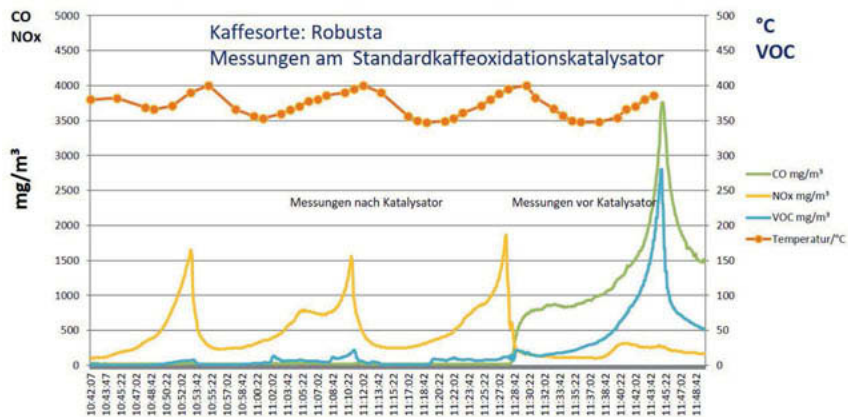


Bild 3: Abluftmessungen am Oxidationskatalysator

Danach wurde die Messstelle geändert und das Abgas am Eintritt in die Katalysatorkammer vermessen. Die Werte für NO_x haben im Verlauf der Röstung ca. 260 mg/m³ nicht überschritten. Auffallend dagegen sind die hohen Werte für Kohlenmonoxid (bis ca. 4000 mg/m³), die zum Ende des Röstvorgangs entstehen. Zeitgleich steigen auch die Werte für die VOC's. Die in dieser Messung festgestellte Beladung von maximal ca. 300 mg/m³ liegt jedoch unterhalb der erwarteten Werte. Dennoch überschreitet der Mittelwert (ca. 60mg/m³) die gesetzlichen Anforderungen deutlich. In anderen Messungen konnten auch höhere Konzentrationen (bis zu ca. 100 mg/m³ im Durchschnitt) festgestellt werden.

Erprobung der Kombination ViNox®-Katalysator / Standardoxidationskatalysator

Die Kombination ViNox®-Katalysator / Standardoxidationskatalysator wurde unter gleichen Bedingungen wie bei der Charakterisierung des Standard-Verfahrens durchgeführt:

Tabelle 4: Versuchsbedingungen Röstprogramm

Kaffeesorte	Robusta
Röstdauer	ca. 15 min/Batch
Abgastemperatur Beginn der Röstung	ca. 150 °C
Abgastemperatur Ende der Röstung	ca. 200 °C

Die Wirksamkeit des Designs zeigt exemplarisch das Diagramm (Bild 4).

Zu Beginn wurde für mehrere Röstungen die Gasqualität nach dem ViNox®-Katalysator und vor dem Oxidationskatalysator überprüft. Man erkennt, dass die Werte für NO_x bei dieser Messung gering geblieben sind (durchschnittlich ca. 50 mg/m^3). Auch die Werte für die VOC's und CO liegen unterhalb der Werte, die für das unbehandelte Abgas ermittelt wurden. VOC's und Kohlenmonoxid werden also teilweise, jedoch nicht vollständig, oxidiert. Die Werte für die VOC's erfüllen noch nicht die gesetzlichen Grenzwerte.

Darauffolgend wurde das Abgas nach beiden Katalysatoren analysiert. Man erkennt, dass die Werte für CO und VOC nun unterhalb der gesetzlichen Grenzwerte liegen. Die NO_x -Konzentration ist dagegen leicht angestiegen (ca. 130 mg/m^3 im Durchschnitt), liegen aber deutlich unter dem Zielwert für den gesetzlichen Grenzwert von 350 mg/m^3 . Die Maximalwerte für NO_x am Ende der Röstung lagen bei ca. 220 mg/m^3 .

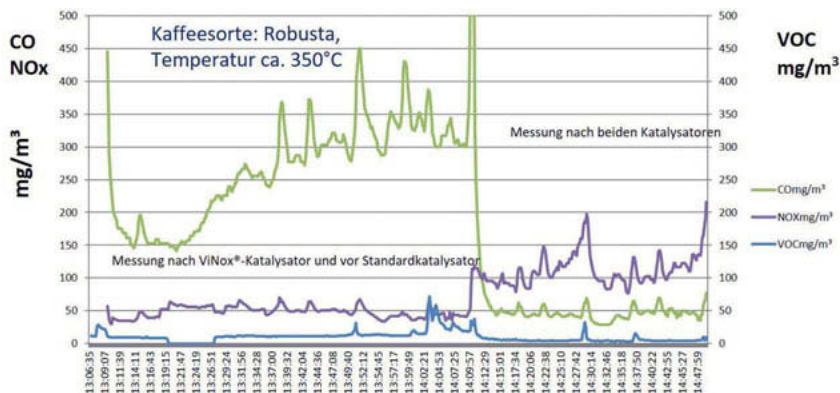


Bild 4: Abluftmessungen der Kombination ViNox®-Katalysator / Standardoxidationskatalysator

Vergleichende Messung der Kombination ViNox®-Katalysator / Standardoxidationskatalysator mit verschiedenen Kaffeesorten

Tabelle 5: Versuchsbedingungen vergleichende Messung

Kaffeesorte	Robusta / Arabica
Röstdauer	ca. 15 min/Batch
Abgastemperatur Beginn der Röstung	ca. 150 °C
Abgastemperatur Ende der Röstung	ca. 200 °C

In dieser Testreihe wurde zunächst fünfmal die Kaffeesorte Robusta geröstet, anschließend viermal Arabica und abschließend wieder dreimal Robusta. Aus dem Diagramm (Bild 5) werden die Ergebnisse ersichtlich.

Während der Startphase der Abluftreinigung zu Beginn lief der Röster ohne Zugabe von Rohkaffee. Man erkennt, dass zunächst die Temperatur am Austritt der Katalysatoren langsam von 100 °C auf 130 °C ansteigt. Um die Abluftreinigung auf die notwendige Prozess-temperatur zu erwärmen, wurde der Stützbrenner gestartet. Dies ist erkennbar durch den schnellen Temperaturanstieg auf ca. 300 °C. Der Brennerstart bedingt eine Spitze in der Beladung von NO_x, die Werte nehmen aber auch sehr schnell wieder ab. Während der ersten Röstungen wird der Katalysator langsam aufgeheizt, bis die Temperatur relativ konstant zwischen 350 °C und 400 °C, hervorgerufen durch die Temperaturführung im Röster, pendelt. Während dieser Zeit nehmen die Werte für VOC und NO_x ab und liegen deutlich unterhalb der gesetzlichen Grenzwerte. Bei der VOC-Messung treten lediglich kurzfristige Spitzen auf, die aber 200 mg/m³ nicht überschreiten. Aus den nachfolgenden Röstungen, bei denen Arabica und dann wieder Robusta geröstet wurde, kann man keinen signifikanten Unterschied in den Abgaswerten feststellen.

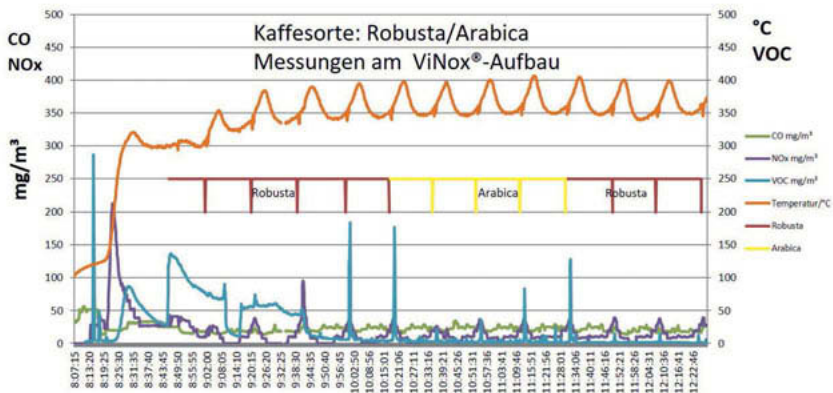


Bild 5: Abluftmessungen der Kombination ViNox®-Katalysator / Standardoxidationskatalysator bei Röstung verschiedener Kaffeesorten

Tabelle 6: Einfluss der Prozesstemperatur

Kaffeesorte	Robusta / Arabica
Röstdauer	ca. 15 min/Batch
Abgastemperatur Beginn der Röstung	ca. 150 °C
Abgastemperatur Ende der Röstung	ca. 200 °C

In den ersten Röstungen dieser Reihe wurde die Prozesstemperatur für die Abluftreinigung langsam erhöht (siehe Bild 5). Während der Versuche konnten Austrittstemperaturen von maximal ca. 520 °C erreicht werden. Auch wurden die Röstbedingungen soweit verschärft, dass der Brenner des Rösters permanent unter Vollast betrieben wurde, wodurch zusätzlich ein erhöhter Abbrand des Kaffees entstand.

Die erhaltenen Ergebnisse entsprechen den Erwartungen, dass höhere Temperaturen die Oxidation beschleunigen. Mit steigenden Prozesstemperaturen nimmt die Beladung an VOC's im gereinigten Abgas ab, während gleichsam immer mehr NO_x gebildet wird. Unter den gegebenen Bedingungen wurden die Grenzwerte für NO_x immer noch deutlich unterschritten, VOC's waren kaum noch nachweisbar. Am Ende der Messreihe wurde die Temperatur wieder abgesenkt, wodurch die Werte für NO_x wieder reduziert wurden.

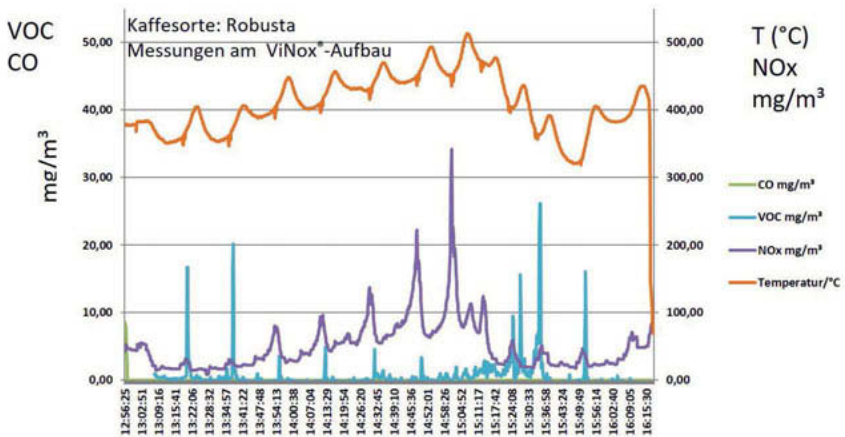


Bild 6: Abluftmessungen der Kombination ViNox®-Katalysator / Standardoxidationskatalysator bei unterschiedlichen Prozesstemperaturen

6. Zusammenfassung und Ausblick

Alle bislang erhaltenen Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Abgasproblematik für Abgas aus dem Kaffeeröstprozess auch ohne zusätzlichen Einsatz von Chemikalien gelöst werden kann. Die durchgeführten Versuche mit dem ViNox®-Katalysator zeigen, dass dabei die verwendete Kaffeesorte keine Rolle zu spielen scheint. Bild 7 fasst die gefundenen Messergebnisse zusammen, wobei weitere als die hier dargestellten Messungen in den durchschnittlichen Abgaswerten berücksichtigt sind. Im Durchschnitt konnte durch den Einsatz des ViNox®-Katalysators der Ausstoß an NO_x um mehr als 80% verringert werden.

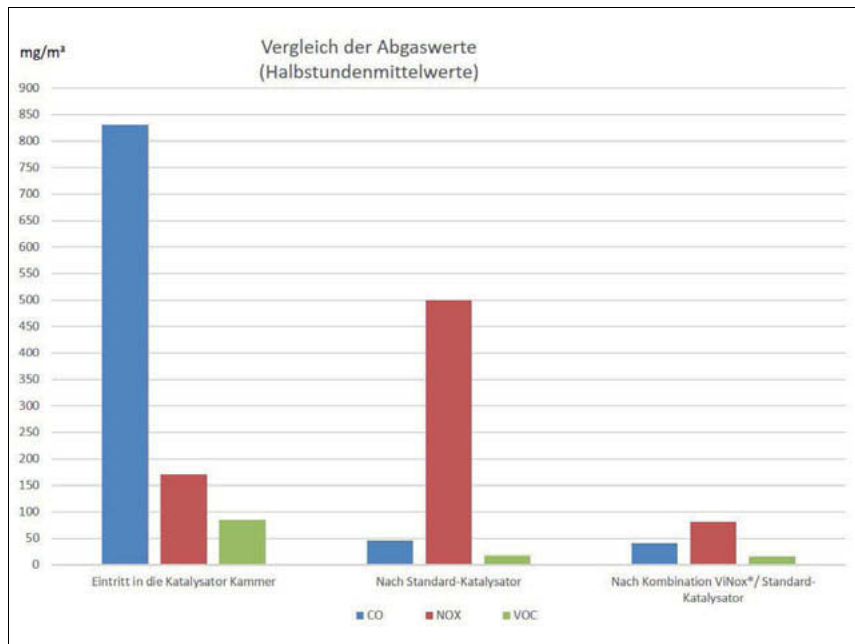


Bild 7: Vergleich der Abgaszusammensetzung (durchschnittliche Werte)

Wie Messungen zeigen, müssen die Betriebsbedingungen des Abgasreinigungssystems sorgfältig gewählt werden. Durch den Batch-Betrieb des angeschlossenen Rösters ergeben sich zyklische Änderungen der Betriebstemperatur für die Abluftreinigung. Die gemessene Amplitude der Temperatur betrug ca. 50 °C und entspricht damit der Temperaturänderung, die dem Brenner des Rösters vorgegeben ist. Die gesetzlichen Grenzwerte für NO_x und VOC's konnten sicher eingehalten werden, sobald als Temperaturminimum 350 °C nicht unterschritten wurden, wobei als maximale Temperatur ca. 400 °C erreicht werden. Eine Erhöhung der Prozesstemperatur führt zu erhöhten Werten von NO_x. Die durchgeführten Versuche liefern jedoch kein klares Ergebnis, bei welchen Prozesstemperaturen die gesetzlichen Grenzwerte überschritten werden. Eine Übertragung der Ergebnisse auf andere Röster kann nur bedingt erfolgen, da abhängig von Röster-Hardware (z. B. NO_x aus den Rösterbrennern) und Röstbedingungen andere Ergebnisse zu erwarten sind.

Ob durch das Verfahren eventuell Nebenprodukte entstehen, die umweltrechtlich relevant sind, wurde durch Gasproben, die während der Versuche aus dem Abgas gezogen wurden,

überprüft. In der durchgeführten IR-spektroskopischen Untersuchung konnten keine umwelt-kritischen Substanzen im Abgas nachgewiesen werden.

Der Einsatz des neuen ViNox®-Katalysatordesigns in der Praxis ist empfehlenswert, da aufgrund der Versuchsergebnisse davon ausgegangen werden kann, dass eine deutliche Reduzierung der Werte für NO_x erreicht wird. Aktuell werden die ersten Industrieröster mit ViNox®-Katalysatoren ausgestattet bzw. nachgerä

Jede Vervielfältigung von Daten und Informationen, insbesondere die - auch auszugsweise - Verwendung von Texten, Bildmaterial, Zeichnungen und Grafiken ist nicht gestattet und bedarf der vorherigen schriftlichen Zustimmung der Geschäftsführung der ReiCat ® GmbH.

- [1] Quelle: Dr.-Ing. Bernd Schricker, Dipl.-Ing. Milan Davidovic, Dr.-Ing. Torsten Reindorf, DBU-Forschungsprojekt: Kaffee-DeNO_x (Az: 29661)

Technologien der katalytischen Nachbehandlung von Verbrennungsabgasen

Dirk Reichert, Maria Brandmair, Teresa Hitzke, Ferdinand Bär,
Johnson Matthey Catalysts GmbH, Redwitz

Kurzfassung

Die zunehmende Verschärfung der Emissionsgrenzwerte für verschiedene Schadstoffe wirkt sich sowohl auf Investitions- als auch auf Betriebskosten von Verbrennungsanlagen aus. Die je nach Feuerungsleistung und Brennstoff einzuhaltenden Emissionsgrenzwerte an bspw. NO_x , CO, Formaldehyd werden im europäischen Raum durch die IED und darin das Best Available Technology Reference Document (BREF) beschrieben. Im deutschen Raum sind dann bspw. das BImSchG und die TA Luft maßgeblich.

Dieser Beitrag diskutiert die Auslegungsprinzipien von SCR- und OXI-Katalysatoren sowie des gesamten katalytischen Abgasnachbehandlungssystems. Basierend auf der tiefgreifenden Erfahrungsdatenbank von JM über Betriebsbedingungen und Katalysatordeaktivierungsmechanismen werden Beispiele für optimale Katalysatorstrategien gezeigt und so genannte Katalysator-Management-Pläne abgeleitet. Auf dieser Basis werden Betriebs- und Investitionskosten verschiedener Katalysatorstrategien im Abgasnachbehandlungssystem betrachtet. In die Betrachtung fließen sowohl die permanente chemische und thermische sowie die reversible Deaktivierung wie z.B. Versalzung ein. Es zeigt sich, dass im Fall eines Wärmekraftwerks mit einer Leistung von 45 MW die Positionierung der SCR-Anlage nach dem Filter ca. 13 % niedrigere Investitionskosten als vor dem Filter fordert während die Betriebskosten lediglich 5 % höher sind. Wenn allerdings Quecksilber und/ oder Dioxinminderung ebenfalls gefordert sind, kann die Positionierung nach Filter nicht gewählt werden. Am Beispiel eines 2,5 MW Gasmotors zur Stromgewinnung zeigt sich, dass die Anordnung SCR- vor Oxidationskatalysator (OXI) für die Forderung der TA Luft etwa 7 % günstiger in den Investitionskosten bei niedrigeren Betriebskosten als OXI vor SCR ist.

1. Einleitung

Die Reduktion der Schadstoffemissionen von Verbrennungsabgasen wird hauptsächlich durch die internationale und nationale Gesetzgebung vorangetrieben, die die Gefährdung der Gesundheit von Mensch und Umwelt minimieren will. Stickstoffoxide, NO und NO_2 , als Summe NO_x , können für den menschlichen Organismus toxisch wirken, tragen zum Sauren Regen bei

und sind maßgeblich an der Entstehung des Photo-Smogs beteiligt. Kohlenmonoxid, CO, ist ein Atemgift. Formaldehyd, CH₂O, gilt als wahrscheinlich karzinogen für den Menschen. Die NO_x-Emissionen bei Verbrennungsanlagen zur Energieerzeugung und für industrielle Prozesse wurden im europäischen Raum zunächst durch die Richtlinie 96/61/EG zur Integrierten Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung, IVU, (im Englischen Integrated Pollution Prevention & Control, IPPC) limitiert, die beginnend ab 1996 diskutiert wurde und deren Umsetzung bis 2007 europaweit durchzuführen war. Im Vergleich zum Jahr 1990 wurden so die NO_x-Emissionen aus Energieerzeugung und Industrie um fast 40 % gesenkt. Diese Richtlinie wurde dann in die aktuell gültige Industrieemissionsrichtlinie, IED, integriert, die seit 2007 diskutiert und im Jahr 2010 verabschiedet wurde. Die Umsetzung der IED in nationales Recht musste dann bis zum Beginn des Jahres 2013 erfolgen. Dies hat zur weiteren Absenkung um ca. 20 % geführt. Während durch die gleichen Richtlinien die CO-Emissionen zwischen 1990 und 2015 im Sektor der Müllverbrennung nur wenige Prozentpunkte gesunken war, wurde sie in den industriellen Verbrennungsprozessen und bei der Stromerzeugung um ca. 40 % gesenkt. In der Richtlinienfamilie IPPC bzw. IED wurden auch das Best Available Technology Reference Document (BREF) definiert, das die besten und damit erreichbare Grenzwerte für Schadstoffe beschreibt. Für Großfeuerungsanlagen mit mehr als 50 Megawatt kommt das BREF LCP (Large Combustion Plants) zum Tragen [2]. Bei aggregierten Gesamtfeuerungsleistungen von 1 bis 50 Megawatt greift z.B. das BREF für Medium Size Combustion Plants, MCP, oder aber im deutschen Raum die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft, TA Luft. Beispiele hierfür sind autarke Energieversorgung von Rechenzentren oder Anlagen für die Regelernergie. In den aktualisierten Fassungen dieser Richtlinien werden NO_x-Emissionen bspw. für Gasmotoren auf 100 mg/Nm³ und Formaldehydemissionen kleiner 20 mg/Nm³ begrenzt [3,4]. Eine Implementierung dieser Richtlinien in Deutschland wird im Laufe der Jahre 2018/ 19 erwartet. Die NO_x-Emissionslimits der älteren Richtlinie waren mit Primärmaßnahmen erreichbar wie z.B. Luft- oder Brennstoff-Staging oder die Abgasrückführung.

2. Sekundärmaßnahmen zur Minderung von Emissionen

Für die neuen, niedrigeren NO_x-Grenzwerte wird in den meisten BREF z.B. LCP und MCP die SCR-Technologie als Stand der Technik aufgeführt. Hierbei steht das Akronym SCR im Englischen für Selective Catalytic Reduction, die selektive Reduktion von Stickoxiden zu lufteigenem Stickstoff und Wasser. Zur Ermittlung der wirtschaftlichsten Technologie zur Abgasnachbehandlung müssen mehrere Faktoren evaluiert werden. Prinzipiell ist das notwendige Katalysatorvolumen und -geometrie abhängig vom Abgasvolumenstrom, der Temperatur, der

Schadstofffracht des Roh- sowie des Reingases, vom zulässigen Druckverlust und der gewünschten Lebenszeit des Katalysators. Bei der Ermittlung des Katalysatorvolumenaufschlags für die Alterung des Katalysators sind verschiedene Alterungsmechanismen zu betrachten. Der Katalysator kann irreversibel sowohl thermisch als auch chemisch altern. Ferner sind reversible Deaktivierungsmechanismen bekannt. Diese werden im Detail in den Abschnitten 3.1 und in 4.1 diskutiert.

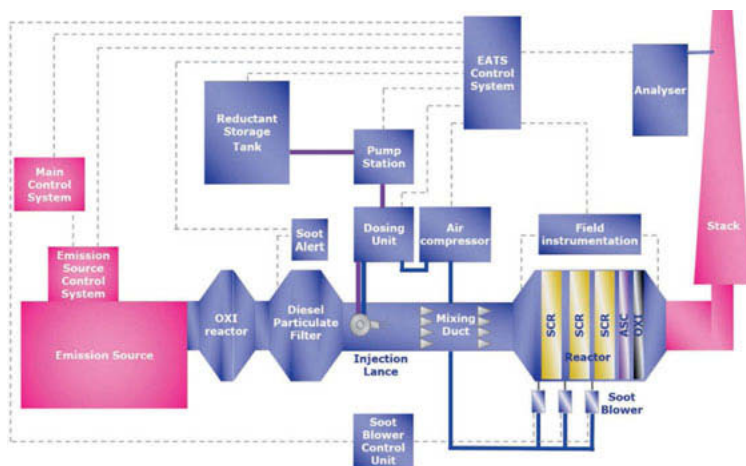


Bild 1: Schematischer Aufbau der Komponenten eines Abgasnachbehandlungssystems; die in roter Farbe dargestellten Anlagenkomponenten liegen im Lieferumfang des Kunden, alle anderen Komponenten können von Johnson Matthey ausgelegt und geliefert werden.

Bild 1 zeigt den schematischen Aufbau eines Abgasnachbehandlungssystems. Zur Infrastruktur für die SCR-Technologie gehören SCR-Katalysator (für den Schwerölbetrieb mit Rußbläsern), Reaktor und Reduktionsmittelbereitstellung. Letztere besteht aus der Dosiereinheit und der Pumpstation inklusive Tank, durch die die notwendige Reduktionsmittel- und Luftmenge bereitgestellt werden. Ferner sind im stationären Bereich Zweistoffanlagen notwendig, durch die das Reduktionsmittel und Zerstäubungsluft in die Mischstrecke mit statischen Mixern eingebracht werden. Die Regelung erfolgt in der Kraftwerkssteuerung oder dezentral in einer separaten Steuerung (Exhaust Aftertreatment System (EATS) Control System). Kohlenmonoxid und organische Komponenten werden im Oxidationskatalysatorreaktor (OXI) zu CO_2 und Wasser oxidiert. Die Anordnung des OXI wird in Abschnitt 4.2 näher diskutiert. Partikel werden in

einem Filtersystem mechanisch abgetrennt, das kontinuierlich oder in Intervallen regeneriert werden muss.

3. Minderung von Stickoxiden, NO_x

Bei der Ammoniak-SCR-Technologie wird NO_x mittels Ammoniak, NH₃, an einem katalytischen Kontakt zu Stickstoff und Wasser umgesetzt, siehe Gleichungen 1 und 2 in Bild 2. Während sich aufgrund der unterschiedlichen Anforderungen im Automobilbereich eine große Bandbreite an Katalysatorformulierungen entwickelt hat, wird im stationären Bereich zumeist ein Titandioxid-Wolframoxid-Vanadiumoxid Kontakt, in manchen Fällen auch Molybdänoxid statt Wolframoxid eingesetzt. Die aktive Komponente ist das Vanadiumoxid, das hochdispers an der Oberfläche des Trägers Titandioxid (Anatasmofifikation) vorliegt. Wolfram- oder Molybdänoxid dienen als sogenannter Promotor, der die thermische Stabilität erhöht und durch elektronische Interaktion die aktiven Zentren positiv beeinflusst. Durch Anpassung der Konzentrationen der aktiven Zentren (typischerweise im unteren Prozentbereich), Promotor (charakteristischerweise im Bereich bis 10 Ma.-%) und des Trägers (Rest) können nahezu alle Betriebsbedingungen zwischen etwa 160 und 500°C optimal abgedeckt werden.

Das Reduktionsmittel NH₃ wird entweder durch seine wässrige Lösung oder wegen der geringeren Giftigkeit durch Vorläufersubstanzen wie etwa wässrige Harnstofflösung mit 32,5 bzw. 40 Ma.-% bereitgestellt, aus der im heißen Abgas das NH₃ generiert wird.

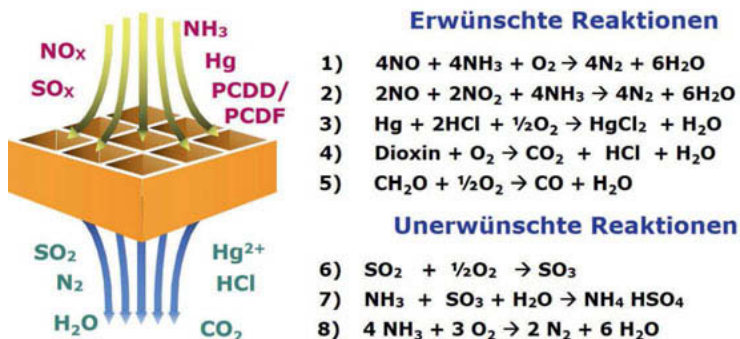


Bild 2: Ausgewählte chemische Reaktionen bei der SCR Katalyse.

Die Eindüsung des Reduktionsmittels in den Abgasstrang erfolgt bei Großfeuerungsanlagen, anders als im automobilen Bereich, mittels Druckluft unterstützter Eindüselanlagen oder bei groß-

ßeren Anlagen über sogenannte Ammoniak Eindüsegitter. Das molare Verhältnis von eingedüstem Ammoniak zum zu reduzierenden Stickoxid wird durch das NH_3 - zu NO_x -Verhältnis ANR (engl. NH_3 to NO_x Ratio) bezeichnet. Abhängig vom notwendigen Umsetzungsgrad wird das ANR typischerweise zwischen 0,7 und 1,0 eingestellt, bei motorischen Anwendungen und insbesondere bei hohen Temperaturen oftmals auch bedeutend größer als eins.

Wichtig für den effizienten Betrieb von SCR-Systemen ist die gleichmäßige Anströmung des Katalysatorquerschnitts hinsichtlich Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur und ANR. Diese drei Kennzahlen werden im sogenannten Uniformitätsindex, UI, betrachtet. Ein möglichst hoher UI ist zum Beispiel durch die Verwendung von Strömungsrichtern z.B. Prallplatten zu erreichen, die, angeordnet vor der Eindüselanze, für Turbulenzen im Abgas und damit guter Durchmischung sorgen. Zusätzlich können auch statische Mischer und Strömungsleitbleche zwischen Eindüsepunkt und Katalysator installiert werden. Die Strömungsgeschwindigkeit des Abgases und die zur Verdampfung der Reduktionsmitteltröpfchen zur Verfügung stehende Zeit kann über Mischstreckendurchmesser und -länge eingestellt werden. Sie sollte typischerweise im Bereich von 50 bis 150 Millisekunden liegen, abhängig vom notwendigem NO_x -Umsatz, des Reduktionsmittels und der Abgastemperatur. Der SCR-Katalysator kann an unterschiedlichen Positionen im Abgasstrang eingesetzt werden, sh. Bild 3, am Beispiel eines Wärmekraftwerks.

Je nach Brennstoff ist das Abgas mit unterschiedlich hohen Staubfrachten belastet. Für SCR-Katalysatorpositionen 1 und 2, also vor dem Elektrofilter und dadurch in hoher Staubbelastung, kann es notwendig sein, sogenannte Plattenkatalysatoren mit großen Öffnungen einzusetzen. Stromabwärts des Elektrofilters sind die Staubfrachten niedriger und es kann normalerweise ein sogenannter Wabenkatalysator eingesetzt werden, siehe Bild 3.

Da ein Plattenkatalysator auf das Volumen bezogen meist eine geringere katalytisch aktive Oberfläche als ein Wabenkatalysator aufweist, sind die absolut einzusetzenden Katalysatorvolumina an Positionen 1 und 2 um ungefähr das Zwei- bis Dreifache höher als für Wabenkatalysatoren an Positionen 3 und 4, vgl. Beispiele in Abschnitt 3.3. Die optimale Betriebstemperatur für vanadiumbasierte SCR-Katalysatoren liegt zwischen 250 und 400°C, wodurch bei gegebenem NO_x -Umsatz in diesem Temperaturbereich das niedrigste Katalysatorvolumen zu veranschlagen ist. Diese Temperaturen sind an Positionen 1 und 2 zu finden. An Positionen 3 und 4 sind die Temperaturen oftmals viel geringer zum Beispiel 100 bis 200°C, abhängig von der Technologie der vorgeschalteten Abgasreinigungskomponenten. Mitunter muss daher das Abgas vor Eintritt in den SCR-Katalysator nochmals zusätzlich aufgeheizt werden. Dies ist in den Investitions- und Betriebskosten zu berücksichtigen.

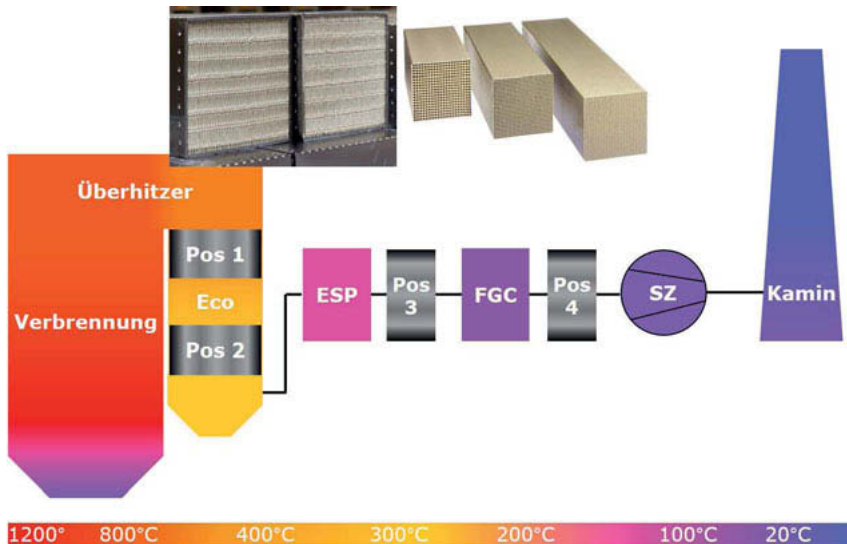


Bild 3: Mögliche Positionen für einen SCR Katalysator im Schema eines Wärmekraftwerks sowie Fotografien eines Plattenkatalysators (oben links) und eines Wabenkatalysators (oben rechts). Die angegebenen Temperaturen sind als Richtwerte zu sehen; Eco steht für Economiser, ESP für Elektrofilter, FGC für Filter/ Wäscher, SZ für Saugzug.

3.1 Deaktivierung eines SCR Katalysators

Die thermische Alterung des SCR-Katalysators ist bestimmt durch die Betriebstemperatur und die Häufigkeit der Lastwechsel. Die chemische Alterung wird beeinflusst durch Abgaskomponenten, die aus dem Brennstoff oder Schmiermittel z.B. Motoröl kommen. Hier sind metallische (Erd- und Alkalimetalle) und nichtmetallische (z.B. Silizium, Phosphor) Komponenten zu nennen. Auch die Anzahl der Taupunktsdurchschreitungen, bei denen der Katalysator oder sonstige Anlagenteile wie z.B. Wärmetauscher durch Säurebildung (schweflige Säure, Schwefelsäure) Schaden nehmen können tragen bei. Im Gegensatz zur permanenten Deaktivierung kann ein Katalysator auch reversibel deaktivieren. Hier ist z.B. die Bildung von festen Ammoniumsulfaten in den Poren des Katalysators zu nennen, die dadurch die aktiven Zentren des Katalysators blockieren, siehe Gleichung 7 in Bild 2. Dieser Mechanismus wird Versalzung genannt und tritt auf, wenn der SCR-Katalysator unterhalb der sogenannten Dauerminimaltemperatur T_{\min} betrieben wird. Die T_{\min} ist eine Funktion des Schwefeltrioxids SO_3 , des NH_3

sowie des Volumenstroms und berechnet sich aus dem thermodynamischen Gleichgewicht. Da am SCR-Katalysator SO_2 teilweise zu SO_3 oxidiert wird (Gleichung 6, Bild 2), ist die Vanadiumkonzentration ebenfalls zu berücksichtigen. Umgekehrt ist bei Betrieb deutlich oberhalb der T_{\min} , z.B. 350°C , auch wieder eine Desorption in NH_3 und SO_x zu realisieren. Die Versalzung muss wegen der niedrigen Betriebstemperaturen insbesondere bei Müllverbrennungsanlagen und auf Schiffen berücksichtigt werden.

3.2 Zusätzliche katalytische Eigenschaften vanadiumbasierter Katalysatoren

Neben der Stickoxidminderung sind Ti/W/V-basierte SCR-Katalysatoren wirksame Beschleuniger der Oxidation von Kohlenwasserstoffen sowie Formaldehyd, sh. Gl. 5, Bild 2 und Abschnitt 4.2. Ferner tragen SCR-Katalysatoren auch zur Reduktion von Quecksilberemissionen bei. Dazu werden die oxidativen Eigenschaften des Katalysators genutzt, um elementares Quecksilber (Hg) zu zweiwertigem Quecksilber (Hg^{2+}) zu oxidieren. Durch die Verbindung des Hg^{2+} mit anionischen Stoffen z.B. Staubbestandteilen des Abgases wie Chloriden, kann z.B. HgCl_2 in dem der SCR nachgeschalteten Filter/ Wäscher abgeschieden werden. In Gegenwart von Halogeniden im Rauchgas wird diese Oxidationsreaktion zusätzlich beschleunigt. Da sich Ammoniak negativ auf die Oxidation von Hg auf der Katalysatoroberfläche auswirkt, wird ein größeres Katalysatorvolumen benötigt, als es für die reine SCR-Reaktion notwendig wäre. Zudem muss die Temperatur über ca. 300°C liegen (Positionen 1 & 2, Bild 3). Zur gezielten Entwicklung Hg-oxidationsoptimierter Formulierungen wurde durch Johnson Matthey ein formal-kinetisches Hg-Oxidationsmodell auf Basis von eigenen Messergebnissen aufgebaut [5]. Das Modell fußt auf einem Redox-Zyklus ($\text{Hg}^0 \rightarrow \text{HgCl}_{\text{ads}} \rightarrow \text{HgCl}_2$). Gegenwärtige Katalysatorentwicklungen zielen also darauf ab, die Quecksilberoxidation zu verbessern, dabei aber mindestens gleichwertigen NO_x -Umsatz und verminderte SO_2 -Oxidation zu erreichen.

Als weitere positive Eigenschaft eines SCR-Katalysators auf Ti/W/V-Basis ist der Umsatz von Dioxinen bei Temperaturen zwischen 250 und 350°C zu nennen sh. Gl. 4, Bild 2. Dioxine sind polyhalogenierte kondensierte Aromaten unterschiedlicher Toxizität, die als unerwünschte Nebenprodukte in thermischen und industriellen Prozessen entstehen [6]. Besonders giftige Vertreter dieser Schadstoffklasse sind die polychlorierten Dibenzodioxine (engl. Polychlorinated Dibenzodioxin, PCDD) und Dibenzofurane (engl. Polychlorinated Dibenzofuran, PCDF). Die Unterschiede in der Toxizität der einzelnen Substanzen in dieser Stoffklasse werden in sogenannten Toxizitäts-Äquivalenten (kurz TE) angegeben, die in den BREF reglementiert sind. Derzeit gelten Grenzwerte von $<0.1 \text{ ng TE/Nm}^3$. Der BREF Vorschlag von Mitte 2017 strebt eine Verschärfung der Grenzwerte auf unter $0,06 \text{ ngTE/Nm}^3$ für existierende bzw. $0,04 \text{ ngTE/Nm}^3$ für Neuanlagen an [7].

3.3 SCR Beispiel einer Müllverbrennungsanlage

Um die zuvor genannten Katalysatorstrategien in einem wirtschaftlichen Kontext zu vergleichen, sollen die Investitions- und Betriebskosten einer SCR-Anlage am Beispiel eines Müllheizkraftwerks diskutiert werden (Tabelle 1). In den Beispielen 1 bis 3 ist der SCR-Katalysator auf der Hochtemperaturseite mit hoher Staubfracht, also Position 2 in Bild 3 (High Dust) und in Beispiel 4 auf der Niedrigtemperaturseite (Tail-end), also Position 4 in Bild 3, angebracht. In allen Positionen gehen in die Investitionskosten die Kosten der Erstausrüstung des Katalysators, des Reaktorgehäuses sowie der Reduktionsmitteldosierung für eine Linie bzw. einen Kessel ein.

Tabelle 1: Beispielhafte Investitions- und Betriebskosten einer SCR Anlage eines Müllheizkraftwerks mit einer Leistung von 45 MW

Fall	1	2	3	4
Katalysatorposition (Bild 3)	2	2	2	4
Katalysatortechnologie	Wabe	Wabe	Platte	Wabe
geforderter Dioxin Umsatz	0% ^a	95%	0% ^a	0% ^a
Katalysatorlagen anfangs belegt	3	3	4	2
SCR Katalysatorvolumen	43 m ³	50 m ³	67 m ³	27 m ³
Temperatur am Katalysator / °C	290	290	290	200
Betriebskosten in Tausend Euro pro Jahr ^b	83			A87
Investitionskosten in Tausend Euro	1 040	1 082	1 000	870

^a Der Katalysator macht einen gewissen Dioxinumsatz, ist aber für diesen Fall nicht gefordert

^b Für 70 % Last über 8760 h pro Jahr (Reduktionsmittel-, Strom-, Erdgasverbrauch); die Kosten für die Nachladung einer zusätzlichen Lage bzw. das Ersetzen einer Originallage Wabenkatalysator für das Fallbeispiel 4 betragen 81 700 €, die Kosten zur Nachladung des Plattenkatalysators im Fallbeispiel 3 betragen 43 800 €.

Für den Wabenkatalysator (Plattenkatalysator) wurden durchschnittliche Kosten von 6000 (2600) Euro pro Kubikmeter veranschlagt. Es wurden keine indirekten Kosten berücksichtigt. Ebenso nicht betrachtet wurden Kosten, die nicht SCR-spezifisch sind wie z.B. Stahlbau, Fundamente, Schutzeinhausungen, Tank, Abbruchkosten. Zur Abschätzung der Betriebskosten wurden für alle Fälle die Reduktionsmittelkosten (25-prozentiges Ammoniakwasser, 19 Euro-cent pro Liter bei einem Verbrauch von 70 L/h), der Strombedarf der SCR-Anlagenkomponenten-

ten wie Pumpe, Dosierung und Steuerung (17,2 Eurocent pro kWh) sowie die Kosten der Katalysatornachladungen anhand des Katalysatormanagementplans (KMP), siehe Bild 4, und der Entsorgung des Altkatalysators (500 €/m³) einbezogen. Die Kosten des frischen, nachzuladenden und der Entsorgung des verbrauchten Katalysators wurden linear über die Laufzeit (Garantiezeit) verteilt. Für Beispiel 4 ist aufgrund der niedrigen Betriebstemperatur eine Versalzung (vgl. Abschnitt 3.1) des Katalysators zu erwarten, daher sind hier in den Investitionskosten ein Erdgasbrenner und in den Betriebskosten die Kosten für den Erdgasverbrauch (3,5 Eurocent pro kWh) für 3 Regenerationszyklen pro Jahr berücksichtigt (8 Stunden bei 350°C). Bei allen Betriebskosten wurde eine durchschnittliche Kessellast von 70 % über 8760 Stunden pro Jahr angenommen. Für die geforderten Reingaswerte wurde die Novellierung des BREF Dokuments für Rückstandsverbrennungen herangezogen mit 50 mg/Nm³ NO_x und 0,04 ng/Nm³ PCDD/F [7].

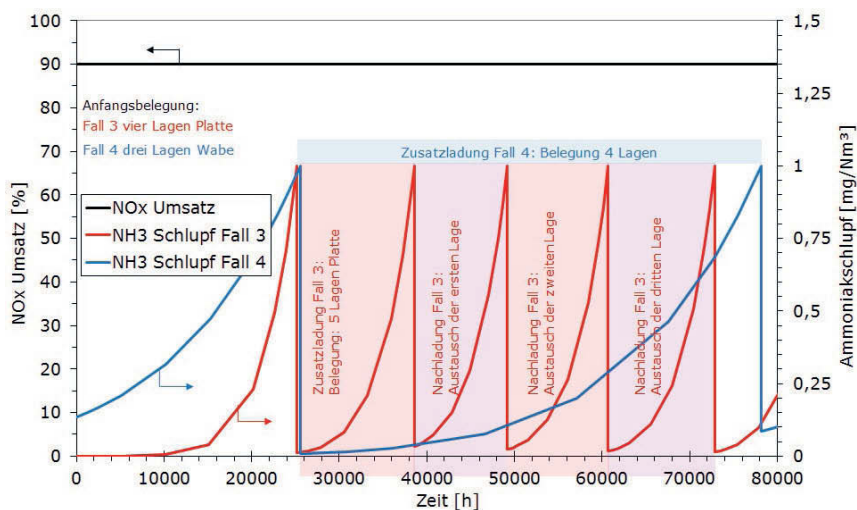


Bild 4: Katalysatormanagementplan der Fallbeispiele 3 (Plattenkatalysator vor Filter) und 4 (Wabenkatalysator nach Filter). Der geforderte NO_x-Umsatz von 90% (schwarze Linie, abgetragen auf die linke Achse) wird dauerhaft eingehalten während sich die Alterung des Katalysators im Ammoniakverlust zeigt (rote Linie für Fall 3 und blaue Linie für Fall 4, abgetragen auf die rechte Achse).

Im vorliegenden Beispiel handelt es sich um eine Feuerungsleistung von etwa 45 Megawatt. Der Abgasvolumenstrom beträgt ca. 90 000 Normkubikmeter (Nm³) pro Stunde. Die für das Beispiel betrachtete NO_x-Reduktion beträgt 90 % (von 500 auf 50 mg/Nm³) bei einem Ammoniakschlupf von 1 mg/Nm³. Diese Werte sind referenziert auf 11 Vol.-% Sauerstoff und trockenes Abgas. Der Betriebs-sauerstoffgehalt liegt bei 6,3 Vol.-% (feucht) und die Feuchte bei 13,7 Vol.-%. Das Katalysatorvolumen ist ausgelegt, um einen dauerhaften Betrieb nach Spezifikation für eine Betriebszeit von 25 000 h zu erreichen.

Aus Bild 4 geht hervor, dass die Katalysatordeaktivierung bzw. -alterung in erster Linie am ansteigenden NH₃-Schlupf ersichtlich wird. Sobald der geforderte Schlupfwert erreicht ist, muss entweder eine zusätzliche Katalysatorlage installiert oder eine verbrauchte Lage ausgetauscht werden. Im KMP in Bild 4 sind die Schlupfkurven auf die rechte Achse abgetragen. Auf der linken Seite, also bei Laufzeiten kleiner 25 000 Stunden, ist die Performance der ursprünglichen Katalysatorstrategie zu sehen, während in den farbigen Kästen rechts davon zunächst eine Zusatzlage und dann Austauschlagen im Falle des Plattenkatalysators (Beispiel 3) gefordert werden. Im gleichen Zeitintervall ist für den Wabenkatalysator im Beispiel 4 lediglich eine zusätzliche Lage nachzuladen, siehe blauer Balken. Johnson Matthey bietet Probenmessungen der im Reaktor befindlichen Katalysatoren an, um festzustellen, ob der Katalysator ganz oder teilweise getauscht werden muss. Aus Tabelle 1 und Bild 4 lässt sich also ableiten, dass für Waben- und Plattenkatalysator vor dem Filter (High Dust) sowohl die Investitions- als auch die Betriebskosten sehr ähnlich sind. Die Anforderung der Dioxinminderung trägt im gezeigten Beispiel 2 zusätzlich Investitionskosten von lediglich wenigen Prozent bei während die Katalysatormenge sich um 16 % erhöht. Ist keine Minderung an Quecksilber und Dioxinen erforderlich, ist die Tail-end Lösung, also nach dem Filter/ Wäscher in diesem Beispiel kostengünstigster.

4. Minderung von Kohlenmonoxid, CO, Kohlenwasserstoffen, C_xH_y, und Formaldehyd, CH₂O mittels Oxidationskatalysatoren

Bei der Oxidationskatalyse wird der Sauerstoff im Abgas genutzt, um kohlenstoffhaltige Substanzen wie z.B. Kohlenmonoxid, CO, Kohlenwasserstoffe, C_xH_y, Formaldehyd, CH₂O, zu CO₂ und Wasser zu oxidieren. Hierfür sind, abhängig vom zu minimierenden Schadstoff, möglichst hohe Temperaturen oberhalb von 350°C zu bevorzugen. Daher wird ein Oxidationskatalysator (OXI) bei möglichst hoher Temperatur positioniert, also so nahe wie möglich an der Emissionsquelle, vgl. Bild 1. Da im Gegensatz zur SCR Technologie keine weitere Infrastruktur zur Einbringung eines weiteren Stoffs in das Abgas benötigt wird, ist ein Oxidationskatalysator wesentlich einfacher in ein Abgassystem einzubringen. Ferner sind die typischen Volumina

des OXI sehr viel geringer als die des SCR Katalysators. Zumeist werden edelmetallbasierte Oxidationskatalysatoren (OXI) verwendet, wobei aber auch Nichtedelmetallkatalysatoren für spezifische Anwendungen verbreitet sind. Die maßgebliche Größe zur Katalysatorauslegung ist die sogenannte Light-Off-Temperatur, die an einer gegebenen Katalysatorformulierung schadstoffspezifisch ist. Zum Beispiel liegt für eine gegebene Raumgeschwindigkeit (Verhältnis von Katalysatorvolumen zum Abgasvolumenstrom) und eine gegebene Katalysatorformulierung die Light-Off-Temperatur von CO niedriger als die von Decen und diese wiederum niedriger als Hexen. Dementsprechend ist bei gleichem Katalysatorvolumen der erwartete Umsatz von CO höher als der von Decen und Hexen. Ferner sind gesättigte C_xH_y schwerer zu oxidieren. Bei der Auswahl der Katalysatorformulierung und des Katalysatorvolumens werden in erster Linie der zu minimierende Schadstoff sowie z.B. schwefelhaltige Komponenten berücksichtigt, die zur Katalysatordeaktivierung beitragen können. Die typische Systemarchitektur eines SCR/OXI Systems besteht aus den eigentlichen SCR- und OXI-Katalysatoren, die sich in einem gemeinsamen bzw. jeweils einem Reaktorgehäuse befinden, sh. Bild 1. Zur Minimierung des Ammoniakschlupfs bzw. zur Erreichung von NO_x -Reduktionen von über 98% kann auch ein sogenannter Ammoniak Schlupf Katalysator (engl. Ammonia Slip Catalyst, ASC) eingesetzt werden, der selektiv überschüssiges NH_3 in N_2 und H_2O umwandelt.

4.1 Deaktivierung eines Oxidationskatalysators

Die aktiven Zentren eines edelmetallhaltigen Oxidationskatalysators für die Abgasnachbehandlung bestehen aus Platin, Palladium und vereinzelt Rhodium auf einem sogenannten keramischen Washcoat, der eine hohe spezifische Oberfläche zur Verfügung stellt. Die Edelmetallkontakte sind hochdispers auf diesem Washcoat und erreichen dadurch eine hohe katalytische Aktivität hinsichtlich der Adsorption von Sauerstoff und des zu oxidierenden Schadstoffs für deren Reaktion miteinander. Da die Oxidation von CO, C_xH_y und CH_2O stark exotherm ist, besteht die Möglichkeit der thermischen, permanenten Deaktivierung des OXI, wenn die Reaktionswärme die Abgastemperatur lokal am Katalysator stark erhöht, z.B. über 700°C. Im Normalfall sollte die Abgastemperatur 600°C nicht übersteigen wobei Spitzen von 650°C tolerierbar sind, sofern sie bspw. nicht mehr als 15 Minuten pro 24-Stunden-Intervall auftreten. Eine ähnliche reversible Deaktivierung wie bei den oben beschriebenen SCR-Katalysatoren lässt sich bei Oxidationskatalysatoren im schwefelhaltigen Abgas beobachten. Hier bildet die Schwefelkomponente direkt eine starke chemische Bindung zum Edelmetall und damit zum aktiven Zentrum aus. Auch hier ist eine Desorption der schwefelhaltigen Substanz und dadurch eine Regenerierung des Katalysators durch kurzzeitigen Betrieb bei erhöhter Temperatur z.B. 550°C zumeist möglich.

4.2 SCR und OXI Beispiel eines erdgasbetriebenen motorischen Stromgenerators zur Erreichung der Ziele der TA Luft

Die aktuell gültigen Emissionslimits erfordern lediglich den Einsatz eines OXI. Die Novellierung der TA Luft bzw. der MCP wird den Einsatz eines SCR-Systems allerdings erforderlich machen. Beispielhaft sind in folgender Tabelle 2 zwei Konzepte für einen 2,5 MW Gasmotor gegenübergestellt, bei dem ein NO_x -Umsatz von 90 % sowie ein CO- bzw. Formaldehyd-Umsatz von jeweils 84 % und ein Ammoniakschlupf von 10 mg/Nm^3 gefordert sind. Die beschriebenen Systeme wurden für eine Laufzeit von 16 000 Stunden ausgelegt. Die angegebenen Investitionskosten stellen einen mittleren Projektumfang dar. Es wurden OXI Katalysatorkosten von 58 000 Euro pro Kubikmeter Katalysator (SCR siehe Abschnitt 3.3) angesetzt. Sie können je nach Kundenspezifikation nach unten wie nach oben abweichen.

Tabelle 2: Beispielhafte Investitions- und Betriebskosten einer SCR Anlage eines 2,5 MW Gasmotors

	SCR vor OXI	OXI vor SCR
Oxidationskatalysatorvolumen	0,21 m ³	0,34 m ³
SCR Katalysatorvolumen	1,5 m ³	1,0 m ²
Reduktionsmittelverbrauch (32,5 % Harnstoff)	26 L/h	35 L/h
Betriebskosten in Tausend Euro pro Jahr ^a	26	35
Investitionskosten in Tausend Euro	134	143
^a bei 100 % Last (Reduktionsmittel- (Adblue), Stromverbrauch)		

Die Positionierung des Oxidationskatalysators nach dem SCR System hat den Vorteil, dass Ammoniakschlupf minimiert werden kann und ein Teil der C_xH_y -Emissionen sowie des Formaldehyds bereits über den SCR-Katalysator zu CO oxidiert wird. Hierdurch ist es möglich, das nötige Volumen des Oxidationskatalysators zu verringern, was sich in den Investitionskosten bemerkbar macht. Bei der Forderung nach hohem NO_x -Umsatz muss allerdings das SCR-Katalysatorvolumen erhöht werden, um Ammoniakschlupf zu vermeiden, da die Reaktion von Schlupf-Ammoniak am Oxidationskatalysator wiederum zu NO_x führt und dadurch der integrale NO_x -Umsatz sinkt. Ein weiterer Vorteil dieser Anordnung ist, dass sich der Oxidationskatalysator im gleichen Reaktor wie der SCR-Katalysator befindet und damit der nötige Platzbedarf sowie Reaktorkosten niedriger sind. Die Positionierung des OXI vor dem SCR im gleichen Reaktorgehäuse ist nicht möglich, da der zur selektiven katalytischen Stickoxidreduktion benötigte Ammoniak vom Oxidationskatalysator zu Stickoxiden umgesetzt werden würde und

somit nicht für die SCR-Reaktion zur Verfügung stünde. Die Positionierung des Oxidationskatalysators vor der Reduktionsmitteleindüsung hat zwar den Vorteil, dass das NO_2/NO -Verhältnis angehoben und dadurch die schnelle SCR-Reaktion (Gl. 2, Bild 2) genutzt wird, was zu einem niedrigeren SCR-Katalysatorvolumen führt. Allerdings wird ein höheres OXI-Volumen in einem separaten Reaktor für den geforderten CH_2O -Umsatz benötigt, was zu höheren Katalysator- und Reaktorkosten führt.

5. Literatur

- [1] Webseite des Europäischen Umweltamts EEA: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/dashboards/air-pollutant-emissions-data-viewer> , am 17.04.2018
- [2] Amtsblatt der Europäischen Union, 2017/1442 vom 31. Juli 2017: Thierry Lecomte, José Félix Ferrería de la Fuente, Frederik Neuwahl, Michele Canova, Antoine Pinasseau, Ivan Jankov, Thomas Brinkmann, Serge Roudier, Luis Delgado Sancho; Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants; EUR 28836 EN; doi:10.2760/949
- [3] Amtsblatt der Europäischen Union, Richtlinie (EU) 2015/2193 vom 25. November 2015 zur Begrenzung der Emissionen bestimmter Schadstoffe aus mittelgroßen Feuerungsanlagen in die Luft
- [4] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft-TA Luft) vom 24. Juli 2002
- [5] Usberti, N., Alcove Clave,S., Nash, M., Beretta, A.; Applied Catalysis B: Environmental, 2016. 193: p. 121-132
- [6] Dioxine, K. Ballschmiter, R. Bacher, VCH Verlagsgesellschaft 2009
- [7] Best Available Techniques (BAT) Reference Document on Waste Incineration, Draft May 2017, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU

Geruchsbeseitigung aus der Abluft der Produktion von Aromen und Duftstoffen: Effizienzsteigerung durch ein kombiniertes Adsorptionsverfahren

Dr. **Gerald Jödicke**, Givaudan International AG, Kempththal, Schweiz

Kurzfassung

Geruch ist die definierende Eigenschaft von Aromen und Duftstoffen. Naturgemäss entsteht bei deren Herstellung immer auch geruchsbeladene Abluft, wobei die Konzentration der Wirkstoffe in der Abluft häufig sehr gering ist. Aus diesem Grund lassen sich die Erfahrungen aus der Reinigung schadstoffbelasteter Abluft, die meistens viel höhere Konzentrationen zu entfernender Stoffe enthält, in der Regel nicht auf den Geruchsbereich übertragen. Am Standort Dübendorf (Schweiz) der Givaudan International AG wurden mit über 500 olfaktometrischen Messungen die Effizienzen verschiedener Filtersysteme untersucht. Im vorliegenden Beitrag werden die Ergebnisse der Messungen an vier verschiedenen Systemen semi-quantitativ vorgestellt. Es wird gezeigt, dass die Effizienz aller Filter bei sehr hoher Eingangskonzentration am höchsten ist, sich die Filter jedoch bei mittleren Geruchsbelastungen, die in der Praxis der Aromenherstellung am wichtigsten sind, deutlich unterscheiden. Unter den ausgewerteten Verfahren haben sich Adsorptionsverfahren als besonders wirksam erwiesen. Seit 2017 wird ein zweistufiges Adsorptionsverfahren eingesetzt, das ein Adsorptionsrad mit einem Aktivkohlefilter kombiniert. Damit werden höchste Effizienzen bei der Geruchsbeseitigung erzielt (97-100%).

Abstract

Odour is the defining property of flavours and fragrances. Consequently, exhaust air from flavour and fragrance production processes is always odourous, even if the concentration of contaminants is often very low. Due to these very low concentrations the well-known concepts of air filtration cannot be translated to odour elimination one to one. At the Givaudan site in Dübendorf (Switzerland) more than 500 olfactometric measurements were carried out in order to investigate the performance of various odour filter technologies. The efficiencies of four different filters is presented in a semi-quantitative way. All filters investigated have a high efficiency for very high odour input concentrations. For medium odour input concentrations, which are the most relevant range for the flavour and fragrance industry, the efficiencies vary significantly, with adsorption technologies showing the best

results. Since 2017 a two-step adsorption process has been applied which combines an adsorption wheel with active carbon. This system shows the highest efficiencies measured ever on site for odour treatment systems (97-100%).

1. Konzentrationsbereiche in der Abluft

Die Beladung von Luft mit organischen Molekülen steht im Mittelpunkt sehr unterschiedlicher Ingenieurdisziplinen, typischerweise unterscheiden sich jedoch die Konzentrationsbereiche, die dabei von Interesse sind (siehe Bild 1). Bei der Auslegung einer Destillation ist beispielsweise immer der Sättigungsbereich von Interesse, der für viele organische Stoffe im Bereich von 10-100 Gramm pro Kubikmeter Luft liegt. Explosionsschutzexperten hingegen interessieren sich mehr für Konzentrationen von wenigen Gramm pro Kubikmeter. Kondensation spielt hier kaum eine Rolle, doch muss beispielsweise das Fließverhalten der schwereren Dämpfe am Boden berücksichtigt werden. Dies wiederum ist für Arbeitsschutz- oder auch Umweltschutzexperten selten relevant. Für sie sind Luftbeladungen im Bereich von Milligramm pro Kubikmeter von Bedeutung.

Wer nun versucht, Gerüche aus der Aromen- oder Duftstoffindustrie aus der Abluft zu filtern, muss auf einen noch tieferen Konzentrationsbereich fokussieren, der wiederum seine ganz spezifischen Eigenheiten aufweist.

In Abbildung 1 sind neben den Eigenschaften gängiger Lösemitteln (wie z.B. Ethanol, Toluol, Ethylacetat) auch die Geruchsschwellen von drei typischen Rohstoffen aus der Aromenindustrie angegeben (Dimethylsulfid, Furfurylmercaptan und Emoxifyron), die hier stellvertretend für die Beschreibung von Geruchsemissionen verwendet werden. Bereits Konzentrationen von wenigen Nanogramm pro Kubikmeter können in der Nachbarschaft deutlich wahrgenommen werden. Bei diesen geringsten Konzentrationen besteht fast keine Möglichkeit, sie mit chemisch-analytischen Verfahren zu erfassen. Zumal typischerweise in derselben Abluft einige nur schwach riechende Moleküle (z.B. Ethanol) in vergleichsweise hoher Konzentration vorliegen.

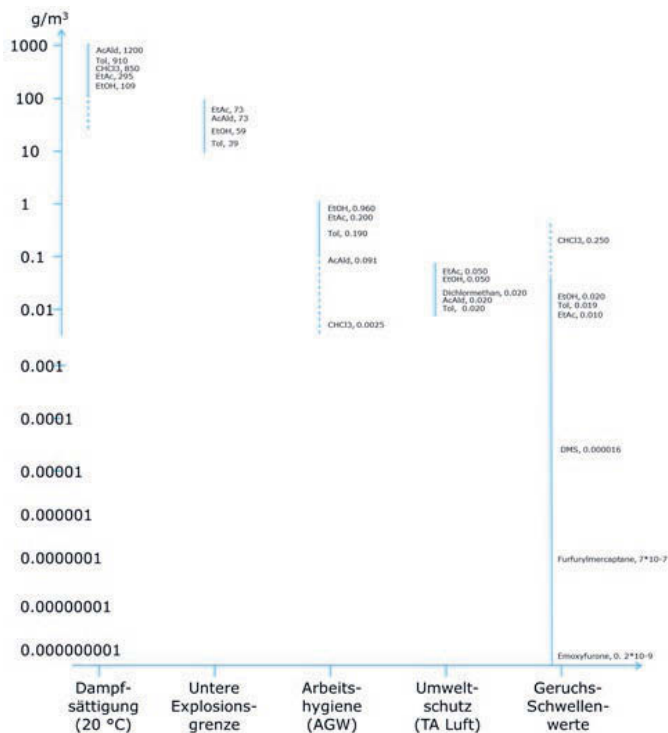


Bild 1: Typische Konzentrationsbereiche organischer Beladung der Luft bei verschiedenen Fragestellungen. (Daten aus [1], ergänzt durch Geruchsschwellendaten aus Givaudan-interner Datenbank).

Einzig die Olfaktometrie ist in der Lage, einen Gesamtgeruchseindruck der Abluft zu ermitteln, was zu einer weiteren Besonderheit von Geruchsemissionen überleitet: Entscheidend für die Messung von Gerüchen ist der Sinneseindruck und dieser reagiert logarithmisch auf Konzentrationsänderungen. Eine Halbierung der Konzentration einer Geruchssprobe kann von Probanden gerade unterschieden werden. Für Abluftfilter bedeutet dies, dass ein Filter mit einer Effizienz von 50% kaum als Filter wahrgenommen wird. Eine Effizienz von 90% wird als Halbierung der Geruchsintensität empfunden, was von vielen Nachbarn als ungenügend beurteilt würde.

Neben den sehr tiefen Konzentrationen sind also auch die sehr hohen Ansprüche an die Filtereffizienz eine Besonderheit bei der Geruchsemission.

2. Geruchs-Fussabdruck als Mass für erfolgreiche Strategie

Im Bewusstsein der besonderen Herausforderungen, die die Geruchselimination aus der Abluft mit sich bringt, kann zunächst die Frage gestellt werden, was eine gute Strategie ist, Gerüche in der Nachbarschaft zu vermeiden. Dazu wurden von 28 Produktionsstandorten der Firma Givaudan Geruchsemissionsmodelle erstellt und die Ausbreitung in der Nachbarschaft modelliert. In Abbildung 2 (rechts) sind auf der x-Achse für jeden Standort die Geruchsmengen angegeben, die emittiert werden. Auf der y-Achse ist das Resultat der Modellierung als Fläche dargestellt, auf der mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit ein emittierter Geruch wahrgenommen werden kann (im Folgenden als Geruchs-Fußabdruck bezeichnet). Man kann erkennen, dass Standorte mit gleicher emittierter Geruchsmenge unterschiedlich grosse Geruchs-Fußabdrücke aufweisen und es stellt sich natürlich die Frage, welche Strategien zu den kleinsten Fußabdrücken führen. Auf der linken Seite in Abbildung 2 erkennt man, dass die Installation einer Abluftreinigungsalage (hier einer RTO (regenerativen thermischen Oxidation)) zu einem sehr kleinen Fussabdruck führen kann. Eine andere Strategie kann sein, einen sehr hohen Kamin zu bauen, der eine ausreichende Verdünnung garantiert, bevor die Abluffahne den Boden berührt. Das in diesem Beitrag vorgestellte Verfahren ist also nur eine von verschiedenen Strategien, die erfolgreich sein können.

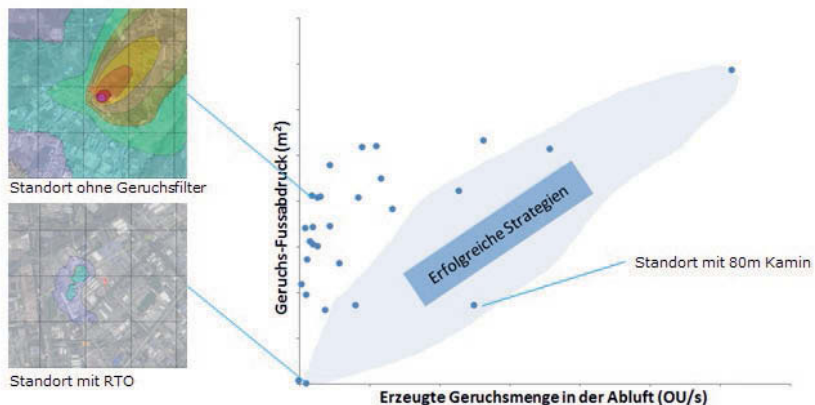


Bild 2: Erfolgreiche Strategien haben bei ähnlicher erzeugter Geruchsmenge einen deutlich kleineren Geruchs-Fussabdruck. Mit Hilfe von Ausbreitungsrechnung kann der Geruchs-Fussabdruck berechnet werden ([2], [3]).

3. Abluftbehandlungssysteme für die Geruchsbeseitigung

Es gibt eine Vielzahl von Verfahren, die für die Behandlung von Gerüchen in der Abluft angeboten werden. Abbildung 3 gruppiert einige davon zu Familien ähnlicher Verfahren, die bei Givaudan eingesetzt werden.

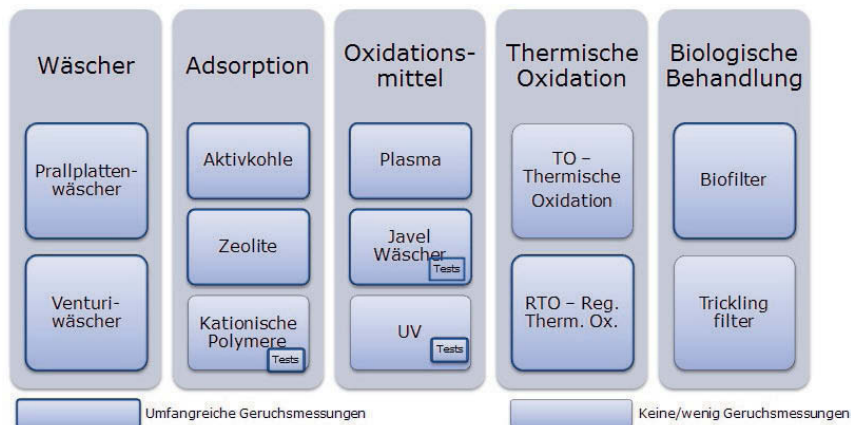


Bild 3: Bei Givaudan verwendete Verfahren zur Elimination von Gerüchen aus Produktionsabluft

In der Praxis ist es schwer, dasjenige Verfahren zu ermitteln, das für den eigenen Betrieb am besten geeignet ist. Neben Investitionskosten werden die Betriebskosten, die benötigte Fläche oder das Gewicht berücksichtigt. Der Wirkungsgrad selber, also die Eliminationseffizienz in %, wird bei der Entscheidung häufig nur qualitativ einbezogen, obwohl er die Kernaufgabe der Investition beschreibt. Dies liegt vermutlich daran, dass er für eine dynamisch variierende Mischung aus mehreren hundert verschiedenen Chemikalien schwer vorherzusagen ist. Um diese Lücke zu schliessen, haben wir 2015 begonnen, mit einem eigenen Panel systematisch und regelmäßig olfaktometrische Messungen durchzuführen. Sowohl an den bestehenden Filteranlagen wie auch an Testanlagen wurden Effizienzmessungen durchgeführt. Durch die große Anzahl an Messwerten konnten sowohl statistische Schwankungen wie auch die dynamische Variation des Systems bei der Interpretation berücksichtigt werden. Für die Darstellung der Ergebnisse einer Effizienzmessung hat sich bewährt, die Geruchskonzentration der Rohluft auf der x-Achse linear aufzutragen und die gemessene Effizienz auf der y-Achse (siehe Abbildung 4).

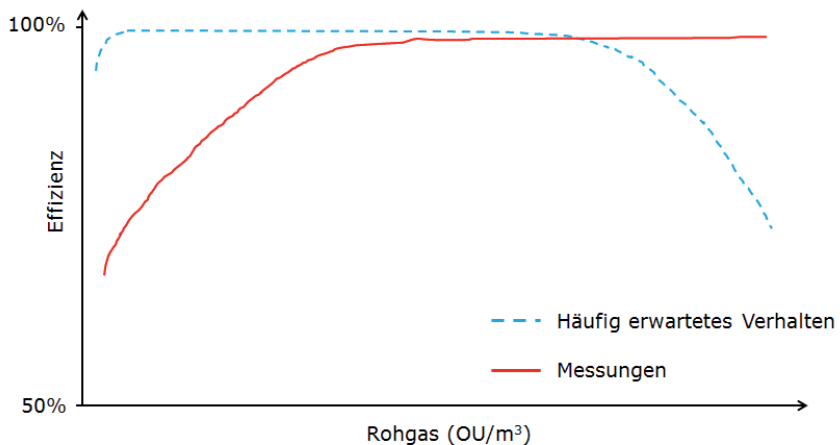


Bild 4: Schematische Darstellung der Geruchsfilterschneidungseffizienz bei unterschiedlichen Eingangskonzentrationen. Die Messungen zeigen ein anderes Verhalten, als es von anderen Filteranwendungen bekannt ist.

Bei dieser Darstellungsweise zeigt sich eine der Besonderheiten der Geruchsbehandlung: Bei der Auslegung von Filtersystemen muss der Massenfluss der Verunreinigung berücksichtigt werden. Übersteigt der Massenfluss die Auslegungswerte des Filters, so kann es zum „Durchbruch“ des Filters kommen und die Effizienz des Filters sinkt (blau gestrichelte Kurve). In der Aromen- und Duftstoffindustrie schwankt die Geruchsbelastung in der Abluft sehr stark, je nach dem, welche Rohstoffe eingesetzt werden. Diese Schwankungen korrelieren jedoch nicht mit dem VOC-Massenfluss, sondern viel mehr mit den Geruchseigenschaften der eingesetzten Rohstoffe. Eine Geruchsspitzenbelastung bedeutet nicht unbedingt, dass sich mehr Moleküle in der Abluft befinden, die herausgefiltert werden müssten. Deshalb wird selten ein Durchbruch eines Filters beobachtet (rote Kurve).

Unterschiede zwischen den Filtersystemen treten vor allem bei den für uns relevanten mittleren (oder auch tiefen) Rohgaskonzentrationen auf. In Abbildung 5 sind die Ergebnisse der Filtersysteme RTO, Biofilter, Aktivkohle und Plasma dargestellt. Auch wenn die Filter nicht dieselbe Abluft behandeln, so kann man doch anhand der Vielzahl der Messungen einige Charakteristika erkennen. Während RTO und Biofilter sehr gute Ergebnisse bei hohen Eingangskonzentrationen zeigen (Effizienz > 95%), fällt ihre Effizienz ab, je tiefer die Eingangskonzentration ist (Effizienz < 70%). Die Plasmatechnologie zeigt in dieser

Untersuchung sehr stark streuende Effizienzen. Messungen bei sehr hohen Eingangskonzentrationen liegen nicht vor, weil die Abluft bereits durch ein anderes Filtersystem vorbehandelt wurde.

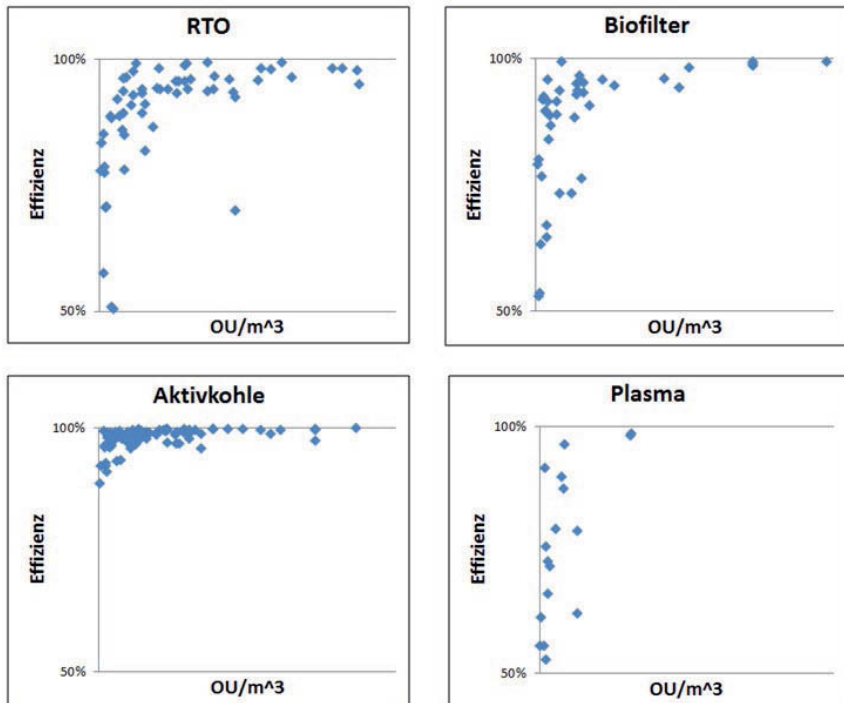


Bild 5: Geruchs-Effizienzmessungen an vier verschiedenen Geruchsfiltersystemen.

Die besten Ergebnisse in dieser Untersuchung zeigt der Aktivkohlefilter, der für alle Rohgaskonzentrationen ausgezeichnete Filtereffizienzen über 90% aufweist. Es muss angemerkt werden, dass der Einsatz von Aktivkohlefiltern auf staubfreie Abluft mit moderater Feuchte und Temperatur begrenzt ist, weshalb auch andere Technologien weiterhin von Bedeutung sind.

4. Zweistufiges Abluftbehandlungssystem

Aufgrund der hier präsentierten Versuchsergebnisse und einer mehrjährigen Studie im Labormassstab (1 m³/h), Pilotmassstab (150 m³/h) und scale-up (5.000 m³/h) wurde eine neue Filterkombination entwickelt, die seit der Inbetriebnahme die besten Filtereffizienzen

aufweist, die bisher am Standort Dübendorf gemessen wurden (97-100%). In der neuen Anlage zur Behandlung von 50.000 m³/h Abluft wird in einer ersten Stufe die Abluft über ein Zeolithrad geschickt und das Desorbat in die bereits bestehende RTO geleitet. Danach wird die Luft über einen Aktivkohlefilter geführt und über einen Kamin ausgestossen (siehe Bild 6). Dieses neue Verfahren hat einen Biofilter ersetzt, der bisher zur Geruchselimination der Abluft verwendet wurde und das Ende seiner Lebensdauer erreicht hatte.

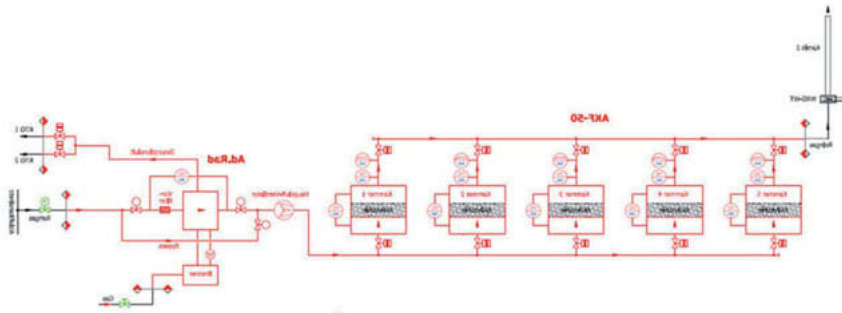


Bild 6: Schematische Darstellung des zweistufigen Abluftfilters
(1.Stufe: Adsorptionsrad, 2.Stufe: Aktivkohle)

In den Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass Aktivkohle alleine gut geeignet wäre, die Gerüche zurückzuhalten, aber nur geringe Kapazität aufweist, Ethanol zu binden. Ethanol selber spielt keine Rolle bei der Geruchsemission, muss jedoch aufgrund der schweizerischen Luftreinhalteverordnung (LRV) und der VOC-Verordnung (VOCV) zurückgehalten werden. Um beiden Aspekten (VOC-Filtration und Geruchsfiltration) gerecht zu werden, wurden die beiden Verfahren hintereinander geschaltet. Die Hauptaufgabe des Adsorptionsrades ist demnach die Elimination von Lösemitteln wie Ethanol aus der Abluft. Aus eigenen Labor- und Pilotversuchen war zudem bekannt, dass das Adsorptionsrad auch zu einem beträchtlichen Teil Gerüche aus der Luft eliminieren würde. Zum Zeitpunkt, zu dem das Filterkonzept definiert wurde, existierte jedoch noch nicht genug Erfahrung über die Langzeitwirkung des Adsorptionsrades. Die Aktivkohle wurde deshalb als „Polizeifilter“ hinter das Adsorptionsrad geschaltet.

5. Fazit und Ausblick

Die bisherigen Messergebnisse deuten darauf hin, dass der Kombinationsfilter deutlich bessere Ergebnisse liefert als ein Biofilter (siehe Abbildung 7). Beide Achsen haben dieselbe

Skalierung wie in Abbildung 5, bisher liegen jedoch noch keine Messwerte für sehr hohe Konzentrationen vor.

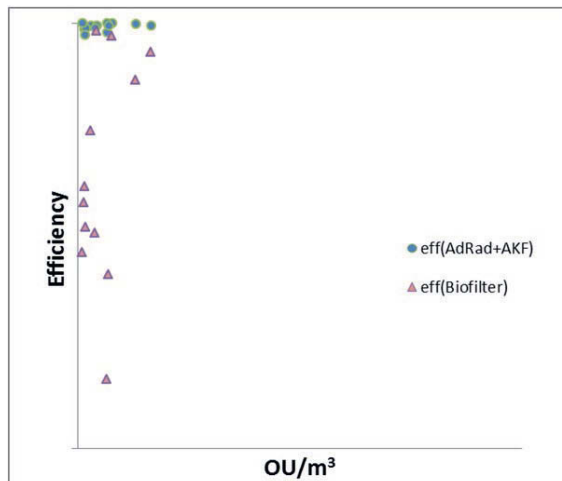


Bild 7: Vergleich der Effizienzmessungen von Biofilter und kombiniertes Verfahren Adsorptionsrad+Aktivkohle mit derselben Abluft.

Die Investitions- und Betriebskosten der beiden Systeme hängen von vielen Randbedingungen ab und werden hier nicht differenziert verglichen. Insbesondere bei den Betriebskosten spielen die angenommenen Standzeiten der Biofilterfüllung, des Adsorberrads und der Aktivkohle eine wichtige Rolle. In unserem Fall gehen wir davon aus, dass beide Systeme in etwa gleich abschneiden, was die Kosten betrifft. Allerdings leistet der Kombinationsfilter Adsorptionsrad + Aktivkohle deutlich mehr. (Bei den ersten Kontrollmessungen der Effizienz nach der Inbetriebnahme konnte das Panel keinen Geruch in der Probe nach dem Filter feststellen, was zum Spitznamen „Alpenluft-Filter“ führte).

Trotz der hervorragenden Resultate dieses Kombinationsfilters kann man nicht behaupten, damit das ideale Filtersystem für alle Situationen gefunden zu haben. Abluft mit hoher Luftfeuchtigkeit oder hoher Staubbelastung kann mit diesem System nicht behandelt werden. Auch können Randbedingungen wie Platzmangel, ein nicht vorhandener Gasanschluss oder behördliche Auflagen zu anderen Lösungen führen. Den „besten“ Geruchsfilter erhält man also nach wie vor durch sorgfältige Abklärung der Situation vor Ort, der Berücksichtigung der

Zielgrösse und dem Vergleich verschiedener Optionen mit Hilfe von Ausbreitungsrechnungen und Kostenschätzungen.

- [1] <http://gestis.itrust.de>, 5. Februar 2018.
- [2] Ingenieurbüro Janicke, Gesellschaft für Umweltphysik (2017): LASAT – Ein Programmsystem zur Berechnung von Schadstoffausbreitung in der Atmosphäre. Überlingen.
- [3] Roxanne Dörge (2018): Praktikumsbericht: Obligatorische Berufspraxis im Master Umweltnaturwissenschaften, Ausbreitungsmodellierung von Geruchsemissionen und Kommunikation im Bereich Umwelt, Gesundheit und Sicherheit (Environment, Health and Safety). Egg bei Zürich.

Industrielle Geruchsbeseitigung bei der Herstellung von Gummiwerkstoffen

Die ökologischen Vorteile eines Hybridfiltersystems mit integrierter Wärmerückgewinnung, dargestellt anhand eines Praxisbeispiels

Dipl.-Volksw. **Rolf Kurtsiefer**, KMA Umwelttechnik GmbH, Königswinter

Kurzfassung

Die Produktion von Gummi- und Kautschukprodukten erzeugt starke Geruchsemissionen. Insbesondere der Prozess des Pressens von Teilen unter Hitze und das Abkühlen der fertigen Ware ist mit hohen Geruchsbelastungen verbunden.

Im nachfolgenden Beitrag wird ein Projekt einer Gummiwarenfabrik in Deutschland beschrieben, die bei einer im vergangenen Jahr durchgeführten Werkserweiterung einen nachhaltig orientierten Produktionsprozess unter Minimierung des *carbon footprint* aufbauen wollte. Für die Filtertechnik galt daher: Neben dem Hauptziel der Geruchsabscheidung sollte gleichzeitig der Energieeinsatz zur Abluftbehandlung minimiert werden. Als Nebenziel sollte die beim thermischen Verformen der Gummiprodukte anfallende Abwärme zurückgewonnen werden.

Auf der neuen Produktionsanlage werden Gummimatten hergestellt, die z.B. als Trittschalldämmung oder als Dämpfungsmaterial eingesetzt werden. In der Produktion werden Altreifen zu Gummigranulat weiterverarbeitet. Das Granulat wird zur Herstellung von Gummimatten verwendet. An vier Stellen des Produktionsprozesses entsteht durch die thermische Zersetzung ein stark riechender Rauch. Das Abluftvolumen beträgt etwa 60.000 m³/h, die in einer zentralen Filteranlage gereinigt wird. Die in der Produktion abgesaugte Luft wird durch Frischluft ersetzt.

Problembeschreibung:

An die Abluftreinigungstechnik stellt sich folgende Aufgabenstellung:

- Reduktion des VOC-Gehalts auf die gesetzlichen Grenzwerte
- Abscheidung der Gerüche

- Verbesserung der Hallenluftqualität
- Gleichzeitig Rückgewinnung der in der Abluft enthaltenen Energie

Die Lösung:

Ein zentrales Hybridfiltersystem bestehend aus Elektrofilter, Wärmetauscher und Aktivkohlefilter entfernt den ölhaltigen Rauch, entzieht der Abluft die Gerüche und gleichzeitig die Prozessabwärme. Das System verfügt über eine automatisch arbeitende Reinigungsanlage (cip) für Elektrofilter und Wärmetauscher. Auf diese Weise wird eine hohe Betriebsbereitschaft und gleichzeitig ein hoher Wirkungsgrad der Rauchabscheider und Wärmerückgewinnungsstufe sichergestellt.

Der Vortrag erläutert die eingesetzte Anlagentechnik und berechnet den ökologischen Vorteil in Hinblick auf Energieersparnis und den damit verbundenen Carbon Footprint Effekt.

1. Die Ausgangslage

Ein bedeutender Hersteller von Gummiprodukten plant eine Produktionserweiterung an seinem Standort. Das Management wünscht eine nachhaltig orientierte Konzeption hinsichtlich Umweltschutz, Arbeitsschutz und Wirtschaftlichkeit der neuen Produktionsanlage. Damit ergaben sich für KMA Umwelttechnik als Vertragspartner für die Abluft- und Zulufttechnik entsprechende Anforderungen.

2. Die Anforderungen an die Anlagentechnik

- a) Die Ausstattung und Qualität der neuen Arbeitsplätze soll gegenüber der Situation in den älteren Hallen wirksam verbessert werden. Hier spielen insbesondere Rauchbelastung, Geruchsbelastung und Lärmentwicklung eine bedeutende Rolle.
- b) Für den Standort gibt es eine Emissionsbegrenzung hinsichtlich VOC-Emissionen von max. 600 g/Stunde. Aufgrund der bereits bestehenden Anlagen verbleiben für die neuen Produktionsanlagen nur max. 70 g/Stunde.
- c) Da sich der Produktionsstandort in zentraler Lage begründet, wird darüber hinaus die Abscheidung belästigender Gerüche gefordert.
- d) Daneben verfolgt das Unternehmen das Ziel, den Energieeinsatz und den damit verbundenen Carbon Footprint der neuen Produktionsanlage deutlich zu senken.

3. Der Lösungsansatz

Das Konzept sieht eine kombinierte Abluft- und Zuluftanlage vor. Um den vorgenannten Anforderungen Rechnung zu tragen, wurde die Abluft- und Filtertechnik wie folgt aufgebaut:

- a) Gezielte Absaugung aller Emissionen an den Quellen. Rauch und Gerüche entstehen insbesondere in den folgenden Arbeitsbereichen:

Arbeitsbereich	Emission	Maßnahme	Abluftmenge
Extruder/Mischer	Rauch, Gerüche, Hitze	Einhausung und Absaugung	5.000 m³/h
Presse	Rauch, Gerüche, Wärme	Einhausung und Absaugung	25.000 m³/h
Lagerturm	Gerüche, Wärme	Absaugung	10.000 m³/h
Besäumung	Gerüche, Wärme	Deckenabsaugung	20.000 m³/h

Damit ergibt sich ein Gesamtabsaugvolumen von 60.000 m³/h. Das entspricht für das neue Gebäude einem 6-fachen Luftwechsel pro Stunde. Eine Zuluftanlage entsprechender Größe wurde ausgelegt auf Niedertemperatur-Wärmetauscher, so dass die in der Abluft enthaltene Energie im Winter auf die Zuluft übertragen werden kann. Die Zuluftführung wurde nach dem Prinzip einer Schichtenlüftung aufgebaut, um die Luftqualität in der Produktionshalle noch weiter zu verbessern. Dabei wird die frische Zuluft zugfrei in Bodennähe zugeführt. Sie verdrängt die warme und emissionsbelastete Abluft nach oben, wo sie von der Absauganlage erfasst wird.

- b) VOC-Abscheidung, Rauchabscheidung, Wärmerückgewinnung

Das von KMA vorgesehene Abluftfiltersystem ist ein Hybridfilter mit verschiedenen Stufen: Zunächst wird der Abluft Wärme entzogen, um eine Teilkondensation der VOC-Anteile und eine Rückgewinnung der im Abgas enthaltenen Energie zu ermöglichen. Anschließend wird der Abluftstrom in einem Elektrofilter von Stäuben, Ölrauch und Aerosolen gereinigt. Abschließend erfolgt die Adsorption der restlichen VOC-Komponenten und Geruchsmoleküle an einer Aktivkohlestufe.

Aufgrund der Massenstrombegrenzung von 70 g VOC/h ergibt sich für die Abluft eine zulässige Restbelastung von 1,16 mg/m³.

Die Anlage ist aus drei (3) Modulen mit je 20.000 m³/h Kapazität konfiguriert. Jedes Modul hat eine maximale Entzugsleistung von 90 kW, so dass in der Summe max. 270 kW pro Stunde ergeben. Die Energie wird auf Ethylenglykol als Wärmeträger übertragen. Wärmetauscher und Elektrofilter unterliegen aufgrund der im Abgas enthaltenen Ver-

schmutzungen einer starken Belastung und müssen regelmäßig einmal wöchentlich gereinigt werden, um dauerhaft hohe Wirkungsgrade zu sichern. Dazu verfügt das Filtersystem über eine integrierte CIP-Reinigung. Während der Reinigungsphase kann die Anlage mit verringerter Abluftkapazität (40.000 m³/h) weiter betrieben werden, denn die Reinigung der Filteranlage erfolgt modulweise. Das Reinigungswasser zirkuliert zwischen der Filterwaschstation und den Filtermodulen. Mit Hilfe eines Bandfilters werden Verunreinigungen aus dem Waschwasser gefiltert. Ein Reinigungsvorgang für die komplette Anlage benötigt ca. vier (4) Stunden Zeit.



Bild: Elektrofiltermodule mit integrierter Wärmerückgewinnung und CIP Waschsysteem

c) Geruchsabscheidung

Die Kombination der drei Verfahrensschritte Kondensation, Elektrofiltration und Adsorption ermöglicht eine hohe Geruchsabscheidung von über 95 %. Bereits nach dem Elektrofilter, der Ölaerosole und kondensierte VOC-Komponenten abscheidet, ist die Geruchfracht deutlich reduziert.

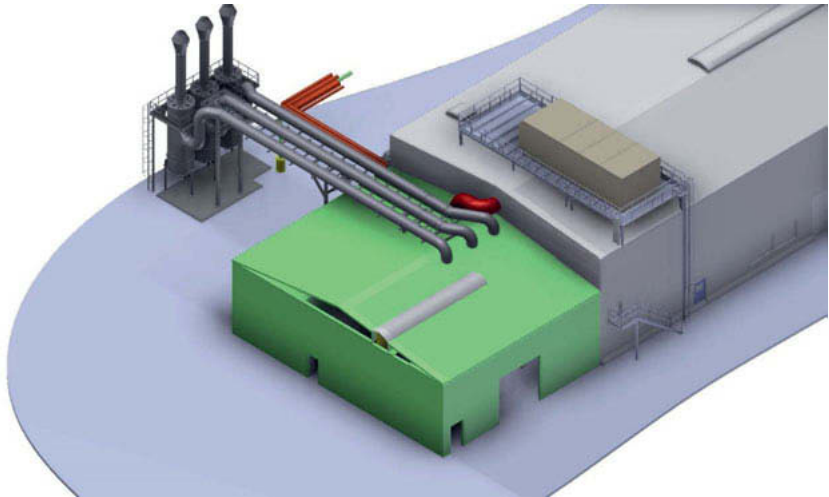


Bild: Modell mit Aktivkohlemodulen neben der Halle, Zuluftanlage mit WRG auf dem Dach



Bild: Aktivkohlemodule als Endstufe zur Gas-/Geruchsabscheidung

c) Energieersparnis und *carbon footprint* Effekt

Neben der aus dem Abluftstrom zurückgewonnenen Energie steht als weitere Energiequelle die Abwärme der beiden Extruder zur Verfügung. Je Extruder fallen etwa 175 kW

Abwärme an, die in der Vergangenheit über einen Dachkühler geführt wurden. Das neue Wärmekonzept sah vor, diese Abwärme bei Bedarf mit zu verwenden. Damit stehen insgesamt bis zu 620 kW an prozessbedingter Abwärme zur Verfügung. Die zentrale Zuluftanlage, die auf dem Hallendach installiert wurde, hat bei ca. 60.000 m³/h Zuluftmenge einen maximalen Energiebedarf von 527 kW. Damit kann die Zuluft auch an kalten Wintergaben (- 10 °C) hinreichend auf + 17 °C erwärmt werden.

Durch Anbindung der Abluftfiltermodule und der Extruderkühlung entsteht ein geschlossener Energieverbund, der den Wärmebedarf des Produktionsgebäudes trotz des hohen Außenluftwechsels vollständig decken kann. Überschüssige Abwärme wird dabei weiterhin über den bestehenden Kühlturm nach außen getragen. Die komplexe Steuerung des Wärmerückgewinnungssystems wie auch die Filterüberwachung und die Steuerung der Filterreinigung erfolgen über eine Siemens SPS S7-1500.

- d) Basierend auf den lokalen Klimadaten am Standort der Fabrik ergibt sich eine mittlere Außentemperatur während der Heizperiode von 2,8 °C (Quelle: <https://www.meteostat.de/climate/prien-am-chiemsee>).

Monatliche Durchschnitts- Temperaturwerte													
KRAIBURG	JAN	FEB	MRZ	APR	MAI	JUN	JUL	AUG	SEP	OKT	NOV	DEZ	Ø
Temperatur	-2,3	-0,7	3,8	8,1	12,4	15,6	17,5	17,1	14,0	8,6	3,2	-0,9	2,8
Betriebszeiten (h)	360	480	520	520						520	520	360	

Bei der betriebsüblichen Auslastung ergibt sich damit ein jährlicher Energiebedarf für die Zulufterwärmung von 1.025.604 kW. Das entspricht bei Energiekosten von 0,03 €/kW einer jährlichen Einsparung von ca. 30.000 €.

Auch der CO₂-Vermeidungseffekt ist gravierend: Pro Jahr konnte durch die Realisierung der neuen Abluftfiltertechnik der CO₂-Ausstoß um über 200 t gesenkt werden.

Zuluftvolumen (m³/h)	DeltaT	Energiebedarf (kW)	Jahresarbeitsstunden in der Heizperiode	Jahresenergiebedarf Heizung (kW)	CO2 Einsparung (t)
60.000,00	14,20	312,68	3.280	1.025.604	205

4. Fazit

Der gesamtheitliche Ansatz, bestehend aus

- Absauganlage mit gezielter Einhausung emissionskritischer Bereiche,
- Zuluftanlage mit Verdrängungslüftung,
- Hybridfiltersystem mit kombinierter Wärmerückgewinnung,
- automatischer CIP-Waschanlage

brachte dem Produktionsunternehmen eine deutliche Verbesserung seines ökologischen

Fußabdrucks. Durch die erhebliche Energieeinsparung gegenüber der bisherigen Lösung wurde das umwelttechnische und das wirtschaftliche Ziel des Managements ebenfalls erfüllt. Hinsichtlich der erzielten Arbeitsplatzqualität ist das Unternehmen mit der neuen Produktionshalle beispielgebend geworden.

Mischnebelsysteme mit Mikroemulsionen für die industrielle Geruchsbehandlung

Dipl.-Geogr. **Herta Schießl**, SKH GmbH - An-Institut der Universität Regensburg, Ortenburg

1. Kurzfassung

Seit über 10 Jahren arbeitet die SKH GmbH, ein An-Institut der Universität Regensburg, an der Lösung von Geruchsproblemen in der Industrie. Der Weg vom Labormaßstab hin zur erfolgreichen Geruchsbehandlung von bis zu 200.000 m³/h Abluft war nur durch eine enge Zusammenarbeit von Chemikern und Verfahrenstechnikern mit den Anwendern möglich. Das Geruchsbehandlungssystem der SKH basiert auf der Wechselwirkung bestimmter chemischer Substanzen mit Geruchsmolekülen. Wissenschaftlern am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an der Universität Regensburg war es gelungen, hochwirksame Mikroemulsionen zu entwickeln, die bei bestimmten, in industriellen Prozessen häufig vorkommenden Gerüchen, ein optimales Reaktionsverhalten zeigen. Voraussetzung dafür ist die Erzeugung eines Mischnebels, der kontinuierlich und gleichmäßig verteilt in die Abluft eingebracht wird. Aufgrund der damit verbundenen hohen anlagen- und verfahrenstechnischen Anforderungen brachte erst die Einbindung der in der Verfahrenstechnik, speziell der Abluftreinigung, erfahrenen R. Scheuchl GmbH, dem Verfahren den gewünschten Erfolg und den Durchbruch in der industriellen Anwendung.

2. Einführung

Die SKH hat sich, in Zusammenarbeit mit dem Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Regensburg, auf die Entwicklung neuer Materialien, Produkte und Prozesse mit Schwerpunkt auf oberflächenaktiven Substanzen, Polymeren und komplexen Flüssigkeiten spezialisiert. Auf diesem Gebiet gehört die SKH zu den führenden Instituten weltweit.

Anwendung findet unser Know-how in einem weiten Spektrum industrieller Prozesse, von der Geruchsbehandlung über Kosmetikprodukte bis zu Reinigungsprozessen und diversen Recyclingverfahren. Unser Ziel als anwendungsorientiertes Institut ist es, neueste Forschungsergebnisse unmittelbar in die industrielle Praxis überzuleiten. Eines der wichtigsten Ergebnisse aus unserer Forschung war die Erkenntnis, dass sich störende Gerüche aus industrieller Abluft mit Hilfe sogenannter Mikroemulsionen nicht nur sehr effizient, sondern

auch ökologisch unbedenklich beseitigen lassen. Voraussetzung dafür ist, dass unsere biologisch abbaubaren Produkte über Einsprühsysteme kontinuierlich und möglichst gleichmäßig verteilt in die Abluft oder Raumluft eingebracht werden. Die mit Wasser verdünnte Mikroemulsion wird dabei in einen Mischnebel zerstäubt, der für einen optimalen Kontakt mit den Geruchsmolekülen in der Abluft sorgt. Für die technische Umsetzung des SKH-Verfahrens in die industrielle Praxis wurde mit der R. Scheuchl GmbH ein idealer Partner gefunden. Die in Verfahrenstechnik, technischem Umweltschutz und speziell der Abluftreinigung erfahrene R. Scheuchl GmbH liefert die passende Technik zu den chemischen Prozessen.

3. 2. Chemische Grundlagen und Wirkungsweise

Bei dem von der SKH entwickelten Verfahren werden Mikroemulsionen eingesetzt, die ihre Wirkung in einem mehrstufigen Prozess entfalten:

- a. Das Konzentrat wird sehr stark wässrig verdünnt und mittels eines optimierten und den jeweiligen Gegebenheiten angepassten Düsensystems in den Abluftkanal eingesprüht. Die so erzeugte Wäschereigenschaft sorgt dafür, dass wasserlösliche oder suspendierbare Moleküle sowie Staubeilchen gebunden werden.
- b. Durch spezielle, leistungsstarke, in der Lösung enthaltene Lösungsvermittler werden auch organische Moleküle schnell in Lösung gebracht. Wasserunlösliche Moleküle und Partikel werden somit effektiv gelöst.
- c. Durch in der Lösung enthaltene tensidische Strukturbildner werden Reservoirs geschaffen, in denen Reaktanden eingekapselt sind, die mit den Geruchsstoffen reagieren. Die Geruchsstoffe werden durch Lösungsvermittler ihrerseits in diese Reservoirs transportiert und von den Wirkstoffen durch chemische Reaktionen zerstört.
- d. Die in den Reservoirs zusätzlich gelösten Duftstoffe werden ihrerseits freigesetzt. Das Reservoirprinzip sorgt dafür, dass die dem Mittel eigenen Geruchsstoffe nur in geringsten Mengen freigesetzt werden. Eventuell noch vorhandene Restgerüche werden dadurch nicht mehr wahrgenommen.

Die Wirkung der SKH-Antigeruchs-Kompositionen beruht – neben dem effizienten Auflösen der Geruchsstoffe im wässrigen Nebel – größtenteils auf der Reaktivität der Bestandteile bestimmter ätherischer Öle. Ätherische Öle kommen in der Natur als Gemische unterschiedlicher Duft- und Wirkstoffe in Pflanzen vor und werden üblicherweise aus unterschiedlichen Pflanzenteilen wie Blätter, Rinde, Wurzeln oder Blüten gewonnen.

Es ist bekannt, dass bestimmte ätherische Öle in der Lage sind, unangenehme Geruchsstoffe (z.B. Ammoniak, Amine, Thiole) zu neutralisieren. Je nach Struktur und Funktionalität der Ölbestandteile reagieren sie auch zu unterschiedlichen, neutral riechenden Substanzen. Beispiele hierfür sind die Reaktionen von Aminen mit organischen Säuren zu organischen Salzen (ähnliches geschieht bei der klassischen Herstellung von Seife aus Fett) oder die Bildung stabiler Addukte.

An der Universität Regensburg wurden die Reaktionsverläufe einzelner Antigeruchskomponenten sowie des vollständigen SKH-Antigeruch-Konzentrats untersucht. Als Modellsubstanzen für die zu eliminierenden Gerüche dienten Ammoniak („Gülle-Geruch“), diverse Amine („Fischgeruch“) sowie Cystein als Beispiel für schwefelhaltige Verbindungen („Faulgerüche“). Zu je 1 mL des SKH-Antigeruch-Konzentrats bzw. entsprechender Lösungen der Einzelkomponenten wurden definierte Mengen der Testsubstanzen gegeben. Die Bildung der Reaktionsprodukte wurde anhand von Farbreaktionen spektrophotometrisch verfolgt. Die Wirksamkeit des SKH-Verfahrens wurde auch durch olfaktometrische Messungen nachgewiesen. Für die Beurteilung der Geruchsproblematik spielen für die Anwender unseres Verfahrens jedoch weniger die Emissionen, als vielmehr die Immissionsbelastungen die entscheidende Rolle.

Von einem Geruchslabor wurde an einem Abluftkamin einer Aluminiumgießerei in einem Volumenstrom von 50.000 m³/h unbehandelt eine Geruchsbelastung von 2.200 Geruchseinheiten (GE) gemessen. Nach Eindüsung des SKH-Antigeruch-Produktes sank der Wert im Mittel auf nur noch 850 GE, der günstigste Wert lag sogar bei 550 GE. Dies entspricht einer Verringerung der Geruchsemission um 60-70%. In der Ausbreitungsrechnung lag der Betrieb dadurch unter den 10 % der Jahresstunden, an denen Geruch wahrnehmbar sein durfte.

4.

3. Einsatzmöglichkeiten und Anwendung

Seine besonderen Stärken kann das SKH-Verfahren dort ausspielen, wo besonders große Abluftmengen auftreten, die nur eine verhältnismäßig kleine Anzahl an Geruchsmolekülen mit sich führen. Herkömmliche Methoden sind hier in der Regel nicht mehr wirtschaftlich und auch aus Gründen des Umweltschutzes nicht mehr vertretbar. Werden alle Schadstoff-Grenzwerte in der Abluft eingehalten und geht es „nur“ um Geruchsprobleme, bietet sich das SKH-Verfahren aus mehreren Gründen an:

- Das SKH-Verfahren kann sehr flexibel und genau auf die jeweilige Geruchsproblematik und bestimmte Geruchsstoffe abgestimmt werden.

- Die Erfolgsaussichten der verschiedenen Technologien sind nur schwer vorherzusagen. Das Risiko von Fehlinvestitionen ist daher nicht unerheblich. Bei dem SKH-Verfahren kann die Wirksamkeit zunächst in kleinen Schritten getestet werden, bevor die eigentliche Anlage installiert wird. Damit sinkt die Gefahr, eventuell auf die „falsche“ Technik zu setzen.
- Eine Kombination mit allen Arten von Filtern und Reinigungsanlagen ist – auch nachträglich – problemlos möglich.
- Mit Hilfe spezieller Ventilatoren können auch diffuse Gerüche in Produktionshallen behandelt werden.
- Insbesondere bei großen Abluftmengen ist das SKH-Verfahren vergleichsweise kostengünstig.

Für die Behandlung der Abluft mit SKH-Antigeruch muss das verdünnte Geruchsmittel mit möglichst guter Verteilung in den Abluftkanal bzw. die Behandlungskammer eingebracht werden. Dies wird durch spezielle Düsen erreicht, die mit Hilfe von Druckluft die verdünnte Lösung ansaugen und fein zerstäuben. Die Düseneinheiten sitzen dabei zentral am Beginn einer Behandlungskammer, deren Größe auf das zu behandelnde Abluftvolumen angepasst wird. Der größte Teil der Kammer dient als Reaktionsstrecke, innerhalb der die Aerosole in gasförmigen Zustand übergeführt werden und mit der Abluft vermischt werden. Die Düsen-einheiten werden über eine kontinuierliche Dosierung mit frisch gemischtem Antigeruchskonzentrat und Wasser nach Bedarf versorgt. Das Mischungsverhältnis wird je nach Anwendungsfall und Geruchsbelastung individuell angepasst.

4. Beispiele aus der Praxis

Für eine Gießerei mit 160.000 m³/h Abluft wurde das SKH-Antigeruch-System so konzipiert, dass der Abluftstrom nach der Absaugung für frisch gegossene Formballen mittels Ventilatoren durch eine Behandlungskammer geleitet wird. Die Besonderheit der Geruchsproblematik in Gießereien liegt darin, dass sehr große Abluftmengen eine vergleichsweise kleine Menge geruchsintensiver Stoffe enthalten. Mit den herkömmlichen Abluftreinigungsanlagen in Gießereien lassen sich zwar alle Schadstoffgrenzwerte einhalten, die Geruchsintensität der Abluft verändert sich dabei aber meist nur unwesentlich. Zusätzliche technische Lösungen allein zur Verbesserung der Geruchssituation stehen dann oftmals in keinem vernünftigen Verhältnis zum finanziellen Aufwand. Auch stellt sich die Frage, ob es ökologisch vertretbar ist, mit hohem Energieaufwand eine im Verhältnis verschwindend kleine Menge an Geruchsmolekülen zu beseitigen.

Für eine optimale Behandlung gefasster Abluft mit SKH-Antigeruch müssen an der Einbringstelle bestimmte Voraussetzungen geschaffen werden, insbesondere eine niedrige Strömungsgeschwindigkeit (<5 m/s) der Abluft und eine ausreichend lange Reaktionsstrecke nach der Behandlung. Dies wird durch den Einbau einer Behandlungskammer in die Abluftleitung an einer geeigneten Stelle erreicht. Die Kammern sind modular aufgebaut, wobei ein Modul bis ca. 14.000 m³/h behandeln kann. Im vorliegenden Fall ergibt dies eine Kammer mit 12 Modulen und einem rechteckigen Querschnitt der Behandlungskammer innen von ca. 3,2 m x 2,4 m.



Bild 1: Geruchsbehandlungsanlage für 160.000 m³/h Abluft (Gießerei)

Für eine Anlage zum Glasrecycling wurde eine Geruchsbehandlungsanlage für ein Abluftvolumen von ca. 35.000 bis 40.000 Bm³/h ausgelegt, ebenfalls modular aufgebaut. Für den optimalen Eintrag des Aerosols sind 6 Düsenmodule erforderlich, die zu 3 Gruppen á 2 Düsen zusammengefasst werden. Die Düseneinheiten verbrauchen zwischen 5 und 8 Liter pro Stunde an verdünnter Lösung, mit einem Druckluftverbrauch je Düse von 30-50l pro Minute bei 4-6 bar Fließdruck.



Bild 2: Geruchsbehandlungsanlage für 40.000 m³/h Abluft (Glasrecycling)

Die neueste Weiterentwicklung des Mischnebelsystems basiert auf einer Kombination mit gepressten Naturfasern. Eine Pilotanlage wurde zunächst auf einen Volumenstrom von 2000 – 4000 m³/h ausgelegt. Die kombinierte Versuchsanordnung ist geeignet, Rückschlüsse über die Wirksamkeit der Mikroemulsionen in Kombination mit beschichteten Pellets als Filtermedium zu ziehen.



Bild 3: Kombinierte Geruchsbehandlungsanlage, bestehend aus Ventilator-, Pellet- und Düsenmodul

Die Geruchsreduzierung erfolgt durch Adsorption der Geruchsmoleküle an den Pellets der Schüttung, wobei die Wirkung durch eine spezielle Imprägnierung weiter erhöht werden kann. Die Wirkung der Pellets beruht auf mehreren Faktoren:

- In den hochporösen Pelletkörpern werden - ähnlich wie bei Aktivkohle - Gerüche adsorbiert und aus der vorbeiströmenden Prozessluft entfernt.
- In den Pellets werden durch die ebenfalls adsorbierte Luftfeuchtigkeit hydrophile Geruchsmoleküle zusätzlich absorbiert.
- Unterschiedliche, teils hydrophobe, teils reaktive Imprägnierungen oder Beschichtungen nutzen die Pellets als Stoffträger mit großer (innerer) Oberfläche, binden die Geruchsmoleküle und bauen diese ab.



Bild 4: Pelletmodul mit drei Einschubkassetten

In das Pelletmodul mit quadratischem Querschnitt können bis zu drei Einschubkassetten eingesetzt werden, in denen sich die vorbereiteten Pelletschüttungen befinden. Die Prozessluft durchströmt die Schüttungen mit hoher Turbulenz und gibt die Geruchsmoleküle an die Pellets ab, in denen verschiedene Reaktionen ablaufen (siehe oben). Anschließend wird die Abluft durch das Düsenmodul geleitet.

5. Fazit

Bei Gießereien, Kläranlagen, Pulverlack-Beschichtungsanlagen, Futtermittelfabriken und Recyclinganlagen hat sich das SKH-Verfahren inzwischen vielfach bewährt. Es ergänzt die klassischen Verfahren wie Aktivkohlefilter, Biofilter oder thermische Oxidation, ohne diese ersetzen zu wollen. In vielen Fällen sind diese Technologien nach wie vor unverzichtbar. Handelt es sich aber um ein reines Geruchsproblem, bei dem keine Schadstoffgrenzwerte überschritten werden, steht mit dem SKH-Verfahren eine energieeffiziente und umweltschonende Alternative zur Verfügung.

Effizienzsteigerung bei der Wärmeerzeugung in thermischen Nachverbrennungsanlagen durch Parallelschaltung von Abluftvorwärmssystem und Prozesswärmeerzeuger

Dr.-Ing. Dr. rer. nat. **S. Meyer**,
TU Clausthal, Institut für Umweltwissenschaften, jetzt Dürr Systems AG,
Clean Technology Systems;
Prof. Dr.-Ing. **O. Carlowitz**, **Chr. Stamer**, M.Sc.,
TU Clausthal, Inst. f. Umweltwissenschaften;
Dr.-Ing. **B. Schricker**, Luft- und Thermochnik Bayreuth GmbH;
Dipl.-Ing. **E. Rieder**, Dürr Systems AG, Clean Technology Systems

Kurzfassung

Für thermische Nachverbrennungsanlagen mit rekuperativer wie auch regenerativer Abluftvorwärmung wird ein Konzept mit Parallelschaltung von Abluftvorwärmssystem und Prozesswärmeerzeuger untersucht.

Anhand von Beispielrechnungen für regenerative Abluftvorwärmssysteme kann aufgezeigt werden, dass bei bestimmten verfahrenstechnischen Randbedingungen die Prozesswärmeerzeugung durch eine Heißgasauskopplung (Parallelschaltung) – auch bei zusätzlichem Brennstoffeinsatz – effizienter ist als beispielsweise die separate Erzeugung in einem direktbefeuerten Kessel. Dieser Effekt beruht wesentlich darauf, dass sich das Kapazitätsstromverhältnis des Abluftvorwärmers dann verändert, wobei der Wärmeübergang in den reingasführenden Wärmeübertragungsapparaten weniger stark abnimmt als der Reingasmengenstrom und sich die Reingasabkühlung verbessert.

Im Fall von Anlagen mit rekuperativer Abluftvorwärmung erweist sich demgegenüber meist eine Reihenschaltung von Abluftvorwärmer und Prozesswärmeerzeuger als energetisch günstiger. Dies gilt jedoch nicht für hohe Prozesswärmebedarfe. Demzufolge ist jeder Einzelfall separat zu betrachten.

Abstract

For thermal oxidation plants with recuperative as well as regenerative exhaust air preheating, a concept with a parallel set-up of exhaust air preheater and process heat generator is investigated.

By means of calculations for regenerative exhaust air preheating systems, it can be shown that, under certain procedural constraints, process heat generation through hot gas decoupling ("parallel set-up") is more efficient – even with additional fuel input – than, for example, a separate generation in a direct fired boiler. This effect is essentially due to the fact that the capacity flow ratio of the regenerator system is changed. The heat transfer regarding the clean gas side of the heat transfer apparatus decreases less than the clean gas flow and improves therefore the clean gas cooling.

In the case of plants with recuperative preheating on the other hand proves most a series set-up of exhaust air preheater and process heat generator as more efficient. However, this does not apply to high process heat requirements. As a result, each individual case must be considered separately.

1. Ausgangssituation

In einer Vielzahl von industriellen Produktionsprozessen werden organische Lösemittel (z.B. Ethylacetat oder Isopropanol) eingesetzt [1]. Aufgrund gesetzlicher Anforderungen [z.B. 2-4] ist eine Behandlung der Abluftvolumenströme notwendig. Nach [5] stehen dafür verschiedene Verfahren zur Verfügung (Bild 1). Diese unterscheiden sich dabei sowohl im Hinblick auf die Randbedingungen der Anwendbarkeit als auch bezüglich notwendiger Investitions- und Betriebsmittelkosten [6]. In jedem Fall verursachen die Abgasreinigungsverfahren zusätzliche Investitionskosten. Es muss das Ziel sein, die Betriebsmittelkosten zu minimieren und ggf. noch einen monetären Benefit zu erwirtschaften.

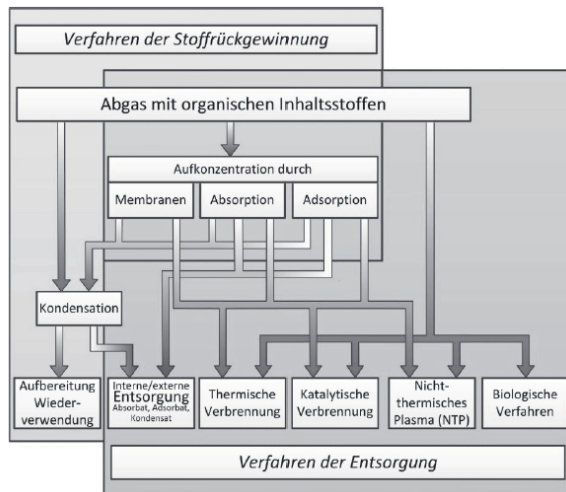


Bild 1: Verfahren zur Behandlung von Abgasen mit organischen Inhaltsstoffen [5]

2. Thermische Abgasreinigung und Prozesswärmeerzeugung

Die thermische Nachverbrennung ist ein Standardverfahren zur Behandlung von Ablüften bzw. Abgasen mit organischen Inhaltsstoffen. Der Verbrennungsprozess kann dabei auch zur Erzeugung von Prozesswärme genutzt werden, so dass ein Teil des Heizwertes der organischen Abgasinhaltsstoffe für Produktionszwecke nutzbar ist. In [7] werden verschiedene Bauformen vorgestellt, die sich hinsichtlich der spezifischen Prozesswärmeerzeugung unterscheiden. In [8, 9] erfolgte eine Einteilung der thermischen Nachverbrennungsanlagen in die Kategorien A bis C:

- Kategorie A: Einspeisung der Abluft als Verbrennungsluft in eine bestehende Feuerung
- Kategorie B: Separate thermische Nachverbrennung mit dem Ziel, Prozesswärme zu erzeugen
- Kategorie C: Thermische Nachverbrennung mit regenerativer Abluftvorwärmung

Die Anlagen der Kategorien A bis C unterscheiden sich hinsichtlich des spezifischen Prozesswärmeanfalls. In Bild 2 sind typische Größenordnungen angegeben. Bei Anlagen der Kategorie A ist eine kontinuierlich hohe Prozesswärmeabnahme notwendig. Anlagen der Kategorie B lassen sich in einem Bereich von etwa $(0,1 \dots 0,3) \text{ kWh/m}_N^3$ regeln. Bei RTO-Anlagen (Kategorie C) ist keine Wärmeabnahme erforderlich.

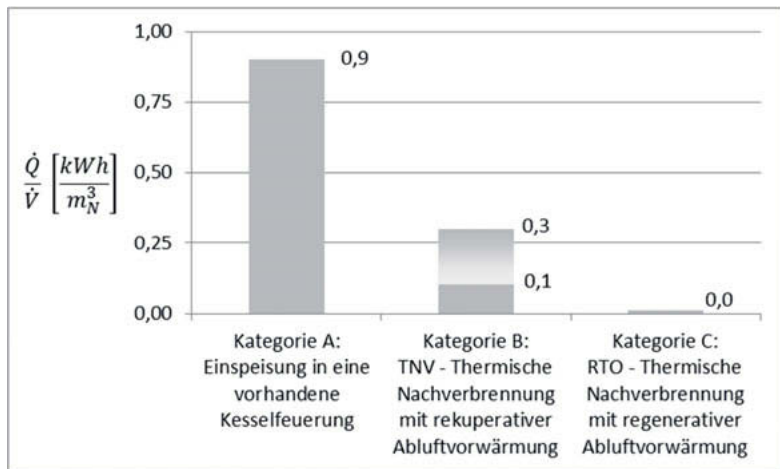


Bild 2: Wärmeabnahme in Abhängigkeit vom Abluftvolumenstrom [vgl. 10]

2.1 Einspeisung der Abluft als Verbrennungsluft in eine bestehende Feuerung

Bei Nachverbrennungsanlagen der Kategorie A handelt es sich um klassische, nahstöchiometrisch arbeitende Feuerungen (z.B. Dampfkessel), deren Verbrennungsluft zumindest teilweise durch Abluft eines Produktionsprozesses ersetzt wird (Bild 3). Durch den Eintrag von Kohlenwasserstoffen über den Pfad der Verbrennungsluft in relevanten Größenordnungen ist an der Anlage insbesondere der Verbund zwischen Verbrennungsluft/Abluft und Brennstoff regelungstechnisch anzupassen (O_2 -Sonde).

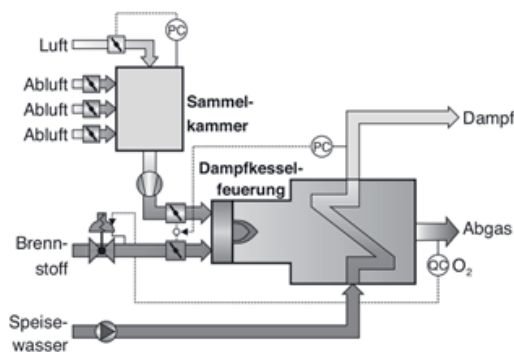


Bild 3: Einspeisung der Abluft in eine vorhandene Kesselfeuerung [11]

Im Fall von z.B. Erdgas kann über eine Korrektur des Sollvordruckes der notwendige Luftüberschuss auf einen Festwert geregelt werden (Bild 3). Die Leistungsanforderung an die Feuerung erfolgt hier über den Druck im Dampfnetz.

Ferner gilt es zu beachten, dass die minimale Dampfabnahme den maximal zu entsorgenden Abluftvolumenstrom aus der Produktion bestimmt. Nur dieser Volumenstrom kann im Kessel kontinuierlich oxidativ behandelt werden, sofern kein Dampfüberschuss erzeugt werden soll.

2.2 Separate thermische Nachverbrennung mit dem Ziel der Prozesswärmeerzeugung

Bei Anlagen der Kategorie B kann eine Kopplung der Abluftreinigung mit einem Produktionsprozess erfolgen (Bild 4). Abluft aus einem Produktionsprozess (2) wird in den Rekuperatoren (5) und (3) vorgewärmt und anschließend in einer Brennkammer (1) nachverbrannt. Die Abwärme wird dabei einerseits zur Luftvorwärmung (3, 5) und andererseits zur Prozesswärmeerzeugung (4) genutzt. Durch einen Bypass um den Rekuperator (3) ist eine flexible Regelung der Prozesswärmeerzeugung möglich. Dieser Anlagentyp wird bei einer Vielzahl von industriellen Produktionsprozessen eingesetzt. Eine weitergehende energetische Flexibilisierung dieses Abluftreinigungsverfahrens z.B. bei Trocknern der Automobilindustrie ist durch ein angepasstes Abluftmanagement möglich, indem der Abluftmengenstrom in Betriebspausen bzw. bei Betriebsunterbrechungen abgesenkt wird [12, 13].

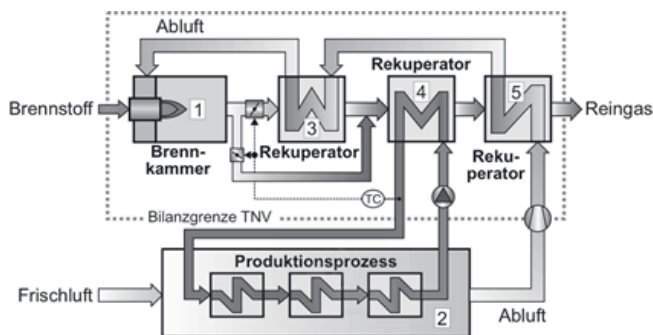


Bild 4: Thermische Nachverbrennung mit dem Ziel der Prozesswärmeerzeugung [11]

2.3 Thermische Nachverbrennung mit regenerativer Abluftvorwärmung

Sofern im Verhältnis zum Abluftvolumenstrom nur ein sehr niedrigerer Prozesswärmebedarf besteht, kann mit einer regenerativen thermischen Nachverbrennungsanlage (RTO) eine energetisch effiziente Fahrweise erreicht werden. Eine solche Anlage (Bild 5) ist durch eine extrem hohe Abgasvorwärmtemperatur gekennzeichnet, die bei sehr geringen Konzentrationen an organischen Schadstoffen (häufig um 2 g/m_N^3) einen autothermen Betrieb ermöglicht.

Dieser Anlagentyp zeichnet sich i.d.R. durch drei (oder mehr) Regeneratoren sowie eine darüber angeordnete Brennkammer aus. Jeweils ein Regenerator dient der Abluftvorwärmung, einer der Reingasabkühlung sowie einer dem Spülen vor dem Umschalten von Roh- auf Reingas. Die Regeneratoren stellen Wärmespeicherbetten dar und werden zyklisch mit Hilfe eines Klappensystems umgeschaltet (Bild 5). Für weiterführende Informationen zum Betriebsverhalten wird auf [14] verwiesen

Obwohl die thermische Nachverbrennung mit den jeweiligen Ausführungsvarianten ein bekanntes und erprobtes Abluftreinigungsverfahren darstellt, ergeben sich immer noch Möglichkeiten zur Steigerung der Energieeffizienz. So kann durch Reduzierung der Oberfläche der Anlage eine Verringerung der Transmissionswärmeverluste erreicht werden. Die Wahl der keramischen Formkörper wiederum ermöglicht die Veränderung des Druckverlustes und damit der benötigten Leistung des Ventilators für Förderung der Abluft. Ebenso kann durch den Einbau einer Katalysatorschicht im Regenerator eine deutliche Reduzierung der Brennraumtemperatur erreicht werden. Dies setzt jedoch die Eignung des katalytischen Oxidationsverfahrens für den Anwendungsfall voraus.

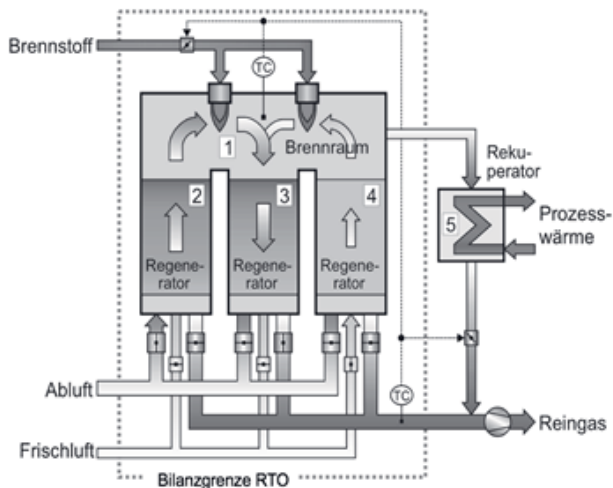


Bild 5: Regenerative Thermische Oxidation [11]

3. Parallelschaltung von Abluftvorwärmer und Prozesswärmeerzeugung

Die Produktionsbedingungen in den Betrieben zeichnen sich in vielen Fällen durch einen schwankenden Bedarf an Prozesswärme aus. Dieses Phänomen tritt umso verstärkter auf, je eher Chargen produziert werden oder viele Stillstands- und Rüstzeiten zu verzeichnen sind. Thermische Abgasreinigungsanlagen der Kategorie B und C zielen häufig darauf ab, die Abluftvorwärmung zu steigern, um den benötigten Zusatzbrennstoffbedarf zu reduzieren. Die Möglichkeit, Prozesswärme bereitzustellen, ist eine sinnvolle aber eher sekundäre Maßnahme, um die Betriebskosten weiter zu reduzieren.

Die Konzeption einer Parallelschaltung von Abluftvorwärmer und Prozesswärmeerzeuger soll im Folgenden näher untersucht werden. Dabei wird zunächst von der Regenerativen Thermischen Oxidation ausgegangen, die bereits diesbezüglich in [15] behandelt wurde. Anschließend wird die Frage diskutiert, ob die in diesem Kontext gewonnenen Erkenntnisse auch auf die Thermisch Rekuperative Nachverbrennung übertragbar sind.

3.1 Regenerative Thermische Oxidation

3.1.1 Modellbildung

Das allgemeine Verfahrensschema einer RTO ist bereits in Bild 5 vereinfachend dargestellt worden. Wie in [7, 14, 16] beschrieben, kann durch den heißen Bypass der RTO im überautothermen Betrieb Prozesswärme erzeugt werden. In [10, 15, 17] wurde aufgezeigt, dass die Prozesswärmeerzeugung durch die RTO auch unter Einsatz von Zusatzbrennstoff im unterautothermen Betriebszustand energetisch vorteilhaft sein kann.

Grundlage der Betrachtung ist die energetische Bilanzierung an einem vereinfachten Modell (Bild 6). Das Regeneratorsystem der RTO wird dazu gedanklich in ein Rekuperatorsystem (W1) überführt (Regenerator-Rekuperator-Analogie, [14]). Weiterhin wird der Brennkammer die benötigte Energie (Erdgas) gedanklich masselos zugeführt. Bei Wärmeübertragungsapparaten mit einem Kapazitätsstromverhältnis von 1 kann in erster Näherung der innere Wärmeübergangskoeffizient gleich dem äußeren gesetzt werden. Durch die Auskopplung eines Teilmassenstroms nach der Brennkammer (\dot{m}_5) verändert sich das Kapazitätsstromverhältnis in W1. Mit guter Näherung gilt $Nu \sim Re^n$ bzw.

$$\alpha = \dot{m}^n \quad (1)$$

mit:

α : Wärmeübergangskoeffizient

\dot{m} : Massenstrom

n : Exponent

Hier tritt der Effekt auf, dass der Wärmeübergang auf der Reingasseite nicht-linear mit dem Volumenstrom sinkt. Nach [18] kann als Exponent n in Formel (1) ein Wert von 0,5 für laminare Strömungen, die in keramischen Formkörpern von Regeneratoren üblicherweise auftreten, angenommen werden. Damit wird bei Auskopplung von z.B. (10...20) % ein deutlich verbessertes Teillastverhalten im Wärmeübertragungsapparat W1 erzielt. Für weitergehende Ausführungen zur Berechnung wird auf [15] verwiesen.

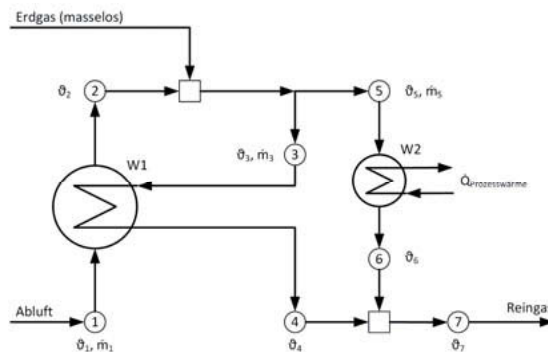


Bild 6: Vereinfachtes Prozessschema der Prozesswärmeerzeugung in einer RTO [10, 15]

3.1.2 Ergebnisse

Für die Auskopplung an Prozesswärme \dot{Q}_{Pr} aus der RTO wird ein Verhältnis Ω definiert:

$$\Omega = \frac{\dot{Q}_{Pr}}{\dot{V}_{Ab,n}} \quad (2)$$

mit:

\dot{Q}_{Pr} : Prozesswärmestrom

$\dot{V}_{Ab,n}$: Volumenstrom der Abluft im Normzustand

Bild 7 zeigt, dass der Wirkungsgrad η der Prozesswärmeerzeugung sowohl von der erreichbaren Temperatur ϑ_6 nach W2 als auch von der benötigten Prozesswärmemenge \dot{Q}_{Pr} abhängt. Weiterhin ist im Bild dargestellt, welchen Wirkungsgrad ein direktbefuerter Erhitzer (Luftzahl 1,2, Transmissionswärmeverluste 1,5 %), der mit Erdgas H betrieben wird, je nach Austrittstemperatur erreicht. Aus Bild 7 ist somit ersichtlich, dass die Auskopplung im heißen Bypass der RTO vielfach vorteilhafter ist, auch wenn dafür zusätzlicher Brennstoff eingesetzt werden muss. Ein Beispiel soll dies verdeutlichen: In einer Druckerei ist im Mittel ein Wärmebedarf von 30 kWh/1000m³ festzustellen. Da für die RTO-Anlage der Erdgasbedarf bis zum autothermen Betriebspunkt aufzubringen ist, wird lediglich das zusätzlich benötigte Erdgas bewertet. Der Vergleich der Wärmeerzeugungswirkungsgrade ergibt:

$$\frac{\eta_{RTO}}{\eta_{Erhitzer}} = \frac{1,10}{0,84} = 1,31 \quad (3)$$

mit

η_{RTO} : Wärmeerzeugungswirkungsgrad der RTO (Annahme: $\vartheta_6 = 300^\circ\text{C}$)

$\eta_{Erhitzer}$: Wärmeerzeugungswirkungsgrad des direktbefeuerten Erhitzers

Für die Wärmeerzeugung innerhalb der RTO werden selbst ohne Berücksichtigung der Löse-mittelbeladung mehr als 25 % weniger Erdgas benötigt.

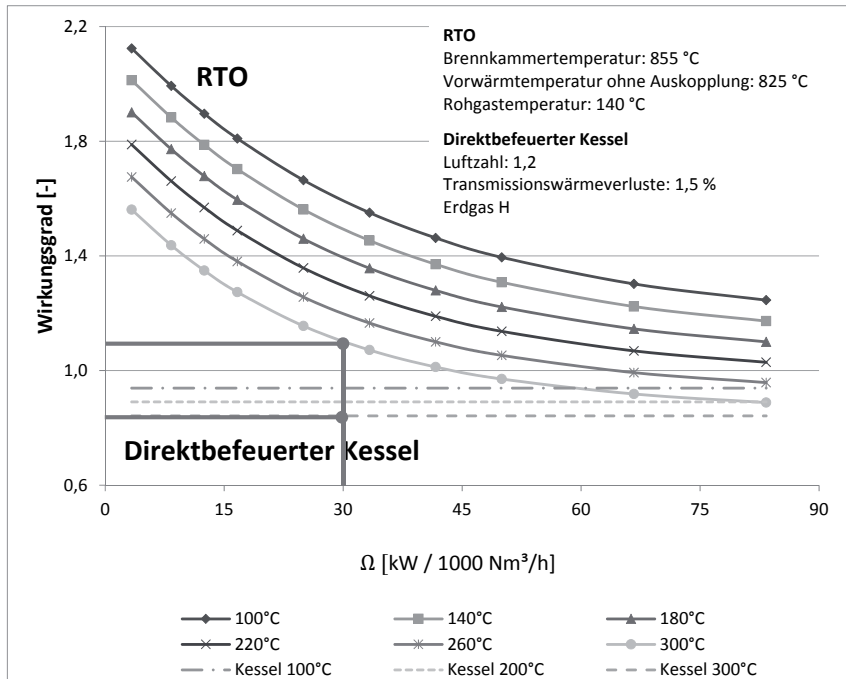


Bild 7: Wirkungsgrad der Prozesswärmeerzeugung innerhalb der RTO-Anlage (durchgezogene Linien; Parameter: Austrittstemperatur von W2) im Vergleich zum direktbefeuerter Wärmeträgererhitzer (gestrichelte Linie; Wärmeträger: Thermalöl; Parameter: Austrittstemperatur abgasseitig) [vgl. 10, 15]

3.2 Thermisch Rekuperative Nachverbrennung

3.2.1 Modellbildung einer Parallelschaltung

In Bild 8 ist das vereinfachte Schema einer Nachverbrennungsanlage der Kategorie B mit Parallelschaltung der Wärmeübertragungsapparate dargestellt. Der Abluftstrom \dot{m}_1 wird in W1 auf die Temperatur ϑ_2 vorgewärmt. In der Brennkammer entsteht durch die Oxidation der organischen Schadstoffe in der Abluft sowie unter Einsatz eines Brennstoffes die Brennkammertemperatur $\vartheta_3 = \vartheta_5$. Der zusätzliche Massenstrom des Brennstoffes wird dabei vernachlässigt, weil er sich i.d.R. klein im Verhältnis zum Abluftmengenstrom gestaltet. Anschließend kann

durch eine Klappenregelung (nicht dargestellt) der Reingasmassenstrom aus der Brennkammer auf die Wärmeübertrager W1 und W2 aufgeteilt werden. In W1 wird die Enthalpie des Reingases zur Vorwärmung der Abluft genutzt, um den Zusatzbrennstoffbedarf zu reduzieren. Im parallel geschalteten Wärmeübertrager W2 wird Prozesswärme (z.B. in Form von Thermalöl, Druckwasser oder Dampf) erzeugt. Das Reingas gelangt anschließend zur Fortleitung in den Kamin. Grundsätzlich lässt sich die Anlage sowohl mit einem druck- wie auch saugseitigem Ventilator betreiben. Das zugehörige Aggregat liege außerhalb des Bilanzkreises.

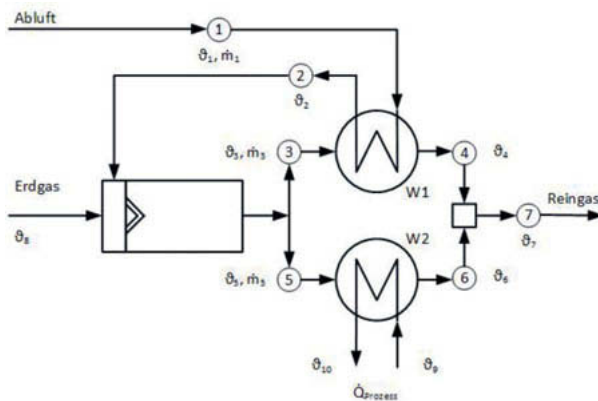


Bild 8: Vereinfachtes Schema einer TNV mit einer Parallelschaltung von Abluftvorwärmer (W1) und Prozesswärmeerzeuger (W2)

Der Luftvorwärmer W1 soll für einen Auslegungsfall konzipiert sein, der sich auf ein Kapazitätsstromverhältnis von 1 bezieht ($\dot{m}_1 = \dot{m}_3$). Durch Auskopplung von Prozesswärme verringert sich der Massenstrom \dot{m}_3 und damit der Wärmedurchgang in W1. In erster Näherung lässt sich das Teillastverhalten des Wärmeübergangs von W1 auf der Reingasseite¹ durch das Verhältnis der Massenströme \dot{m}_1 und \dot{m}_3 bestimmen [10, 15]:

$$\left(\frac{\dot{m}_3}{\dot{m}_1}\right)^n \quad (4)$$

Der Exponent n wiederum charakterisiert das Strömungsverhalten und kann nach [10, 18] bei turbulenten Strömungen in einem Gas-Gas-Wärmeübertragungsapparat mit 0,8 angesetzt werden. In W2 erfolgt die Prozesswärmeauskopplung.

¹ Auf der Abluftseite bleiben die Wärmeübertragungsverhältnisse näherungsweise unverändert.

3.2.2 Ergebnisse der Parallelschaltung

Die Ergebnisse werden für folgendes Szenario berechnet:

- Abgasvolumenstrom: 10.000 Nm³/h
- Abgastemperatur: 140 °C
- Brennkammertemperatur: 800 °C
- Maximale Vorwärmtemperatur: 600 °C
- Reingastemperatur nach W2: variabel (Range: 100...300 °C)

In Bild 9 zeigt sich, dass ein Mindestenergiebedarf (bei maximaler Abluftvorwärmung) aufgebracht werden muss, um die Verbrennung in der Brennkammer zu gewährleisten. Dieser resultiert aus der Temperaturdifferenz von ϑ_2 und ϑ_3 . Ein Teil dieses Energiebedarfs wird bei TNV-Anlagen durch den Heizwert der organischen Schadstoffe gedeckt. Bauartbedingt ist vielfach ein Brennerbetrieb notwendig, um die Oxidationsreaktion sicher einzuleiten. In der nachfolgenden Betrachtung ist der energetische Beitrag der organischen Abgasinhaltsstoffe – analog zur Betrachtung bei der RTO – nicht berücksichtigt.

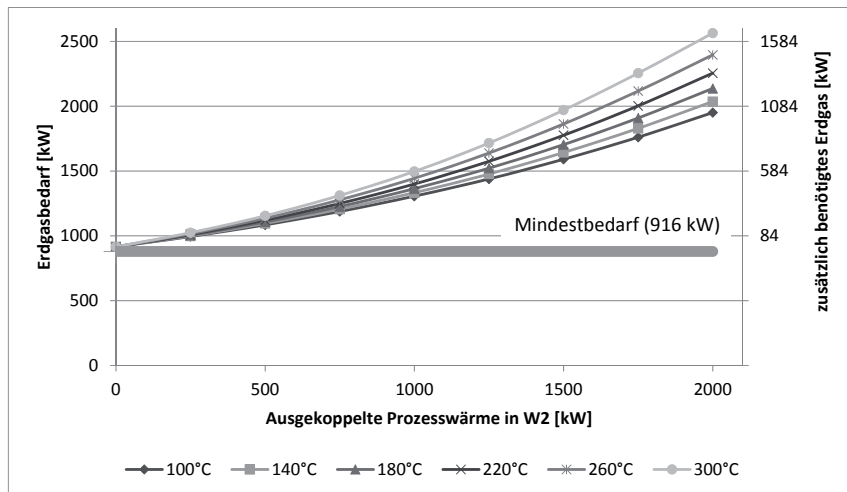


Bild 9: Benötigte Erdgasmenge in Abhängigkeit von der ausgekoppelten Prozessenergie in W2 und der Reingastemperatur nach W2 (Basis: Verfahrensschema in Bild 8, vgl. [19])

Mit Zunahme der Auskopplung an Prozesswärme in W2 wird die erreichte Vorwärmtemperatur ϑ_2 reduziert, so dass zum Erreichen der Brennkammertemperatur ein größerer Zusatzbrennstoffbedarf aufzuwenden ist. Es stellt sich die Frage, welche Verhältnisse sich ergeben, wenn eine Reihenschaltung von W1 und W2 (gemäß Bild 10) gewählt würde.

3.2.3 Modellbildung einer Reihenschaltung

In Bild 10 ist das vereinfachte Schema einer Nachverbrennungsanlage der Kategorie B mit einer Reihenschaltung von Abluftvorwärmer W1 und einem Prozesswärmeerzeuger W2 dargestellt. Durch eine Klappenkombination im Bypass um W1 (nicht dargestellt) kann das Temperaturniveau an der Stelle 6 vor W2 angehoben werden, so dass die Erzeugung einer größeren Prozesswärmemenge möglich ist. Dies kann zum Beispiel für den Produktionsstart genutzt werden, um das Wärmeträgernetz aufzuheizen.

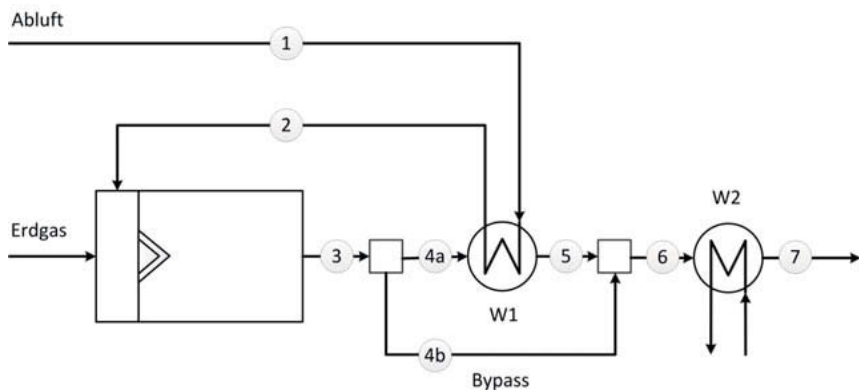


Bild 10: Vereinfachtes Schema einer TNV mit einer Reihenschaltung von Abluftwärmer (W1) und Prozesswärmeerzeuger (W2)

Für die Berechnung der Reihenschaltung gelten die gleichen Annahmen wie für die Parallelschaltung. Lediglich die zwei Teilströme (4a, 4b) werden wieder zusammengeführt, bevor in W2 eine Prozesswärmeauskopplung erfolgt. Die Quantität der Prozesswärmeauskopplung kann durch den Bypassanteil um W1 geregelt werden. Insgesamt wird – im Gegensatz zur Parallelschaltung – das gesamte Reingas nach W2 auf die Temperatur ϑ_7 abgekühlt.

3.2.4 Ergebnisse der Reihenschaltung

In Abhängigkeit von der ausgekoppelten Prozesswärmemenge in W2 und der erreichbaren Temperatur nach W2 ergeben sich verschiedene Erdgasbedarfe für die Reihenschaltung (Bild 11). Je nach Temperaturniveau hinter W2 können zwischen 200 kW (300 °C) und 950 kW (100 °C) an Prozesswärme genutzt werden, ohne dass ein über den Mindestbedarf hinausgehender Zusatzbrennstoffbedarf aufzuwenden ist.

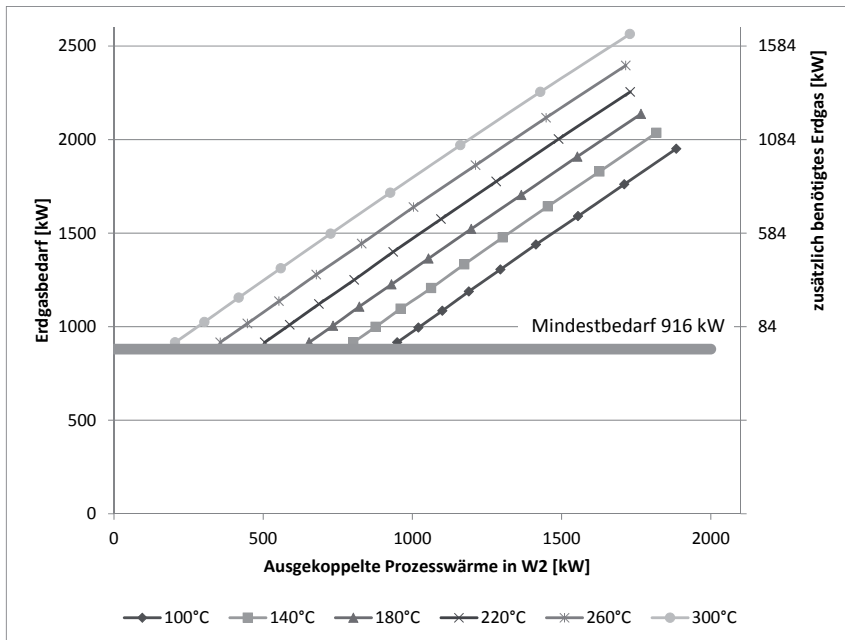


Bild 11: Benötigte Erdgasmenge in Abhängigkeit von der ausgekoppelten Prozessenergie in W2 und der Reingastemperatur nach W2 (Basis: Verfahrensschema in Bild 19)

3.2.5 Vergleich der Ergebnisse

Einen Vergleich der Ergebnisse von Parallelschaltung und Reihenschaltung zeigt Bild 12, wobei als Temperaturniveau nach W2 180 °C festgelegt wurden. Es wird deutlich, dass für den Grenzfall fehlender Kohlenwasserstoffbeladung in der Abluft (im Abgas) bei einem geringen Prozesswärmebedarf (bis ca. 1100 kW), die Reihenschaltung einen geringeren Erdgasbedarf erfordert als die Parallelschaltung. Erst bei höheren Prozesswärmebedarfen erweist sich die Parallelschaltung als überlegen (siehe Beispiel in Bild 12), wobei auch noch ein zusätzlicher

Abluftvorwärmer nach der Zusammenführung der Reingasmengenströme erwogen werden kann, der dann eine zusätzliche Brennstoffeinsparung erwarten lässt.

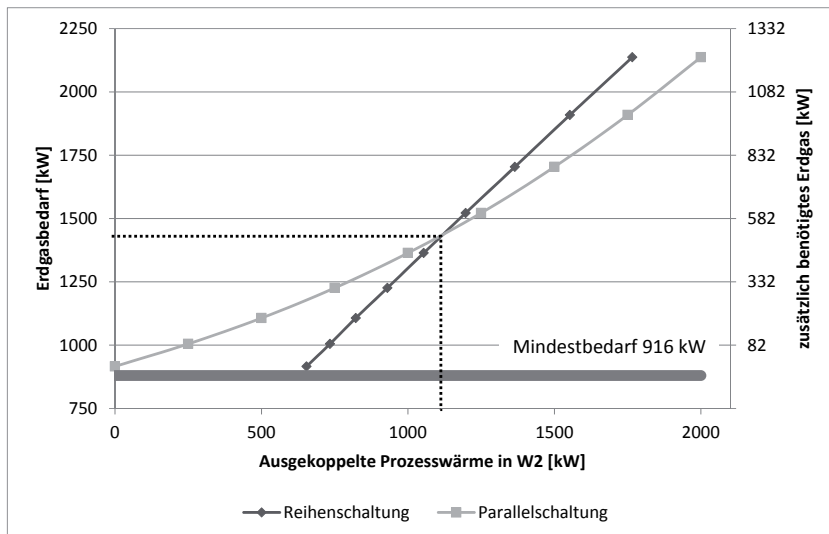


Bild 12: Vergleich von Reihenschaltung und Parallelschaltung für ein Temperaturniveau von 180 °C nach W2

In diesem Kontext ist zu beachten, dass die Teillast-Verhältnisse für das regenerative Abluftvorwärmsystem als Folge der laminaren Strömungsverhältnisse (Exponent $n = 0,5$) sich günstiger gestalten, als im (turbulent durchströmten) rekuperativen Abluftvorwärmer ($n = 0,8$). Häufig ist jedoch der Prozesswärmebedarf eher geringer als $100 \text{ kWh}/1000\text{m}_n^3$ (entspricht 1000 kW im obigen Beispiel), so dass eine Reihenschaltung die energetisch vorteilhafte Variante darstellt. Es empfiehlt sich jedoch nach einer detaillierten Istzustandsaufnahme und Bedarfsanalyse für jeden Anwendungsfall eine Optimierung durchzuführen.

4. Praxisbedeutung

Die Prozesswärmeerzeugung im heißen Bypass von RTO-Anlagen ist aus energetischer wie auch wirtschaftlicher Sicht sehr effizient. Eine vergleichbare Parallelschaltung von Abluftvorwärmer und Prozesswärmeerzeugung bei TNV-Anlagen ist nur dort sinnvoll, wo eine hohe Flexibilität für die Prozesswärmeerzeugung erforderlich ist. Die „klassische“ Reihenschaltung

gewährleistet für zahlreiche Betriebszustände die niedrigsten Reingastemperaturen und damit die geringsten Abgasverluste.

Die einzelnen Möglichkeiten sind für jeden Anwendungsfall spezifisch zu überprüfen. Die Berücksichtigung der vorgestellten Verfahrenskonzepte ermöglicht es jedoch, für Anwendungsfälle energieoptimierte Abgasreinigungsanlagen mit einer bewährten Technik zur Verfügung zu stellen.

Literaturverzeichnis

- [1] Daten zur Umwelt. Informationsportal des Umweltbundesamtes. <http://www.umweltbundesamt.de/daten> (Zugriff: 26.03.2018)
- [2] Bundes-Immissionsschutzgesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Mai 2013 (BGBl. I S. 1274), das zuletzt durch Artikel 76 der Verordnung vom 31. August 2015 (BGBl. I S. 1474) geändert worden ist.
- [3] 31. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen bei der Verwendung organischer Lösemittel in bestimmten Anlagen) vom 21. August 2001 (BGBl. I S. 2180), die zuletzt durch Artikel 82 der Verordnung vom 31. August 2015 (BGBl. I S. 1474) geändert worden ist.
- [4] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24. Juli 2002.
- [5] VDI-Richtlinie 2441: Prozessgas- und Abgasreinigung durch Kaltplasmaverfahren. Mai 2016. Beuth Verlag, Berlin.
- [6] S. Meyer: Strategien der Emissionsminderung im Spannungsfeld von Ökonomie und Ökologie. Ausgezeichnete Forschungsbeiträge 2015 - Faszination Technik- und Naturwissenschaften. Stiftung Werner-von-Siemens-Ring (Hrsg.). VDE-Verlag, ISBN 978-3-8007-4302-5, S. 24-35.
- [7] VDI-Richtlinie 2442: Abgasreinigung, Verfahren und Technik der thermischen Abgasreinigung. Februar 2014. Beuth Verlag, Berlin.
- [8] O. Carlowitz, S. Meyer: Forum Umwelt- und Energietechnik 2013: Kraftwärmekopplung und Luftreinhaltung. ISBN 978-3-86948-388-7, Papierflieger-Verlag, Clausthal-Zellerfeld, 2013, 141 S.
- [9] O. Carlowitz, S. Meyer: Forum Umwelt- und Energietechnik 2017: Energieeffiziente Kopplung von thermischer Abgasreinigung und zugehörigen Produktionsprozessen. ISBN 978-3-86948-605-5, Papierflieger-Verlag, Clausthal-Zellerfeld, 2017, 133 S.

- [10] S. Meyer: Entwicklung und Bewertung von Verfahrensansätzen zur Erzeugung von thermischer und elektrischer Energie in regenerativen thermischen Abgasreinigungsanlagen. Dissertation, Technische Universität Clausthal, 2017. Papierflieger-Verlag, Clausthal-Zellerfeld, 146 S.
- [11] O. Carlowitz: Skript zur Vorlesung Reinigung von Brenn-, Industrie- und Rauchgasen. Sommersemester 2017.
- [12] O. Neese: Analyse und Erprobung von Konzepten zur Senkung des Primärenergieeinsatzes bei bestehenden Lacktrocknersystemen am Beispiel der Automobilindustrie. Dissertation, Technische Universität Clausthal, 2015. 189 Seiten. ISBN: 978-3-86948-534-8.
- [13] O. Carlowitz, K.-H. Dammeyer, I. Jahns, O. Neese, L. Piech, B. Schricker: Entwicklung und Erprobung von Abgasreinigungskonzepten für Trockner von Automobilkarosserien mit verringertem Primärenergieeinsatz unter weitgehender Beibehaltung vorhandener Anlagentechnologien (2. Phase). Abschlussbericht zur zweiten Phase eines Entwicklungsprojektes gefördert unter AZ. 26471-22 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt. Januar 2013.
- [14] T. Reindorf: Modellierung und Analyse des Betriebsverhaltens von thermischen Nachverbrennungsanlagen mit regenerativer Abluftvorwärmung. Dissertation, Technische Universität Clausthal, 2014. 305 S., ISBN: 978-3-86948-425-9.
- [15] O. Carlowitz, S. Meyer, B. Schricker, M. Förster: Prozesswärmeerzeugung im heißen Bypass von RTO-Anlagen versus separater Wärmeerzeugung. Chemie Ingenieur Technik, 2016, 88, 5, S. 666–671. DOI: 10.1002/cite.201500068.
- [16] T. Reindorf: Regelungsstrategie für den heißen Bypass von regenerativen Nachverbrennungsanlagen zur Stabilisierung der Brennraumtemperatur im überautothermen Betrieb. Abschlussbericht zum Forschungsprojekt AiF 15400 N. Clausthal-Zellerfeld, 2011. 216 S.
- [17] S. Meyer, O. Carlowitz: Alternative Nutzungskonzepte für den heißen Bypass einer Regenerativen Thermischen Oxidation. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 77 (2017) Nr. 11/12. S. 508-511.
- [18] G. Cerbe, G. Wilhelms: Technische Thermodynamik, Theoretische Grundlagen und praktische Anwendungen. 17. Auflage. Hanser-Verlag München, 2013.
- [19] Chr. Stamer: Entwicklung und Bewertung eines TNV-Konzeptes mit einer Parallelschaltung von Abluftvorwärmung und thermischer bzw. elektrischer Abhitzenutzung. Masterarbeit im Studiengang Energiesystemtechnik, Technische Universität Clausthal, 2017. 105 S.

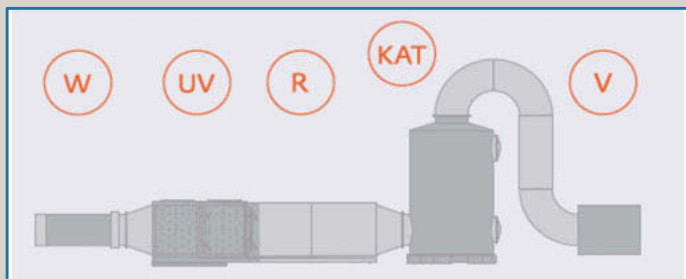
Fotolyseoxidation zur Reduzierung des Gesamtkohlenstoff- und Formaldehyd Gehalts in der Abluft der Lebensmittel- und Textilindustrie anhand von Betriebsergebnissen

Dr. Dieter Böttger, Anja Toussaint, oxytec GmbH, Hamburg

THEMENSCHWERPUNKTE

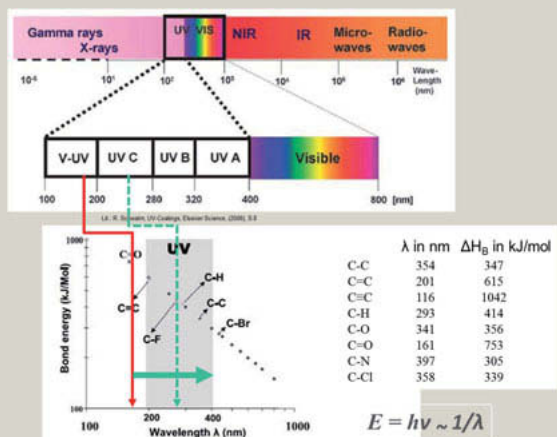
- 1. EINFÜHRUNG IN DIE UVC-/OZON TECHNOLOGIE UND VERGLEICH MIT ANDEREN AUFBEREITUNGSTECHNIKEN**
- 2. UVC/OZON – TECHNOLOGIE ALS MODULBAUSYSTEM**
- 3. ANWENDUNGSBEREICHE UND BETRIEBSERGEBNISSE**

SYSTEME AUF BASIS DER UVC-/OZON TECHNOLOGIE



1. Radikalische Reaktionsmechanismen durch die UV-Strahlung initiiert,
2. Ozonbildung,
3. Bildung von Sauerstoff- und Hydroxylradikalen aus Ozon,
4. Bildung von Singuletsauerstoff und
5. die Ozonolyse wie von Crigee 1949 formuliert

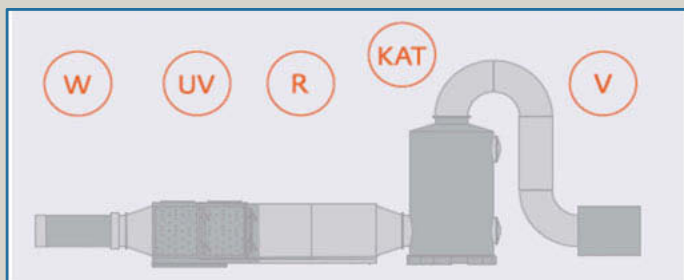
ENERGIEBEREICH DER UV-/OZONTECHNOLOGIE



VERGLEICH MIT ANDEREN AUFBEREITUNGSTECHNOLOGIEN

Thermische Verbrennung	Adsorption	Elektrofiltration	Bio - Filter	Sprühwäscher
Verbrennung von Methan als Stützflamme	Aktivkohle	Erzeugung eines Elektrischen Feldes	Aufbau einer Biomatrix auf z.B. Holzschnitzel	Wasser; pH-Wert
NO _x , Formaldehyd, CO ₂ Äquivalente, Katalysatorgifte, geringe C-Gehalte, großer Platzbedarf	Abscheidung erfolgt unregelt, Blockierung der Oberfläche durch Wasser oder Feststoffe; Entsorgungskosten	Öltropfen können zur Selbstentzündung führen, gute Staubabtrennung	Anpassung der Biomatrix bei Änderung der Produktionsbedingungen, Reduzierung der Bio-matrix durch hohe Temperaturen	Inhaltsstoffe müssen wasserlöslich sein, Wassertropfengröße, Feststoffabtrennung, Dampfdruck und Temperatur, Entsorgungskosten
Conti-Betrieb z.B.: T _{op} ~ 1200° C Autothermer Betrieb bei > 1g/m ³	Batchbetrieb durch Austausch der Aktivkohle	Conti-Betrieb mit Reinigungsintervallen	Conti-Betrieb	Conti-Betrieb mit Reinigungsintervallen
Hohe Betriebskosten durch Brennstoffe bei kleinen C-Gehalten	Kosten beim Austausch der Aktivkohle	Wartungskosten (Reinigung)	Geringe Betriebskosten	Abwasserkosten

UVC-/OZON TECHNOLOGIE ALS MODULBAUSYSTEM



- W = Wäscher
 UV = UV – Lampenraum zur Ozonbildung und Radikalbildung
 R = Reaktionsrohr als Reaktionsstrecke
 KAT = Katalysator zur Verweilzeitverlängerung
 V = Ventilator

PALMÖLINDUSTRIE

Randbedingungen:

- Palmöle werden verarbeitet u.a. für die Lebensmittelindustrie und gelten als besonders „gesund“.
- Palmöl enthält u.a. Carotinoide, die bei hohen Temperaturen Nebenprodukte wie Xylol und Toluol bilden.
- Dabei können in der Abluft Geruchswerte von >800.000 GE entstehen.
- 800.000 GE entsprechen einem Gesamtkohlenstoffgehalt von etwa 700 bis 800 mg/m³.

APPLIKATION: PALMÖLINDUSTRIE (XYLOL, TOLUOL)

Anlagenkonzept: Kondensatabscheider, UVC-/Ozon mit Reaktionsrohr, KAT, Ventilator

Probe	Probe n°	Geruchseinheiten	C _{Gesamt}	Temperatur [°C]	rel. Luftfeuchte [%]
Rohabluft	1	755.000	800	30	44
	2	800.000	750		
	3	800.000	780		
Reinluft	1	170	28	45	100
	2	95	30		
	3	100	35		

Untersuchungen und Gutachten zeigen die Effektivität der Anlagen

BEISPIEL TEXTILINDUSTRIE



Randbedingungen:

- Ablufttemperatur: ca. 120 bis 230° C
- Wasserdampf
- schnelle Rezepturwechsel

Anlagenkonzept:

Wärmetauscher zur Energierückgewinnung, Wäscher mit Kondensatabscheider, UVC-/Ozonlampen, Reaktionsrohr, KAT (Option)

BEISPIEL TEXTILINDUSTRIE

Substanz	Rohgaszusammensetzung Konzentration in [mg/m³]	Reinigungsgrad mit der UV-/Ozon Anlage	
		ohne Katalysator	mit Katalysator
Gesamtkohlenstoff [C _{ges}]	10 bis 150	bis 80%	bis 95%
Formaldehyd [H ₂ C=O]	1 bis 25	bis 90%	bis 95%
Ammoniak [NH ₃]	3 bis 30	bis 90%	bis 90%

Ergebnisse nach einer Betriebsdauer von 1 Jahr

Diese Anlagen werden seit ca. 7 Jahren betrieben und zeigen keine Veränderungen in der Abbauleistung

APPLIKATION: RÄUCHEREIEN



Randbedingungen:

- Kalt- und/oder Heißrauch
- Gemisch aus Luft und gasförmigen, dampfförmigen, flüssigen und festen Zersetzungsprodukten, das bei der Pyrolyse der Räuchermaterialien entsteht

Ziel für den Einsatz von Rauch aus unterschiedlichen Hölzern:

Konservierung, Aromatisierung, Farbbildung, Härtung der Oberfläche

Abluftinhaltsstoffe (Beispiele):

Aldehyde (z.B. Formaldehyd) organische Säuren wie Essigsäure)
 Phenole
 Phenolaldehyde
 Carbonyle (Glykolaldehyd)

APPLIKATION: RÄUCHEREIEN

Anlagenkonzept:

Wäscher mit Kondensatabscheider, UVC-/Ozonlampen, Reaktionsrohr, KAT



APPLIKATION: RÄUCHEREIEN

Messung des C_{gesamt} - Gehaltes [mg/m^3] nach einer Räucheranlage ohne Produkt		
Messort	Buche (trocken)	Buche (trocken)
Rohgas	1200 - 1800	1850
nach der UV/-Ozon-Anlage	45 - 55	46 - 55
Reingas nach Katalysator	25 - 30	35



Die Abluftwerte liegen deutlich unterhalb der TA-Luft, wenn die Räucheranlage mit Produkt betrieben wird.

VORTEILE UND ANWENDUNGSBEREICHE

Die Vorteile für den Anwender sind:

- organische und geruchstragende Partikel in der Abluft werden erfolgreich zerstört,
- niedrige Investitionskosten,
- niedriger Energieverbrauch,
- geringer Platzbedarf und eine mögliche Installation in oder außerhalb der Produktion ,
- kein zusätzlicher CO/CO₂-Eintrag in die gereinigte Abluft,
- keine NO_x-Entwicklung,
- automatisches CIP-System in allen Aggregaten um alle Anlagenteile, auch die Fotozonröhren, ablagerungsfrei zu halten und
- unempfindlich gegen Luftfeuchtigkeit
- rezeptgesteuerter Betrieb (on/off) möglich



- Lebensmittel, Fleisch- und Wurstwaren
- Ölverarbeitung
- Räuchereien
- Textil
- Chemie

Einsatz eines strahlungsgekühlten, thermischen Wasserdampfplasmas zur Behandlung von treibhausrelevanten, perfluorierten Abluftströmen

Application of an ambient air-cooled, thermal water steam plasma in treatment of perfluorinated waste gas compounds as greenhouse gas pollutants

Dr.-Ing. **D. Dobslaw**, Dipl.-Ing. **S. Helbich**,
Universität Stuttgart, ISWA, Stuttgart;
Dipl.-Ing. **C. Dobslaw**, Dr.-Ing. **B. Glocker**,
PlasmaAir AG, Weil der Stadt-Hausen

Kurzfassung

Trotz der Restriktionen des Kyoto-Protokolls sowie der Nachfolgeerklärungen gegenüber dem Einsatz von treibhausrelevanten perfluorierten Komponenten wie CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_8 , NF_3 oder SF_6 , sind diese Gase bei Ätz- und Reinigungsprozessen sowie als Isolator gases in der Halbleiterindustrie aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften nicht einfach substituierbar. Bedingt durch die begrenzte Reinigungseffizienz von konventionellen thermischen Nachbehandlungsverfahren gegenüber CF_4 , wurden als Alternativverfahren Argon- und Stickstoffplasmen zur Abluftreinigung etabliert, die bei Energiedichten von 2000 – 5000 $\text{kWh} \cdot 1000 \text{ m}^{-3}$ auch nur Wirkungsgrade von 45 – 57 % erzielten [1; 2]. Jüngst entwickelte Wasserdampfplasmen erlauben bei Energiedichten von 2000 – 2700 $\text{kWh} \cdot 1000 \text{ m}^{-3}$ Wirkungsgrade von ca. 97 % [3; 4], weisen jedoch Kühlverluste von 48 – 65 % der eingesetzten Energie auf [5; 6].

Entwicklungsziel ist daher eine lichtbogenbeheizte, strahlungsgekühlte, thermische Wasserdampfplasmaanlage mit großvolumiger Hochtemperaturreaktionszone zur Behandlung von CF_4 mit min. 95 % Wirkungsgrad bei Energiedichten deutlich unterhalb von 2000 $\text{kWh} \cdot 1000 \text{ m}^{-3}$. Durch weiterführende Optimierungsschritte an Dichtelementen, Blenden, Verdampfer und Düsen konnten aktuell Wirkungsgrade von bis zu 96 % bei einer Energiedichte von 2000 $\text{kWh} \cdot 1000 \text{ m}^{-3}$ und Eingangskonzentrationen von 2790 – 22000 ppm erzielt werden. Ein Wasserfilm gekühltes Vergleichssystem wies bei unterschiedlichen Plasmagasen um min. 15 % geringere Wirkungsgrade bei vergleichbarer Energiedichte und CF_4 Konzentration auf. Aktuell erfolgt eine Optimierung der Wärmeabstrahlverluste durch Einsatz

eines innenliegenden, strahlungsgekühlten Rohrs mit konvektiv gekühltem Zwischenraum zur Reaktoraußenwand.

Abstract

Perfluorinated compounds (PFCs) like CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_8 , NF_3 or SF_6 are still used for etching and cleaning processes as well as isolation gas during quality control of the wafers in the semiconductor industries, even though their use is strongly regulated by the Kyoto Protocol and subsequent international contracts. However, PFCs cannot be substituted easily in this field of application due to their unique characteristics. Conventional post combustion techniques show poor treatment efficiencies for PFC containing waste gases, especially in case of CF_4 , and even the efficiencies of thermal plasmas (argon, nitrogen) are limited to 45 – 57 % at SIE levels of 2000 – 5000 kWh·1000 m⁻³ [1; 2]. Recent developments in water steam plasmas showed performance levels about 97 % of the CF_4 inlet at SIE levels of 2000 – 2700 kWh·1000 m⁻³ [3; 4]. However, heat losses of 48 – 65 % of the electrical energy input were still observed [5; 6].

Hence, a DC-arc heated, gas cooled, thermal water steam plasma process with a high-volume reaction zone of high temperature for treatment of CF_4 at performance levels of 95 % or more at SIE levels considerably below 2000 kWh·1000 m⁻³ should be designed. Within further optimization steps focusing on sealing elements, aperture and nozzle geometry, performance levels were increased up to 96 % at SIE levels of 2000 kWh·1000 m⁻³ and CF_4 concentration levels of 2790 – 22000 ppm. Tests with a water cooled system revealed performance levels 15 % in minimum lower than in the gas cooled system for different plasma gases, while the remaining parameters stayed equal. Presently, the thermal management is further optimized by installation of a gas-cooled inner sleeve and a convection-cooled gap as gas inlet between the sleeve and the reactor wall.

1. Motivation und Stand der Technik

Perfluorierte Kohlenwasserstoffe (PFCs) wie CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_8 sowie auch CHF_3 , NF_3 und SF_6 treten als treibhausrelevante Emissionen in der Halbleiterindustrie, Aluminiumverhüttung sowie Entsorgungswirtschaft auf. In der Vergangenheit fanden sie ebenfalls Anwendung in Hochspannungseinrichtungen, im Magnesiumdruckguss sowie in der Befüllung von Autoreifen.

In der Halbleiterindustrie dienen sie als Ätzgase beim Plasmaätzen, zur Entfernung von Siliziumablagerungen in den CVD-Prozesskammern sowie als Isolatorgase bei der Qualitätsprüfung der Wafer. Sie können dort aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften nicht einfach

substituiert werden. In der Aluminiumverhüttung treten sie bei der elektrolytischen Gewinnung von Aluminium aus Kryolith (Na_3AlF_6) als Anodengas auf. In der Entsorgungswirtschaft spielen sie im Rahmen der Entsorgung von Kühlmitteln aus Kälte- und Klimaanlage sowie Wärmepumpen eine wichtige Rolle.

Aufgrund ihrer hohen Treibhauspotentiale von 6.500 - 23.900 $\text{kt CO}_{2,\text{eq}}/\text{t PFC}$ fallen sie unter die Vereinbarungen des Kyoto-Protokolls sowie Nachfolgeerklärungen, wonach die EU, USA und Japan auf Basis von 1995, Südkorea und Taiwan auf Basis von 1997 ihre Emissionen um 10 % bis 2010 senken wollten. In der EU wurde durch die Verordnung 2006/842/EG die Verwendung von PFCs sowie SF_6 stark reglementiert.

Dank weiterführender freiwilliger Verzichtserklärungen gelang beispielsweise in der Halbleiterindustrie, trotz einer Versechsfachung der Produktion und einer nur geringen Reaktionseffizienz der eingesetzten PFCs von 20 - 33 % [7], eine Emissionsminderung an PFCs um ca. 30 – 40 % [8-10] durch Prozessoptimierungen, Substitutionsansätze, Recycling und Abgasnachbehandlungsverfahren. In letzterem Fall haben sich als Verfahren die Verbrennung, Verbrennung-Wäscher – Kombinationen (sog. ‚burn and wet‘ – Systeme), chemisch-katalytische Oxidation, nicht-thermische Plasmen sowie thermische Plasmen etabliert. Die Reinigungseffizienz der Verbrennungsverfahren liegt je nach Studie zwischen 16 – 52 % [11; 12]. Der moderate Umsatz von CF_4 liegt insbesondere in dessen hoher Aktivierungstemperatur von ca. 2500 K begründet, die in der Brennkammer nicht erreicht wird [13; 14]. Die technische Umsetzung von katalytisch-oxidativen Verfahren scheitert in der Praxis an der Inaktivierung des Katalysators durch naszierendes Fluorid sowie teilfluorierte Intermediate [15-18]. Die Funktionalität von nicht-thermischen Plasmen wurde bis dato im (halb-)technischen Maßstab nur in einer Studie gezeigt, jedoch wurde hier bei einem SIE-Wert von 30.000 $\text{kWh} \cdot 1000 \text{ m}^{-3}$ nur ein Wirkungsgrad von 38 % erreicht [19]. Hingegen können bei thermischen Plasmen, die durch Gleichspannungen von bis zu 60 kV im Lichtbogen generiert werden, Flammentemperaturen von bis zu 12.000 K, in mit Wasserdampf als Plasmagas betriebenen Systemen sogar 14.000 – 22.000 K erzielt werden, wodurch grundsätzlich ein Abbau von CF_4 ermöglicht wird [6; 14]. Die hier auftretenden Reinigungseffizienzen sind jedoch von einer Vielzahl an Betriebsparametern wie der anliegenden elektrischen Leistung, dem verwendeten Plasmagas, den Abluftvolumenströmen, der Zugabe von Additivgasen, der Konzentration an Wasserdampf, dem Turbulenzgrad in der Reaktionszone, der Anlagengeometrie, der Materialstandzeiten der Bauteile sowie der Kühlverluste abhängig. Da für Argon und Stickstoff in den Fabriken der Halbleiterindustrie zentrale Gasversorgungsnetze bestehen, werden diese Gase bevorzugt als Plasmagase eingesetzt. Da die CF_4 -Emissionen in einem Stickstoffstrom auftreten, fehlen in diesen Plasmen oxidativ wirkende Edukte wie Sauerstoff

oder Wasserdampf, wodurch die begrenzten Reinigungseffizienzen dieser Verfahren von 45 – 57 % bei Energiedichten von 2000 – 5000 kWh·1000 m⁻³ erklärt werden können [1; 2]. Abhilfe wird hier durch die Injektion von Wasserdampf in die Plasmaflamme bzw. Reaktionskammer, durch Befeuchtung des Plasmagases bzw. der Abluft oder durch Installation von Wasserfallfilmreaktoren geschaffen [1; 2; 20; 21], wo durch Eintrag von Wasserdampf in die Plasmazone Sauerstoffradikale zur Verfügung gestellt werden. Die beiden Hauptnachteile dieser Ansätze bestehen jedoch in einer starken Kühlung der Plasmaflamme bzw. Reaktorwand, wodurch als Folge die Hochtemperaturzone im Plasma reduziert wird bzw. ein erheblicher CF₄-Schlupf entlang der Wand auftritt.

Aktuellere Studien untersuchten den PFC bzw. CF₄-Abbau in Wasserdampfplasmen und erreichten aufgrund der hohen Konzentration an Sauerstoffradikalen und der hohen gespeicherten Energiedichte in Wasserdampfplasmen Umsatzraten für CF₄ von ca. 97 % bei SIE-Werten von 2000 – 2700 kWh·1000 m⁻³ [3; 4]. Ebenso wie bei den Stickstoff- und Argonplasmen treten jedoch auch hier Kühlverluste von 48 – 65 % der eingesetzten elektrischen Leistung auf [5; 6]. Zwei Studien von Tamosiuns et al. (2011) [22] und Grigaitiene et al. (2011) [23] zeigten das Potential von Maßnahmen zur Abwärmeminimierung. Die hier auftretenden Abwärmeverluste durch Kühlwasser lagen bei nur 27 – 33 % der aufgenommenen Leistung. Sonstige Wärmeverluste über den Gasstrom bzw. die Wärmeabstrahlung über die Reaktoroberfläche wurden jedoch nicht quantifiziert.

Es besteht daher ein erhebliches Entwicklungspotential in der Optimierung von Wasserdampfplasmen in Hinblick auf die Maximierung der Reinigungseffizienz sowie in Hinblick auf die Minimierung an Abwärmeverlusten, wodurch im Erfolgsfall der elektrische Energiebedarf bei hoher Reinigungseffizienz signifikant abgesenkt werden kann.

2. Materialien und Methoden

2.1. Testanlage

Die Testanlage gemäß Abbildung 1 besteht aus zwei Hauptstufen, der thermischen Plasmastufe (rechts) sowie einem Alkaliwäscherstufe zur Abscheidung von HF, NO, NO₂, CO sowie CO₂ mit jeweils zugehöriger Peripherie. Die Plasmastufe besteht dabei aus einem Multigasplasmabrenner mit DC-Lichtbogenheizung, der wahlweise mit N₂, O₂, Luft, Ar oder Wasserdampf als Plasmagas betrieben werden kann. Die wassergekühlte Anode ist mit Argon als Schutzgas umspült. Am Anodenausgang wird der CF₄-haltige Stickstoffstrom eingespeist. In der anschließenden strahlungsgekühlten Reaktionskammer (Außendurchmesser 120 mm, Wandstärke 22 mm, Länge 280 mm) findet die Abreaktion des CF₄ unter Bildung von CO₂ und HF sowie den in Kapitel 3 gelisteten Nebenprodukten statt. Das heiße Plasmagas wird

nach 280 mm Reaktionsstrecke in einer Quenche (Einlaufstrecke 270 mm; Auslaufstrecke 230 mm) mit verdünnter Natronlauge auf ca. 120 °C abgekühlt und die verbliebenen wasserlöslichen Abluftinhaltsstoffe in einem Füllkörperwäscher (500 L Sumpfphase, Außendurchmesser 400 mm, Höhe 2010 mm, Höhe Füllkörperpackung 1200 mm, pH 9.8 – 10.2) ausgewaschen. Die Temperatur der Reinfluft liegt bei 25 – 30 °C. Die Rohluftkonzentration an CF_4 wird über zwei Massenflussregler für die Flüsse an CF_4 sowie an N_2 eingestellt. Der erforderliche Wasserdampf als Plasmagas wird in einem externen Kesselverdampfer ($P_{\text{max}} = 4,5 \text{ kW}$, 120 °C, 5 bar Vordruck) bereitgestellt und der Massenfluss über ein Nadelventil mit Manometer geregelt. Weitere Betriebsparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Für Vergleichsmessungen wurde die strahlungsgekühlte Reaktionskammer mit Quenche durch einen Fallfilmreaktor mit verdünnter Natronlauge (pH $10 \pm 0,2$) ersetzt. Der Volumenstrom blieb unverändert.

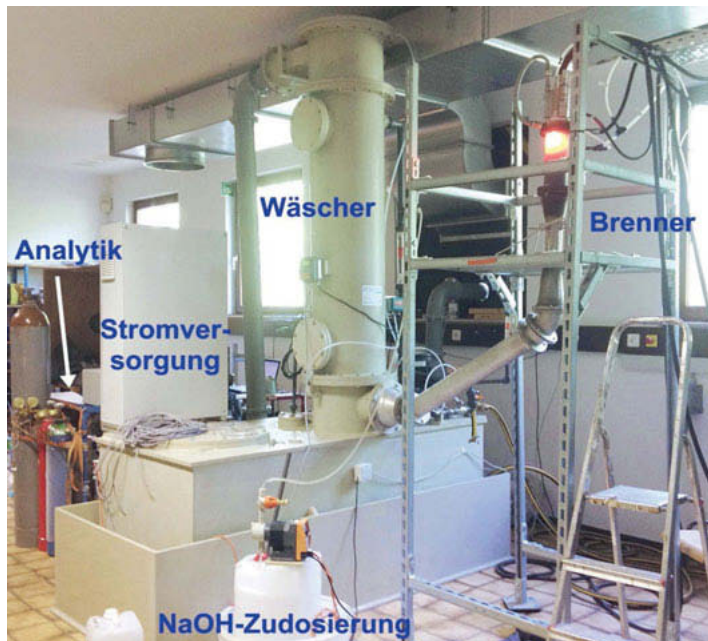


Bild 1: Versuchsaufbau bestehend aus Wasserdampfplasmabrenner mit strahlungsgekühlter Reaktionskammer (rechts oben), Quenche (rechts Mitte) und nachgeschaltetem Füllkörperwäscher (Mitte).

Tabelle 1: Betriebsparameter thermische Plasmastufe

Betriebsparameter	Einheit	Wert
Volumenstrom N ₂	L·min ⁻¹	50; 100;150; 300
Volumenstrom Ar	L·min ⁻¹	1,8
Massenstrom Wasser	kg·h ⁻¹	1,3; 1,5; 2,0; 2,3
Massenstrom N ₂ /Luft als Plasmagas	kg·h ⁻¹	2,0; 2,6
Konzentration CF ₄	ppm	2790 – 80.000
Elektr. Leistung	kW	10 - 23

2.2. Analytik

Die Beprobung der Reinfluft erfolgte zwischen Quenche und Füllkörperwäscher. Die Probenluft wurde hierbei über eine Kondensatfalle (0,5 L Volumen), einen beheizten Messgasfilter (2 µm, 185 °C) sowie eine beheizte Messgasleitung (5 m, 185 °C) in ein FTIR vom Typ Antaris IGS der Firma Thermo Fisher Scientific (2 m Gaszelle, 185 °C) eingeleitet. Der Volumenstrom wurde über eine ausgangsseitig des FTIRs angeschlossene, beheizte Messgaspumpe vom Typ KNF N012 ST.26E aufrecht erhalten. Druckgasseitig wurde über ein T-Stück und eine beheizte Messgasleitung (2 m, 150 °C) ein mobiles GC-MS der Firma Interscience mit interner Probenpumpe und Probenaufgabe auf Basis des CompactGC 4.0 der Firma G.A.S. sowie des ISQ QD – Massenspektrometers von Thermo Fisher Scientific angeschlossen. Die Quantifizierung von CF₄ und COF₂ erfolgte über einen SIM-Lauf der selektiven Massen 51, 69 und 70 (CF₄) bzw. 28, 47 und 66 (COF₂) und wurde ergänzend durch FTIR – Analysen evaluiert. Weitere potentielle Sekundärintermediate (NO, NO₂, N₂O, NH₃, CH₄, CO, CO₂, Methanol) wurden via FTIR quantifiziert (CO₂ nur semiquantitativ).

3. Ergebnisse

3.1. Einfluss von eingekoppelter Leistung und Wasserdampfmenge auf CF₄-Umsatz

Für die Bewertung des IST-Zustands zu Entwicklungsbeginn wurde zunächst die Reinigungseffizienz des bestehenden strahlungsgekühlten Wasserdampfplasmas bei verschiedenen Niveaus an eingekoppelter elektrischer Leistung sowie eingesetzter Wasserdampfmenge ermittelt. Neben der CF₄-Degradation wurden auch die potentiell auftretenden Transformationsprodukte COF₂, CH₄, Methanol, CO, CO₂, Methylamine, NH₃, NO, NO₂ sowie N₂O analytisch verfolgt. Über alle Testzyklen hinweg zeigte sich, dass COF₂, CH₄, Methanol, Methylamine, NH₃ sowie N₂O keine potentiellen Transformationsendprodukte von CF₄ darstellen. Hingegen ist ein deutlicher Einfluss der eingekoppelten elektrischen Leistung bzw. der Wasserdampfmenge auf die Bildung von CO, NO sowie NO₂ feststellbar. Die Konzentri-

onsprofile dieser Intermediate sind neben der detektierten Restkonzentration an CF_4 in Abbildung 2 für die Testbedingung bei $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ N_2 -Fluss mit einer CF_4 -Eingangskonzentration von 10700 ppm dargestellt. Es zeigt sich hier der reproduzierbare qualitative Zusammenhang, dass die detektierte Restkonzentration an CF_4 mit steigender Wasserdampfmenge sowie steigender eingekoppelter elektrischer Leistung weiter abfällt. Dabei kommt im Besonderen der Wasserdampfmenge ein sehr hoher Stellenwert zu. Ist diese zu gering oder zu hoch, so ist die Stabilität des Plasmas nicht gewährleistet. Für den aufgebauten Teststand war eine minimale Wasserdampfmenge von ca. $1,3 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ für eine stabile Plasmaentladung erforderlich. Die Obergrenze für einen stabilen Plasmabetrieb hing hingegen stark von der eingekoppelten elektrischen Leistung ab und variierte zwischen $1,7 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ bei 13 kW sowie $2,4 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ bei 23 kW. Innerhalb dieser physikalischen Grenzen spielte die Wasserdampfmenge eine signifikante Rolle in der Behandlungseffizienz von CF_4 . Für die in Abbildung 2 dargestellte Situation war im Falle einer konstanten elektrischen Leistung von 20 kW eine Restkonzentration von 1828 ppm, 1010 ppm bzw. 986 ppm an CF_4 bei zugehörigen Wasserdampfmengen von $1,5 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, $2,0 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ bzw. $2,3 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ feststellbar. Im Falle einer Leistung von 15 kW konnte die bei $1,5 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ detektierte Restkonzentration an CF_4 von 4670 ppm auf 2905 ppm durch Anhebung der Wasserdampfmenge auf $2,0 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ abgesenkt werden. Im Falle der CO – Bildung ist eine steigende Tendenz mit steigender eingekoppelter Leistung erkennbar, während sich wider Erwartung eine Erhöhung der Wasserdampfmenge nicht signifikant positiv auf die CO-Konzentrationen auswirkt. Ein erheblicher Einfluss ging hingegen von den in Kapitel 3.5. beschriebenen Optimierungsmaßnahmen aus, wodurch die CO-Konzentrationen ca. um eine Dekade gesenkt werden konnten. Für NO ist eine steigende Bildungstendenz mit steigender eingekoppelter Leistung sowie in geringerem Umfang mit steigender Wasserdampfmenge zu beobachten. Diese Tendenz ist grundsätzlich nachvollziehbar, da sowohl Stickstoff als Trägergas als auch Wasserdampf als Plasmagas im Überschuss vorliegen, wodurch mit steigender Leistung die thermische NO-Bildung forciert wird. Dabei treten in Abhängigkeit der eingekoppelten elektrischen Leistung sowie der eingesetzten Wasserdampfmenge bei den Betriebsbedingungen von Abbildung 2 NO-Konzentration von ca. 5700 – 20600 ppm auf.

Die Relevanz der Optimierungsmaßnahmen, aber auch die des verwendeten Plasmagases, auf die NO-Emissionen konnte in den Kapiteln 3.3. sowie 3.5. gezeigt werden. Im Vergleich zu NO lagen die auftretenden NO_2 – Emissionen bei drei Dekaden geringeren Konzentrationen von 4 – 26,2 ppm. Aus diesem Gasverhältnis schließt die Studie um Lee et al. (2017)[24] auf eine Durchschnittstemperatur im Reaktor von 1200 – 1700 K. Da zwischen dem Reaktor und den Probenahmepunkt noch die Quenche lokalisiert ist und somit in diese Überlegung

zur Durchschnittstemperatur mit zu inkludieren ist, liegen die Gastemperaturen im Plasmareaktor erheblich höher, wodurch die hohe CF_4 -Transformationseffizienz erklärbar wird. Grundsätzlich war ebenfalls ein Anstieg in der CO_2 -Konzentration mit zunehmender Leistung und Wasserdampfmenge feststellbar. Bedingt durch die pH-Abhängigkeit des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts in der Quench- und Wäscherphase ist eine quantitative Aussage nicht zielführend.

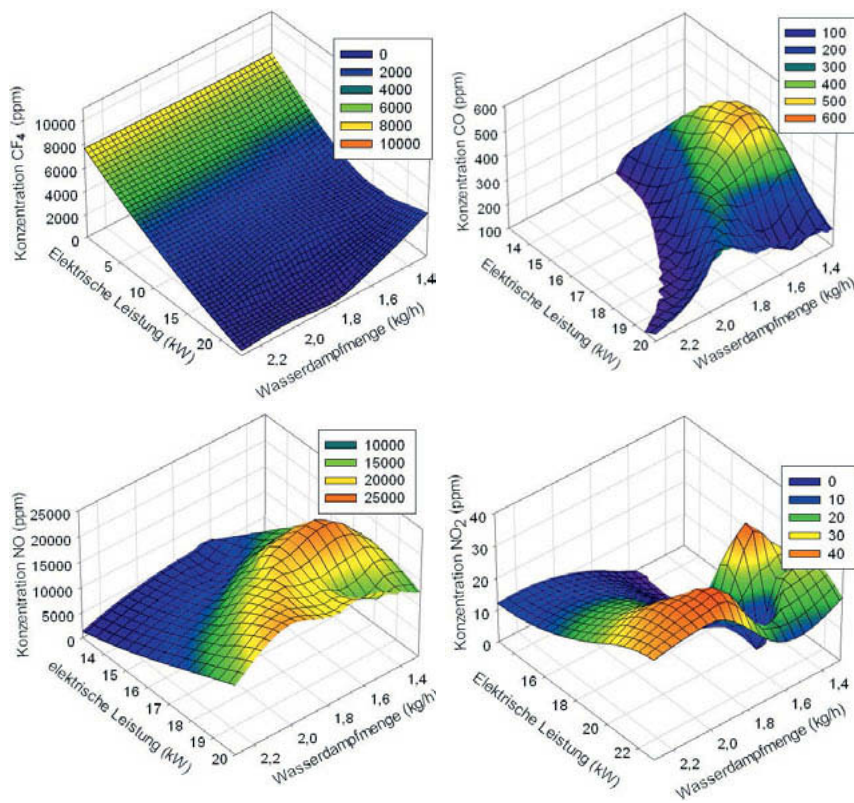


Bild 2: Konzentrationsprofile von CF_4 (links oben), CO (rechts oben), NO (links unten) sowie NO_2 (rechts unten) in Abhängigkeit der eingekoppelten elektrischen Leistung und Wasserdampfmenge bei $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ N_2 -Fluss und 10700 ppm an CF_4 -Eingangskonzentration.

Tabelle 2: Emissionsvergleich des Verfahrensprinzips Fallfilmreaktor vs. Strahlungskühlung bei vergleichbaren Betriebsbedingungen (H_2O -Plasma, $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \text{ N}_2$, 5890 ppm CF_4 (Fallfilm) bzw. 5389 ppm CF_4 (Strahlung). -: Plasmaentladung extrem instabil

	Massenstrom H_2O (kg/h)	Fallfilmreaktor			Strahlungskühlung		
		Reingas (ppm)			Reingas (ppm)		
		13 kW	15 kW	20kW	13 kW	15 kW	20kW
CF_4	1,5	1726	777	395	1293,6	1020,2	543,2
	2,0	1210	661	214	689,8	398,3	9,4
	2,3	-	-	73,2	-	482,3	47,9
NO	1,5	15267	27634	41059	1948,8	2742,2	4484,6
	2,0	17036	20570	41917	2296,6	3077,3	8829,1
	2,3	-	-	42021	-	1903,5	3925,0
NO_2	1,5	106	235	275	84,1	109,2	151,6
	2,0	115	133	263	91,1	111,7	164,3
	2,3	-	-	264	-	87,9	138,9
CO	1,5	0,7	0,5	0,2	15,8	18,9	15,9
	2,0	0,0	0,5	0,2	3,4	6,5	81,7
	2,3	-	-	0	-	3,6	6,5

3.2. Vergleich der Reaktorkonfigurationen Strahlungskühlung vs. Wasserfallfilm

Für die Bewertung des bestehenden Systems eines strahlungsgekühlten Wasserdampfplasmas ist der Vergleich mit einem wassergekühlten Reaktor als Referenzsystem erforderlich, bei dem ein Wasserfallfilm für die Kühlung der Reaktorwand eingesetzt wird. Hierzu wurden beide Reaktionskammern mit der identischen Wasserdampfplasmaquelle ausgestattet, um Einflüsse von Plasmagas und Plasmabrenner auf die Transformationseffizienz auszuschließen. Der für beide Testreihen zum Einsatz kommende Brenner war bereits ersten Optimierungen bzgl. der Qualität des zur Verfügung gestellten Wasserdampfes (Aerosolfreiheit) sowie Optimierungen bei Dichtelementen und Blenden gemäß Kapitel 3.5. unterzogen worden. Die zugehörigen Konzentrationen an CF_4 sowie an den als relevant identifizierten Sekundärkomponenten CO, NO sowie NO_2 sind zusammenfassend in Tabelle 2 für die Behandlung eines Stickstoffflusses von $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ mit 5890 ppm (Fallfilmreaktor) bzw. 5389 ppm (Strahlungskühlung) an CF_4 als Eingangskonzentration dargestellt. Der Vergleich der detektierten Restkonzentrationen an CF_4 zeigt, dass die beobachteten Wirkungsgrade um ca. zwei Prozentpunkte im Falle der strahlungsgekühlten Version höher lagen als im Falle des Fallfilmreaktors. In absoluten Zahlenwerten liegt die Reinigungseffizienz des strahlungsgekühlten Systems um ca. 30 – 550 ppm höher. Die Vorteile des strahlungsgekühlten Systems

zeigten sich jedoch insbesondere bei den auftretenden Sekundäremissionen. Während sich die detektierten CO-Konzentrationen im Falle des strahlungsgekühlten Systems um bis zu 81 ppm verschlechtern, sanken die Emissionen an NO und NO₂ um einen Faktor 5 – 10 bzw. um einen Faktor 2 ab. Bedingt durch das sehr hohe Absolutniveau im Falle von NO, ergeben sich hieraus signifikante Einsparungsmaßnahmen beim Chemikalienverbrauch des Alkaliwäschers. Der Vollständigkeit wegen sei darauf hingewiesen, dass die Plasmaentladung bei 20 kW und 1,5 kg·h⁻¹ Wasserdampfmassenstrom instabil wurde.

3.3. Einfluss des Plasmagases auf die CF₄-Reinigungseffizienz

In Kapitel 2 wurde dargestellt, dass das verwendete Plasmagase einen erheblichen Einfluss auf die CF₄-Reinigungseffizienz hat. Es ist daher sinnvoll und notwendig für alternative Plasmagase vergleichbare Testreihen durchzuführen. Da der strahlungsgekühlte Reaktor bis dato nicht über die Möglichkeit einer zusätzlichen Injektion von Wasserdampf, Wasser oder Luft verfügt, wurden die Vergleichsmessungen daher mit dem Fallfilmreaktor als Referenzverfahren durchgeführt. Als Plasmaquelle wurden für alle alternativen Gase der Brenner der PlasmaAir AG eingesetzt. Ein tabellarischer Vergleich der auftretenden Emissionen an nicht transformiertem CF₄ sowie den Sekundäremissionen an CO, NO und NO₂ für 50 L·min⁻¹ Stickstofffluss und eine durch variable Plasmagasmengen bedingte Initialkonzentration von ca. 5300 ppm (H₂O) bzw. 3200 – 3800 ppm (N₂, Luft) erfolgte in Tabelle 3. Der Einfluss der eingekoppelten elektrischen Leistung sowie der Plasmagasmenge auf den CF₄-Umsatz wurde für diese drei Plasmagase für den Betrieb bei 50 L·min⁻¹ sowie bei 100 L·min⁻¹ in Abbildung 3 visualisiert. Bedingt durch technische Limitationen konnte die Situation mit 100 L·min⁻¹ Luft nicht betrachtet werden.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass der höchste CF₄-Umsatz beim Wasserdampfplasma erzielt werden konnte, insbesondere da die Eingangskonzentration ca. 50 % höher lag. Bezogen auf den CF₄-Umsatz wiesen hingegen N₂- und Luftplasma keine nennenswerten Unterschiede auf. Signifikante Unterschiede ergeben sich jedoch speziell bei den auftretenden NO-Emissionen, die auf sehr hohem Niveau im Falle des Luftplasmas nochmals um einen Faktor 2 anstiege. Hierdurch liegt für den Fall einer CF₄-Initialkonzentration von 5000 ppm der Natronlaugeverbrauch beim Luftplasma um 70 % oberhalb des Verbrauchs bei Einsatz von N₂- bzw. H₂O-Plasmen im Fallfilmreaktor bzw. sogar um 280 % oberhalb des strahlungsgekühlten Wasserdampfplasmas.

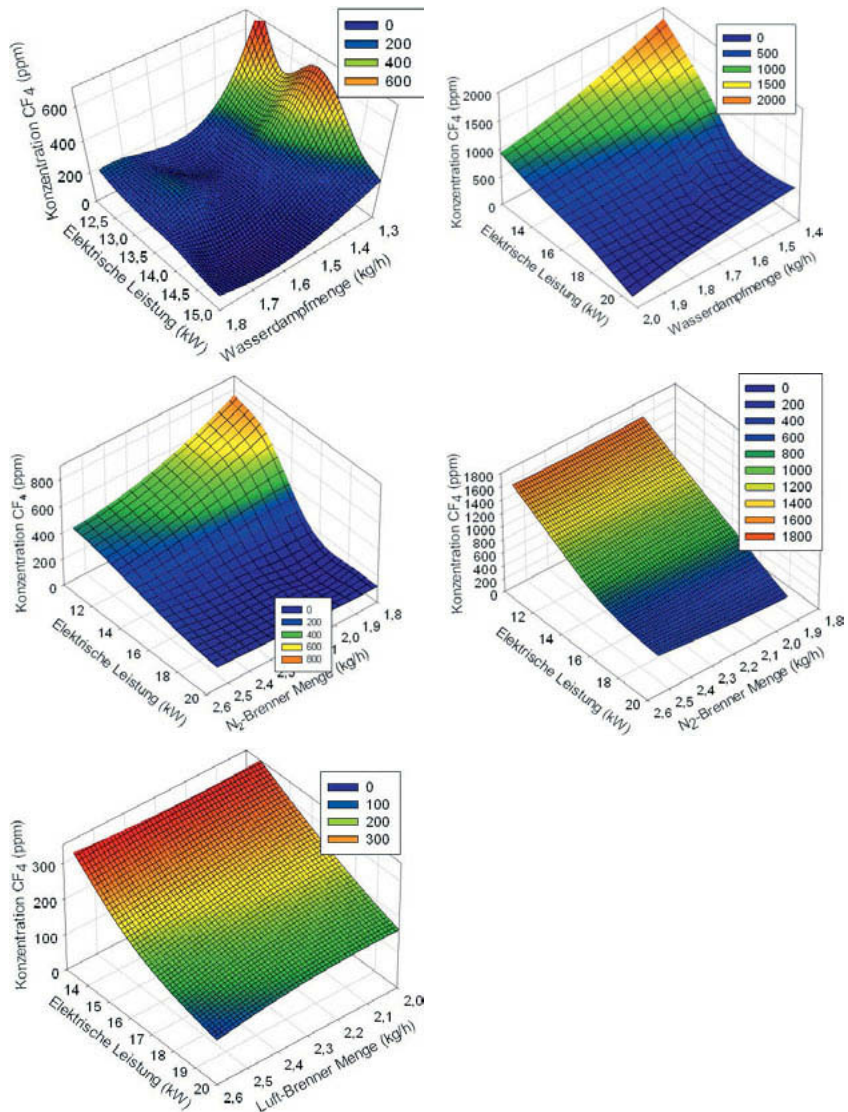


Bild 3: CF_4 -Konzentrationsprofile für Wasserdampf (oben), Stickstoff (Mitte) bzw. Luft (unten) bei $50 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ (links) bzw. $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ (rechts) N_2 -Fluss und 5300 ppm (oben) bzw. 3200-3800 ppm an CF_4 -Eingangskonzentration.

Tabelle 3: Emissionsvergleich bei verschiedenen Plasmagasen im Fallfilmreaktor
(50 L·min⁻¹ N₂, 5300 ppm CF₄ (H₂O) bzw. 3200 – 3800 ppm CF₄ (N₂, Luft). -:
Plasmaentladung extrem instabil

	Massen- strom H ₂ O (kg/h)	Fallfilm, H ₂ O-Plasma Reingas (ppm)			Fallfilm, N ₂ -Plasma Reingas (ppm)			Fallfilm, Luft-Plasma Reingas (ppm)		
		13 kW	15 kW	20kW	13 kW	15 kW	20kW	13 kW	15 kW	20kW
CF ₄	1,5	491	273	120	-	-	-	-	-	-
	2,0	204	108	29,6	469	233	125	361	302	165
	2,3	-	51,0	0,0	316	266	167	363	291	127
NO	1,5	31852	39906	43157	-	-	-	-	-	-
	2,0	39830	33428	44127	37556	38140	48005	74100	79600	92400
	2,3	-	35201	45187	35770	38469	53170	76816	82835	98039
NO ₂	1,5	437,0	613,0	798,0	-	-	-	-	-	-
	2,0	506,0	553,0	589,0	321	343	404	1300	1248	940
	2,3	-	513,0	615,0	293	328	397	1081	1191	848
CO	1,5	0,4	0,7	1	-	-	-	-	-	-
	2,0	0,8	0,9	0,8	0,5	0,4	0,7	1,4	1,3	0,2
	2,3	-	0,5	0,4	0,9	0,0	0,1	1,4	2,6	0,5

Tabelle 4: Einfluss variabler CF₄-Konzentrationen und Volumenströme auf die Reinigungs-
effizienz bei fixen Betriebsbedingungen (20 kW, 2,0 kg·h⁻¹ Wasserdampf). a.D.:
außerhalb Dosierbereich; k.A.: keine Analyse

CF ₄ -Konzentration (ppm)	N ₂ -Fluss			
	50 L·min ⁻¹	100 L·min ⁻¹	150 L·min ⁻¹	300 L·min ⁻¹
0	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
2790	100,0 %	100,0 %	94,4 %	68,7 %
5500	100,0 %	99,8 %	95,5 %	65,9 %
8250	k.A.	k.A.	95,0 %	63,5 %
11000	100,0 %	99,2 %	94,6 %	67,0 %
22000	100,0 %	96,3 %	94,5 %	a.D.
40000	100,0 %	96,2 %	a.D.	a.D.
80000	100,0 %	a.D.	a.D.	a.D.

3.4. Einfluss von Volumenstrom und Konzentration auf die CF₄-Reinigungseffizienz

In der Halbleiterindustrie werden bis dato die auftretenden CF₄-Emissionen einer jeden Ätzkabine dezentral durch eine thermische Plasmastufe behandelt. Aus Kostengründen besteht das Interesse Insellösungen zu generieren, bei denen 2-6 Ätzkabinen auf eine Plasmaanlage zusammengeschaltet werden. Hieraus resultieren Volumenströme von 50 – 300 L·min⁻¹ mit CF₄-Konzentrationen von typischerweise 2500 – 15000 ppm. Der Einfluss verschiedener Volumenströme und Konzentrationen an CF₄ auf die Reinigungsleistung des strahlungsge-

kühlten Wasserdampfplasmas wurde daher untersucht und die Ergebnisse zusammenfassend in Tabelle 4 dargestellt. Es ist festzuhalten, dass die Initialkonzentration an CF_4 den Wirkungsgrad des Verfahrens nicht wesentlich beeinflusst, hingegen mit zunehmendem Volumenstrom und parallel abnehmender Energiedichte die Reinigungseffizienz abnimmt. Im Falle eines Abluftstromes von $150 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ und einer elektrischen Leistung von 20 kW (entspricht einem SIE-Wert von $2200 \text{ kWh} \cdot 1000 \text{ m}^{-3}$) erlaubte das System somit zu den bis dato leistungsfähigsten Wasserdampfplasmen vergleichbare Reinigungseffizienzen (97 % bei $2000 - 2700 \text{ kWh} \cdot 1000 \text{ m}^{-3}$).

3.5. Weiterführende Optimierungsschritte

Um die Leistungsfähigkeit bestehender Wasserdampfplasmen nach Stand der Technik zu übertreffen, wurden bzw. werden aktuell 2 Ansätze verfolgt. Zunächst erfolgte eine Optimierung der Plasmadüse durch Einsatz einer stark radial expandierenden Düse, wodurch die Plasmaflamme und somit die Hochtemperaturzone aufgeweitet wurde. Im Vergleich zur bisherigen konventionellen Düse führt diese Aufweitung im Falle der Abluftsituation mit $150 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \text{ N}_2$ und einer CF_4 -Initialkonzentration von ca. 5400 ppm zu einer Erhöhung der Reingaskonzentration um ca. 600 ppm ($P = 13 \text{ kW}$) bzw. ca. 100 ($P = 15 \text{ kW}$), und somit äquivalent zu einem Abfall im Wirkungsgrad auf 68,5 % bzw. 90,7 %. Hingegen war für höhere Leistungen ($P \geq 18 \text{ kW}$) ein Abfall in der Reingaskonzentration um ca. 50 ppm zu beobachten, wodurch ein Wirkungsgrad von 96,0 % realisiert werden konnte (entspricht SIE-Wert von $2000 \text{ kWh} \cdot 1000 \text{ m}^{-3}$). Auch bei höheren CF_4 -Konzentrationen lag die Effizienzsteigerung bei 0,5 – 1,0 %.

Ein weiterer Ansatzpunkt ist das Temperaturmanagement, da im Falle des strahlungsgekühlten Reaktors in erheblichem Umfang ungenützte Wärmeenergie an die Umgebung abgegeben wird, wodurch gleichzeitig auch der Einbau dieser Plasmastufe in einen Schaltschrank verhindert wird. Der nächste Optimierungsschritt sieht daher die Installation einer innen liegenden, perforierten Hülse vor, die durch einen konvektiven Gastransport im Spalt zwischen Hülse und Reaktoraußenwand einerseits eine Wärmerückgewinnung und somit Temperaturerhöhung im Reaktorraum erlaubt, andererseits zu einer konvektiven Kühlung von Hülse und Außenwand führt, wodurch Materialschäden bzw. thermische Probleme im Einbau in Schaltschränke o.ä. Installationen unterbunden werden sollen. Hierfür erforderliche Wärmetransportsimulationen wurden als Grundlage für die aktuell erfolgende konstruktive Umsetzung durchgeführt (siehe exemplarisch Abb. 4). Eine analytische Validierung steht zum Zeitpunkt der Einreichung noch aus.

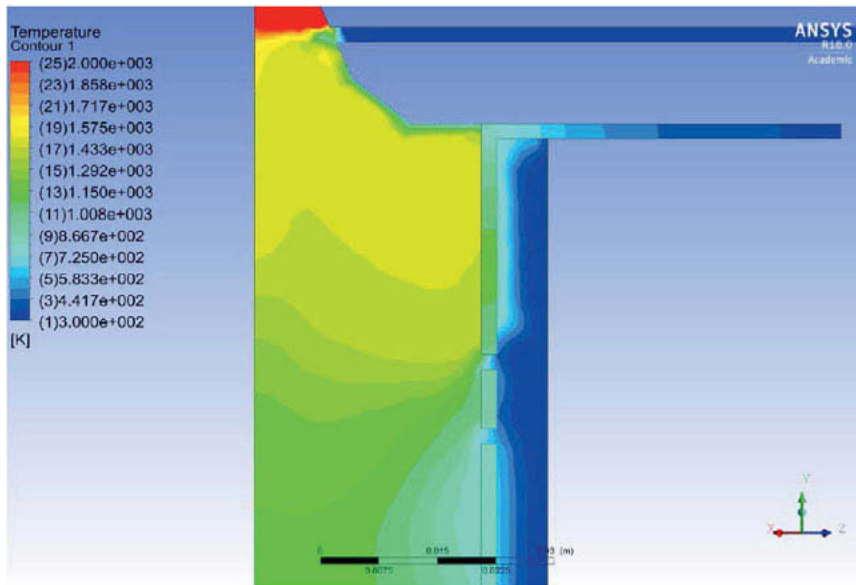


Bild 4: Simulation der Temperaturverteilung an der perforierten Innenhülse mit Flanschringanschluss sowie der Innenseite des originären Reaktors. Dargestellte Situation für 20 kW, $150 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ Abgas sowie $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ Spülgas.

4. Schlussfolgerungen

- Wasserdampfplasma sind bezüglich CF_4 -Transformationseffizienz und auftretender Sekundäremissionen gegenüber Stickstoff- und Luftplasma zu bevorzugen.
- Die Leistungseffizienz strahlungsgekühlter Systeme liegt aufgrund geringerer Wärmeverluste höher als konventionelle Verfahren wie z.B. Fallfilmreaktoren.
- Durch Optimierungsschritte in der Wasserdampfqualität, bei Dichtungen, Blenden und Düse konnte das Verfahren die Leistungscharakteristika der weltweit bis dato leistungsfähigsten Wasserdampfplasma erreichen ($96,0 \%$ bei $2000 \text{ kWh} \cdot 1000 \text{ m}^{-3}$ vs. 97% bei $2000 - 2700 \text{ kWh} \cdot 1000 \text{ m}^{-3}$).
- Der Einsatz einer geeigneten innenliegenden, konvektiv gekühlten Reaktorhülse erscheint ein sehr vielversprechender Ansatz, um die Wärmeverluste weiter zu senken und somit die Reinigungseffizienz weiter steigern zu können.

5. Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei Guanqiao Su, Universität Stuttgart, für die Unterstützung bei den durchgeführten Simulationen sowie beim Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) und dem Projektträger des DLR (PT-DLR) für die finanzielle Unterstützung (Förderkennzeichen: 01LY1604).

6. Literaturreferenzen

- [1] Choi, S.S.; Hong, S.H.; Lee, H.S.; Watanabe, T. A comparative study of air and nitrogen thermal plasmas for PFCs decomposition. *Chem Eng J* 185-186 (2012) 193-200
- [2] Han, S.H.; Park, H.W.; Kim, T.H.; Park, D.W. Large Scale Treatment of Perfluorocompounds Using a Thermal Plasma Scrubber. *Clean Technol* 17 (2011) 250-258
- [3] Glocker, B.; Nentwig, G.; Messerschmid, E. 1-40 kW steam respectively multi gas thermal plasma torch system. *Vacuum* 59 (2000) 35-46
- [4] Lim, M.S.; Kim, S.C.; Chun, Y.M. Decomposition of PFC gas using a water jet plasma. *J Mech Sci Technol* 25 (2011) 1845-1852
- [5] Choi, S.S.; Lee, H.S.; Kim, S.; Hong, S.H.; Park, D.W. Thermal Plasma Analysis for the Pyrolysis of PFCs on a Large Scale. *J Korean Phy Soc* 55 (2009) 1819-1824.
- [6] Hrabovsky, M. Thermal Plasma Gasification of Biomass. In: Shaukat (ed.) *Progress in Biomass and Bioenergy Production* (2011). 39-62
- [7] DE-P60201973
- [8] European Semiconductor Industry. The European Semiconductor Industry's Voluntary Agreement to reduce 'Perfluorocompound' Emissions. Brussels 2010
- [9] Kazmierski, C. Global Semiconductor Industry Exceeds Goal to Reduce Greenhouse Gases. Semiconductor Industry Association. Washington 2010
- [10] Statista – Das Statistik Portal. Umsätze in der Halbleiterindustrie weltweit in den Jahren 1988 bis 2014. Hamburg 2015
- [11] Jia, L.; Li, J. The experimental study on regenerative heat transfer in high temperature air combustion. *J Thermal Sci* 13 (2004) 366-370
- [12] Ou Yang, C.F.; Kam, S.H.; Liu, C.H.; Tzou, J.; Wang, J.L. Assessment of removal efficiency of perfluorocompounds (PFCs) in a semiconductor fabrication plant by gas chromatography. *Chemosphere* 76 (2009) 1273-1277
- [13] Beu, L.; Brown, P.T. Motorola's strategy for reducing PFC emission. *IEEE/CPMT Int Electr Manuf Technol Symp* (1998) 277
- [14] Choi, S.S.; Park, D.W.; Watanabe, T. Thermal plasma decomposition of fluorinated greenhouse gases. *Nuc Eng Technol* 44 (2012) 21-32

- [15] Chang, M.B.; Chang, J.S. Abatement of PFCs from semiconductor manufacturing processes by nonthermal plasma technologies: A critical review. *Ind Eng Chem Res* 45 (2006) 4101-4109
- [16] DE-P1767200
- [17] US-P4578369
- [18] Wang, Y.F.; Wang, L.C.; Shih, M.L.; Tsai, C.H. Effects of experimental parameters on NF_3 decomposition fraction in an oxygen-based RF plasma environment. *Chemosphere* 57 (2004) 1157-1163
- [19] Coogan, J.J.; Jassal, A.S. Silent discharge plasma (SDP) for point of use (POU) abatement of volatile organic compounds (VOC) emissions. *Int SEMATECH Technol Transfer* #97023244A-ENG
- [20] Kim, T.H.; Coi, S.S.; Park, D.W. Numerical simulation on the influence of water spray in thermal plasma treatment of CF_4 gas. *Curr Appl Phys* 12 (2012) 509-514
- [21] Narengerile, S.H.; Watanabe, T. Decomposition mechanism of fluorinated compounds in water plasmas generated under atmospheric pressure. *Plasma Chem Plasma Process* 30 (2010) 813-829
- [22] Tamosiunas, A.; Valatkevicius, P.; Grigaitiene, V.; Valincius, V. Design and operating characteristics of water vapor plasma torch for environmentally friendly processes. 8th Int Conference Vilnius, Vilnius 2011
- [23] Grigaitiene, V.; Tamosiunas, A.; Valincius V. Water vapour plasma generation for environmental purposes. 3rd CEMEPE & SECOTOX Conference, Skiathos 2011
- [24] Lee, J.; Sun, H.; Im, S.K.; Bak, M.S. Formation of nitrogen oxides from atmospheric electrodeless microwave plasmas in nitrogen-oxygen mixtures. *J Appl Phys* 122 (2017) 083303

Überwachung und Minderung betriebsbedingter Methan-emissionen aus Über-/Unterdrucksicherungen der Gasspeicher von Biogasanlagen

Monitoring and mitigation of operational methane emissions from pressure relief valves of the gasholders of biogas plants

Dipl.-Ing. (FH) **T. Reinelt**, Dr.-Ing. **J. Liebetrau**, DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, Leipzig

Kurzfassung

Über-/Unterdrucksicherungen (ÜUDS) sind wichtige Sicherheitseinrichtungen und schützen die Gasspeicher von Biogasanlagen vor schweren Schäden durch unzulässige Druckbedingungen. Allerdings ist eine ÜUDS letztendlich eine Sicherheitseinrichtung, die unter normalen Prozessbedingungen nicht auslösen soll, da jedes Ansprechen bei Überdruck auch zur Emission von Roh-Biogas bzw. Methan führt. Die Schwierigkeit in der Messung dieser Emissionsquelle ist ihr sehr zeitvariantes Verhalten sowie ihre Abhängigkeit von verschiedenen Einflussfaktoren. In der Praxis sind die Häufigkeit des Auslösens von ÜUDS und die daraus resultierenden Emissionsraten weitestgehend unbekannt. Im Rahmen eines Forschungsvorhabens wurden erstmalig Dauermessungen an landwirtschaftlichen Biogasanlagen zur Ermittlung der Häufigkeit des Auslösens von ÜUDS sowie der zugehörigen Emissionsfaktoren durchgeführt. Hierfür wurde eine Messmethodik, basierend auf explosionsgeschützten Strömungs- und Temperatursensoren, entwickelt und an mehreren Biogasanlagen umgesetzt, die einen unterschiedlichen Stand der Technik abbilden. Die Sensoren wurden in den Abblaserohren der ÜUDS eingebaut und die Messaufbauten durch einen Sachverständigen gemäß Betriebssicherheitsverordnung abgenommen. Parallel zu den Dauermessungen wurden die Betriebszustände sowie die Betriebsweise der Anlagen dokumentiert um die gemessenen Emissionen den dafür verantwortlichen Ursachen zuzuordnen. Die Messungen zeigen, dass ÜUDS bei Fehlern in der Betriebsweise und durch saisonale Einflüsse bedingt eine relevante Emissionsquelle sein können. Eine der untersuchten Biogasanlagen wurde über einen Gesamtzeitraum von zwei Jahren kontinuierlich überwacht. Bei dieser Anlage konnte erstmalig der Effekt verschiedener Emissions-

minderungsmaßnahmen auf die Minderung der gemessenen Methanemissionen gezeigt werden.

Abstract

Pressure relief valves (PRV) are important safety devices and protect the gasholders of biogas plants from serious damages due to impermissible pressure conditions. However, in the end a PRV is the very last safety device that should not trigger under normal process conditions, as any overpressure relief event also releases raw biogas and methane, respectively. The challenge in monitoring this emission source is its very time-variant emission behavior and its dependence on various influencing factors. In practice operation, the frequency of triggering from PRVs and the resulting emission rates are widely unknown. As part of a research project, continuous measurements of agricultural biogas plants were carried out for the first time to determine the frequency of triggering from PRVs and the associated emission factors. For this purpose, a measurement method based on explosion-proof flow velocity and temperature sensors was developed and implemented on several biogas plants with different states of the art. The sensors were installed in the exhaust pipes of the PRVs and the measurement setups were approved by a technical expert in accordance with the German Industrial Safety Ordinance. Simultaneously, the operational states and the mode of operation of the biogas plants were documented in order to allocate the measured emissions to the causes responsible. The measurements show that PRV can be a relevant emission source due to operational errors and seasonal factors. One of the examined biogas plants was continuously monitored over a total period of two years. For the first time, it was possible to demonstrate the effect of various emission reduction measures on the reduction of the measured methane emissions.

1 Einleitung und Problemstellung

Vor dem Hintergrund des zum Erliegen gekommenen Neubaus von Biogasanlagen gewann das Repowering von Bestandsanlagen in den letzten Jahren erheblich an Bedeutung. Dabei sollten auch zunehmend Emissionsminderungsmaßnahmen berücksichtigt werden. Insbesondere Biogasverluste durch das betriebsbedingte Auslösen von ÜUDS, sollten aus Sicht der Anlagensicherheit wie auch aus wirtschaftlicher und ökologischer Sicht zukünftig vermieden werden [1]. Jeder gasdicht abgedeckte Behälter bzw. Gasspeicher einer Biogasanlage muss mit mindestens einer ÜUDS zum Ausgleich von Über- und Unterdrücken ausgerüstet sein. Diese schützen die Gasspeicher vor schweren Schäden durch unzulässige Druckbedingungen. Allerdings ist eine ÜUDS letztendlich eine Sicherheitseinrichtung, die unter nor-

malen Prozessbedingungen nicht auslösen soll, da jedes Ansprechen bei Überdruck auch zur Emission von Roh-Biogas bzw. Methan führt. Bisher ist die Höhe der tatsächlich auftretenden Biogasverluste aus ÜUDS im Anlagenbestand weitestgehend unbekannt. Auch wenn es vereinzelt Komponentenhersteller [2] gibt, die Messtechnik zur Erfassung des Auslösens ihrer ÜUDS mit anbieten, verfügt der weit überwiegende Teil des Anlagenbestandes nicht über eine messtechnische Erfassung. ÜUDS haben zudem ein sehr zeitvariantes Emissionsverhalten, das abhängig von verschiedenen Einflussfaktoren wie z. B. saisonalen Änderungen der atmosphärischen Umgebungsbedingungen sowie dem Betriebszustand und der Betriebsweise der Anlage, ist.

Daher beschäftigt sich ein aktuelles Forschungsvorhaben („BetEmBGA – Betriebsbedingte Emissionen von Biogasanlagen) mit der Entwicklung von Methoden zur Überwachung von ÜUDS und der erstmaligen Durchführung von Dauermessungen an ÜUDS, die zur Ermittlung der tatsächlich emittierenden Biogasverluste aus dieser Emissionsquelle führen sollen. Weiterhin sind die Ermittlung der wesentlichen emissionsverursachenden Einflussfaktoren als auch die Entwicklung von Emissionsminderungsmaßnahmen Gegenstand des Vorhabens.

2 Messmethoden zur Überwachung von Über-/Unterdrucksicherungen

Grundsätzlich lassen sich die verfügbaren Messmethoden in zwei Kategorien unterteilen. Einerseits ist die ausschließliche Überwachung des Auslösens von ÜUDS möglich und zum anderen auch zusätzlich die Quantifizierung der entweichenden Methanemissionsraten. Allen gemein ist, dass der Sensor mit entsprechender Explosionsschutzkategorie (mindestens Kategorie II) im Abblaserrohr der ÜUDS installiert ist. Im Vorhaben BetEmBGA wurden die ÜUDS an den Biogasanlagen auf Basis von Temperatur- und Strömungssensoren überwacht.

2.1 Ausschließliche Überwachung des Auslösens

2.2.1 Impulsmessung

Die Impulsmessung kann nur bei hydraulisch gewichtsbelasteten ÜUDS (Tauchtassenprinzip) eingesetzt werden. Es registriert die sich anhebende Tauchtasse bei Überdruck und zählt bzw. misst die Häufigkeit und die Zeitpunkte des Anhebens (Impulse). Als Sensoren sind Lichtschranken und induktive Näherungssensoren möglich [2, 3].

2.2.2 Temperaturmessung

Die Temperaturmessung nutzt als Messprinzip die Differenz zwischen Biogas- und Umgebungstemperatur, um das Auslösen von ÜUDS zu erfassen [4, 5]. Da die Temperatur des im

Gasspeicher gelagerten Biogases höher ist als die Umgebungstemperatur, bildet sich beim Auslösen der ÜUDS eine positive Temperaturflanke aus. Solange die ÜUDS aktiv emittiert, bleibt die Temperatur anschließend auf einem gegenüber der Umgebungstemperatur höheren Gleichgewichtsniveau. Wenn das Auslösen der ÜUDS schließlich endet, bildet sich eine negative Temperaturflanke aus und die Temperatur passt sich wieder dem Niveau der Umgebungstemperatur an. Das Messprinzip ist in Bild 1 anhand eines Tagesganges dargestellt und korrespondiert mit dem Signal eines Strömungssensors.

2.2 Quantifizierung der Methanemissionsrate mittels Strömungsmessung

Die Nutzung eines Strömungssensors ermöglicht die Quantifizierung der entweichenden Methanemissionsraten bei Auslösen der ÜUDS (vgl. Bild 1, [4, 5]). Durch Bezug der gemessenen Strömungsgeschwindigkeit auf die innere Querschnittsfläche des Abblaserohrs sowie dem im Gasspeicher gemessenen Methangehalt, kann die emittierende Methanemissionsrate ermittelt werden.

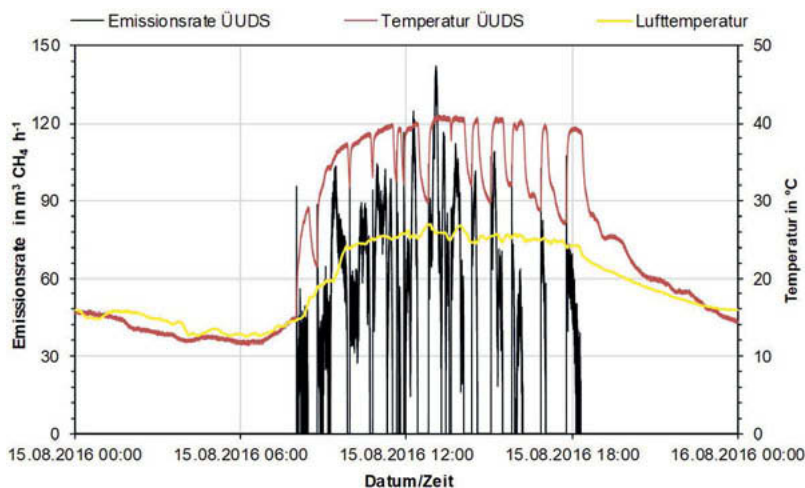


Bild 1: Beispielhafter Tagesverlauf des Auslösens einer Über-/Unterdrucksicherung. Im ÜUDS-Abblaserohr waren ein Strömungssensor (schwarze Linie) und ein Temperatursensor (rote Linie) installiert. [1]

3 Messprogramm

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde sieben Biogasanlagen für ein Messprogramm ausgewählt. Die Anlagen sollten jeweils über ein gesamtes Jahr überwacht und die entwi-

chenen Methanemissionen den dafür verantwortlichen Ursachen zugeordnet werden. Dafür wurden neben Daten (z. B. Umgebungstemperatur) des Deutschen Wetterdienstes für die Untersuchung saisonaler Einflüsse auch die Anlagendaten aus den Betriebstagebüchern der Biogasanlagen zur Untersuchung der relevanten Betriebszustände verwendet. Die vier Anlagen der ersten Messphase entsprechen dem üblichen Stand der Technik zum Zeitpunkt des Inkrafttretens des EEG 2012, d. h. die Anlagen verfügten über

- z. T. gasdicht abgedeckte Gärrestlager
- eine stationäre, sekundäre Gasverbrauchseinrichtung in Form einer manuell zu zündenden Fackel oder eines automatisch anspringenden Heizkessels, der nach dem BHKW-Zustand (Ausfall) geregelt wurde

Die weiteren drei Biogasanlagen der zweiten Messphase hingegen entsprechen z. T. dem aktuellen Stand der Technik. So verfügen z. B. die Biogasanlagen 6 und 7 über eine automatisch zündende Fackel, geregelt nach dem Biogasfüllstand in den Gasspeichern.

Die praktische Durchführung der Emissionsmessungen wurde Ende Mai 2018 abgeschlossen. Nachfolgend werden erste Zwischenergebnisse einer Biogasanlage aus der ersten Messphase präsentiert, die über einen Zeitraum von zwei Jahren hinweg überwacht wurde. In diesem Zeitraum konnten Emissionsminderungsmaßnahmen an der Biogasanlage umgesetzt werden, die zu einer deutlichen Reduktion der betriebsbedingten Methanemissionen aus den ÜUDS der Anlage geführt haben.

4 Zwischenergebnisse einer Fallstudie einer landwirtschaftlichen Biogasanlage

Die nachfolgenden Darstellungen und Erläuterungen sind Zwischenergebnisse. Der insgesamt realisierte Messzeitraum reicht vom 21.04.2016 bis 23.04.2018. Zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Tagungsbeitrages waren noch nicht der vollständige Emissionsdatensatz ausgewertet und auch noch nicht alle Betriebs- und Temperaturdaten eingeholt. Es gelten folgende Auswertungszeiträume für die nachfolgenden Unterkapitel:

- Kapitel 4.2 → 21.04.2016 bis 19.03.2018
- Kapitel 4.3.1 → 21.04.2016 bis 19.03.2018
- Kapitel 4.3.2 → 21.04.2016 bis 04.12.2017

4.1 Kurzbeschreibung der Biogasanlage

Die untersuchte Anlage ist eine landwirtschaftliche Biogasanlage. Der Substratmix basierte jeweils zur Hälfte auf Wirtschaftsdüngern (überwiegend Schweinegülle) und Energiepflanzen (überwiegend Maissilage). Die Nutzung des produzierten Biogases erfolgte in Kraft-Wärme-Kopplung (zwei BHKWs). Die wesentlichen Anlagenkenndaten sind im Folgenden gelistet:

- Biogasproduktion $V_N = 1.900.000 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$ mit einem Methangehalt von 52 Vol.-%
- Nassfermentation mit folgenden Vergärungsstufen: ein (mit Substrat beschickter) Hauptfermenter und ein gasdicht abgedecktes Gärrestlager
- In den pneumatisch vorgespannten Doppelmembrandächern (Stützluftprinzip) der gasdicht abgedeckten Behälter integrierte Biogasspeicher
- Biogasnutzung in Kraft-Wärme-Kopplung mit 2 Gas-Otto-Motoren mit $P_{el} = 252 \text{ kW}$ und 190 kW (Bemessungsleistung $P_{el} = 442 \text{ kW}$)
- Sekundäre Gasverbrauchseinrichtung mittels stationärer, manuell zündender Fackel
- ÜUDS aus Kunststoff mit hydraulisch, gewichtsbelasteten Wirkprinzip und einem Ansprechüberdruck von 3 hPa

4.2 Gemessene Emissionsfaktoren und implementierte Minderungsmaßnahmen

Nach bisherigem Stand wurde für alle ÜUDS und über den gesamten, bisher ausgewerteten Messzeitraum hinweg ein Methanemissionsfaktor in Höhe von 1,3 % CH_4 -Verlust gemessen. Davon entfallen auf den Fermenter 0,6 und auf das Gärrestlager 0,7 % CH_4 -Verlust.

Die gemessenen Emissionsfaktoren fallen im ersten Untersuchungsjahr (2016/2017) sehr hoch aus. Insgesamt wurden Emissionen in Höhe von 1,8 % CH_4 bezogen auf die mittlere Methanproduktion ($116 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ h}^{-1}$) gemessen. Dabei wurden insbesondere im Frühjahr und Sommer des Jahres 2016 hohe Emissionen festgestellt wie z. B. im Juni und August mit annähernd 5 bzw. 6 % CH_4 . Die betriebsbedingten Emissionen der ÜUDS fielen in Herbst und Winter deutlich niedriger aus wie z. B. im Oktober und Dezember mit 1,3 bzw. 0 % CH_4 .

Im zweiten Untersuchungsjahr (2017/2018) sanken die gemessenen Emissionsfaktoren erheblich. Insgesamt wurden Emissionen in Höhe von 0,6 % CH_4 bezogen auf die mittlere Methanproduktion der Biogasanlage gemessen. Dies entspricht einer Emissionsminderung in Höhe von 65% bezogen auf den Vergleichszeitraum von 2016/2017 auf 2017/2018. Aber auch im zweiten Untersuchungsjahr wurde der maßgebliche Anteil der gemessenen Methanemissionen im Frühjahr und Sommer registriert.

Die erreichte Emissionsminderung an der untersuchten Biogasanlage war durch eine zwischenzeitliche Abstimmung der Ergebnisse mit dem Anlagenbetreiber ermöglicht worden. Dadurch wurden verschiedene Emissionsminderungsmaßnahmen eingeleitet, die in ihrer Gesamtheit die Höhe der betriebsbedingten Methanemissionen nachweislich gemindert haben. Folgende Minderungsmaßnahmen wurden eingeleitet:

- Abstimmung der Ergebnisse mit dem Anlagenbetreiber und der Herstellerfirma
 - Klärung der Funktionsweise der Gasspeicher („Schulung“)

- Automatisierung Füllstandmessung (Ergänzung der Seilzüge durch Ultraschallsensoren und Einbindung in die Anlagensteuerung)
- BHKW-Regelung über Biogasfüllstand
- Austausch BHKW ($P_{el} = 350 \text{ kW}$ für Flexbetrieb) als Ersatz für altes Aggregat ($P_{el} = 252 \text{ kW}$)
- Anpassung der Zielfüllstände im Normalbetrieb auf ca. 50 %

Eine Zuordnung, ob eine Minderungsmaßnahme einen bestimmten Anteil an der Emissionsminderung erreicht hat, lässt sich jedoch nicht ableiten.

4.3 Einflussfaktoren auf das Auslösen von Über-/Unterdrucksicherungen

Zur Identifizierung der Emissionsursachen wurden die gemessenen Methanemissionen auf Zusammenhänge mit Faktoren untersucht, bei denen von einem maßgeblichen Einfluss auf die Höhe der Emissionsfaktoren ausgegangen wurde:

- Saisonale Einflüsse
- Betriebszustand und Betriebsweise

4.3.1 Saisonale Einflüsse

Die Umgebungstemperatur und der Grad bzw. die Intensität der Sonneneinstrahlung haben erheblichen Einfluss auf die Netto-Gasspeicherkapazität von integrierten Niederdruck-Membranspeichern, da von diesen beiden Faktoren die temperaturbedingte Änderung des Gasvolumens sowie die Wasserdampfaufnahmekapazität des gespeicherten Biogas abhängen [6]. Daher wurde mit einer saisonalen Abhängigkeit der betriebsbedingten Methanemissionen aus ÜUDS gerechnet, die durch die Änderungen bzw. Höhe der Umgebungstemperaturen bedingt ist, was auch im Realbetrieb der Biogasanlage nachgewiesen werden konnte (vgl. Bild 2).

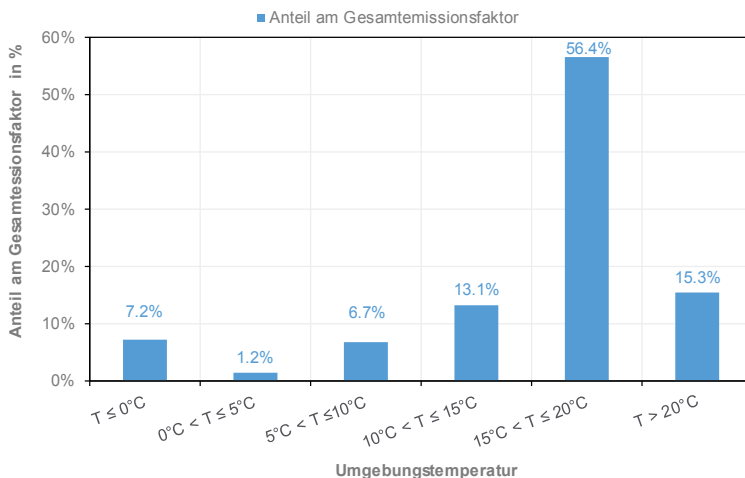


Bild 2: Anteil der verschiedenen Temperaturklassen (basierend auf Tagesmittelwerten der Umgebungstemperatur) am gemessenen Gesamtmethanemissionsfaktor

Die Umgebungstemperaturen (Tagesmittelwerte) wurden so in verschiedene Klassen eingeteilt, dass die zugrundeliegenden Messzeiträume der gewählten Temperaturbereiche möglichst vergleichbar sind (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1: Realisierte Messzeiträume für die verschiedenen Temperaturklassen

Zeit	$T \leq 0^\circ\text{C}$	$0^\circ\text{C} < T \leq 5^\circ\text{C}$	$5^\circ\text{C} < T \leq 10^\circ\text{C}$	$10^\circ\text{C} < T \leq 15^\circ\text{C}$	$15^\circ\text{C} < T \leq 20^\circ\text{C}$	$T > 20^\circ\text{C}$	Summe
in d	88	132	143	120	152	63	698
in %	12,6	18,9	20,5	17,2	21,8	9,0	100
in %		52			48		100

Der Temperaturbereich $\leq 10^\circ\text{C}$ wurde durch 52% und $> 10^\circ\text{C}$ durch 48% des Messzeitraumes abgedeckt. Auch die mittleren Temperaturbereiche zwischen 0°C bis 20°C und ebenso die Grenzbereiche ($T \leq 0^\circ\text{C}$, $T > 20^\circ\text{C}$) haben untereinander vergleichbare Messzeiträume. Im Temperaturbereich $\leq 10^\circ\text{C}$ lösten die ÜUDS nur an 14,9% der Tage des zugehörigen Messzeitraumes (363 d) aus. Im Bereich $> 10^\circ\text{C}$ hingegen wurde an 48,4% der Tage des zugehörigen Messzeitraumes (335 Tage) ein Auslösen der ÜUDS registriert.

Beim Blick auf Bild 2 zeigt sich, dass 84,8% der gemessenen Gesamtmethanemission im Temperaturbereich $> 10^\circ\text{C}$ freigesetzt wurden. Davon entfiel der maßgebliche Anteil bei Temperaturen zwischen 15°C und 20°C . Eine saisonale, temperaturbedingte Abhängigkeit

betriebsbedingter Methanemissionen aus ÜUDS lässt sich in der Praxis also tatsächlich nachweisen.

Allerdings wird erst die vollständige Auswertung aller untersuchten Biogasanlagen zeigen, ob die gezeigte Temperaturabhängigkeit:

- ein bei dieser Biogasanlage aufgetretener Einzelfall ist,
- und inwieweit es Unterschiede zwischen Biogasanlagen mit unterschiedlicher Anlagenkonfiguration (bzw. Stand der Technik) gibt.

4.3.2 Betriebszustand und Betriebsweise

Bestimmte Betriebszustände (z. B. Betriebsstörungen) und Betriebsweisen können die Höhe der freigesetzten, betriebsbedingten Methanemissionen aus ÜUDS in erheblichem Maße beeinflussen. Für die Bewertung des Einflusses von Betriebszuständen auf die Höhe der Emissionen ist zunächst die Definition von Normalbetrieb und Betriebsstörung von entscheidender Bedeutung. Für die nachfolgend dargestellten Ergebnisse erfolgt die Unterscheidung zwischen Normalbetrieb und Betriebsstörung anhand des Lastzustandes der beiden BHKWs. Die Lastzustände werden auf die genehmigte Bemessungsleistung (442 kW_{el}) bezogen. Da noch während der Emissionsmessungen ein altes Aggregat (P_{el} = 252 kW) durch ein neues (P_{el} = 350 kW) ersetzt wurde (Juni 2017), erhöhte sich die installierte Leistung gegenüber der Bemessungsleistung der Anlage (Umstellung auf flexibilisierten Betrieb). Daher sind die Lastzustände der BHKW bezogen auf die Bemessungsleistung z. T. deutlich höher als 100%. Es werden folgende BHKW-Auslastungszustände (P_{Ausl}) zur Beschreibung des Betriebszustandes definiert:

- $P_{\text{Ausl}} \leq 75\%$: Betriebsstörung
- $75\% < P_{\text{Ausl}} \leq 95\%$: Abweichung vom Normalbetrieb
- $95\% < P_{\text{Ausl}} \leq 105\%$: Normalbetrieb
- $P_{\text{Ausl}} > 105\%$: Normalbetrieb mit erhöhter Biogasproduktion

Diesen Kategorien können schließlich, je nach Zustand der Dokumentation im Betriebstagebuch, die individuellen Betriebszustände zugeordnet werden um einerseits häufig auftretende Betriebszustände und andererseits seltene, aber hohe Emissionen verursachende Betriebszustände zu identifizieren.

Der Anteil am insgesamt entwichenen Methanvolumen aus den ÜUDS in Abhängigkeit des BHKW-Lastzustandes ist in Bild 3 dargestellt. Die Lastzustände des BHKWs stammen aus dem Betriebstagebuch des Anlagenbetreibers. Die Klasseneinteilung erfolgte, wie bereits beschrieben, anhand einer Unterscheidung zwischen Normalbetrieb und Betriebsstörung

und nicht auf Basis der zugrundeliegenden Messzeiträume wie in Kapitel 4.3.1. Die Messzeiträume sind trotzdem der Vergleichbarkeit halber in Tabelle 2 zusammengefasst.

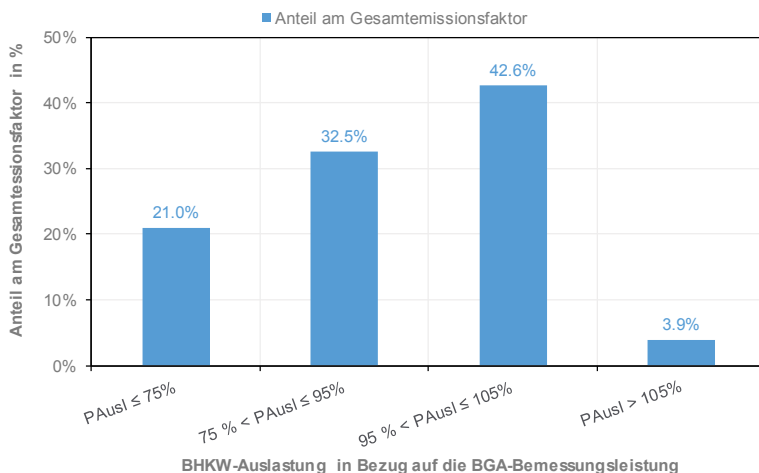


Bild 3: Anteil der verschiedenen BHKW-Auslastungsklassen an der emittierten Gesamtemission.

Tabelle 2: Realisierte Messzeiträume für die verschiedenen BHKW-Auslastungsklassen

Zeit	$P_{Ausl} \leq 75\%$	$75\% < P_{Ausl} \leq 95\%$	$95\% < P_{Ausl} \leq 105\%$	$P_{Ausl} > 105\%$	Summe
in d	25	192	288	88	593
in %	4,2	32,4	48,6	14,8	100
in %	36,6		63,4		100

Im gesamten BHKW-Auslastungsbereich $\leq 95\%$ lösten die ÜUDS an insgesamt 40,6% der Untersuchungstage des zugehörigen Messzeitraumes (217 Tage) aus. Im Bereich $\leq 75\%$, also der als Betriebsstörung definierte Leistungsbereich, sind es sogar 60% der Tage des zugehörigen Messzeitraumes (25 Tage). Im Auslastungsbereich $> 95\%$ war die Häufigkeit des Auslösens mit insgesamt 33,5% der Tage des zugehörigen Messzeitraumes (376 Tage) etwas geringer, aber immer noch sehr hoch.

Eine abnehmende Auslastung der BHKW lässt sich i. d. R. auf eine spezifische Ursache am BHKW oder der gasproduzierenden Anlage zurückführen. Emissionsverursachende Betriebszustände können sein:

- am BHKW:
 - Normale Wartungen (z. B. Ölwechsel oder vergleichbar)
 - Große Wartungen (z. B. Generalüberholung oder vergleichbar)
 - Ausfälle/Störungen (z. B. Überhitzung, Defekte an der Elektronik oder vergleichbar)
 - Stromausfälle
- an der gasproduzierenden Anlage
 - Defekte Rührwerke
 - Verengungen des Rohrquerschnittes von Biogasleitungen
 - Stromausfälle

Bild 3 zeigt, dass 21% des gemessenen Gesamtemissionsfaktors BHKW-Auslastungszuständen $\leq 75\%$ (Betriebsstörungen) zuzuordnen sind. Aus Tabelle 2 wird jedoch ersichtlich, dass diese Zustände jedoch nur an 4,2% aller Messtage (25 von 593 d) des gesamten Zeitraumes aufgetreten sind. Den höchsten Beitrag zur Gesamtmethanemission liefert der BHKW-Auslastungsbereich $95\% < P_{\text{Ausl}} \leq 105\%$ (Normalbetrieb). Der Normalbetrieb, in dem die vollständige Gasabnahme durch die primäre Gasverwertung (BHKW) gewährleistet ist, liegt allerdings auch an 48,6% aller Messtage (288 von 593 d) des gesamten Zeitraumes vor. Daher sind die auftretenden Emissionen im Normalbetrieb mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den Einfluss der Umgebungstemperatur und eine ungeeignete Fahrweise der Gasspeicher (hohe Gasfüllstände im Normalbetrieb) zurückzuführen. Bei Betriebsstörungen hingegen überwiegt die fehlende Gasabnahme als wesentlicher Einflussfaktor gegenüber dem saisonalen Einfluss.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die in Kapitel 4 dargestellten Zwischenergebnisse veranschaulichen, dass betriebsbedingte Methanemissionen aus ÜUDS eine relevante Emissionsquelle sein können. Dies hängt ganz entscheidend von der Betriebsweise der Gasspeicher, der Berücksichtigung saisonaler Bedingungen, bestimmten Betriebszuständen (meist der Gasverwertung) und der installierten Mess- und Regelungstechnik (z. B. Biogasfüllstandmessung, Regelung der primären und sekundären Gasverwertung, Fackel) ab.

Insgesamt wurden sieben Biogasanlagen mit unterschiedlichem Stand der Technik über einen ganzjährigen Zeitraum hinweg untersucht. Eine Aussage darüber ob sich betriebsbedingte Methanemissionen im Anlagenbestand als generelles Problem darstellen, lässt dies jedoch nicht zu. Hierzu sind weitere Kenntnisse zum Anlagenbestand und der häufig auftretenden Betriebsweisen, Betriebszuständen sowie zur installierten Mess- und Regelungs-

technik notwendig. Dies und die Entwicklung repräsentativer Emissionsfaktoren wird wesentlicher Bestandteil des neu beginnenden transnationalen Forschungsvorhabens „EvEmBi - Evaluation and reduction of methane emissions from different European biogas plant concepts“, gefördert durch ERA-NET Bioenergy (von deutscher Seite durch das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft vertreten durch den Projektträger Fachagentur Nachhaltige Rohstoffe e.V., FKZ: 22407917) sein.

Förderhinweis

Die Emissionsmessungen an den ÜUDS von Biogasanlagen erfolgten im Rahmen des Forschungsvorhabens „BetEmBGA – Betriebsbedingte Emissionen von Biogasanlagen“ (Laufzeit: 02/2015 – 07/2018, Projektkoordinator DBFZ, Projektpartner: KTBL, LfULG). Das Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft unter dem Förderkennzeichen 22020313 gefördert.

Fördermittelgeber:

Projektträger:

Gefördert durch:



Literaturverzeichnis

- [1] REINELT, Torsten: Messtechnische Überwachung diffuser, betriebsbedingter und/oder zeitlich variabler Methanemissionen aus Biogasanlagen. In: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (Hrsg.): *Biogas in der Landwirtschaft - Stand und Perspektiven : FNR/KTBL-Kongress vom 26. bis 27. September 2017 in Bayreuth*, 2017 (KTBL-Schrift, 512), S. 237–249
- [2] BIOGASKONTOR KÖBERLE GMBH: *Zubehör*. 2017. URL <https://www.biogaskontor.de/index.php?id=28>
- [3] LEHNER, Andreas ; EFFENBERGER, Mathias ; GRONAUER, Andreas: *Optimierung der Verfahrenstechnik landwirtschaftlicher Biogasanlagen*. Freising-Weihenstephan, 2010 (Schriftenreihe der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft 2)
- [4] REINELT, Torsten: Monitoring of operational methane emissions from pressure relief valves of agricultural biogas plants. In: LIEBETRAU, Jan; THRÄN, Daniela; PFEIFFER, Diana (Hrsg.): *III. Conference on Monitoring & Process Control of Anaerobic Digestion Plants : March 29-30, 2017 in Leipzig, Germany*, 2017 (Reader des Förderprogramms für energetische Biomassenutzung), S. 26–27
- [5] REINELT, Torsten ; LIEBETRAU, Jan ; NELLES, Michael: *Analysis of operational methane emissions from pressure relief valves from biogas storages of biogas plants*. In: *Bio-resource technology* 217 (2016), S. 257–264
- [6] STUR, Mathias ; MAUKY, Eric ; REINELT, Torsten ; FISCHER, Elmar: Vorstellung Forschungsvorhaben ManBio - Entwicklung von technischen Maßnahmen zur Verbesserung des Gasmanagements von Biogasanlagen. In: ProFair Consult+Project GmbH (Hrsg.): *Tagungsband Biogas-Innovationskongress 2017*, 2017, S. 133–140

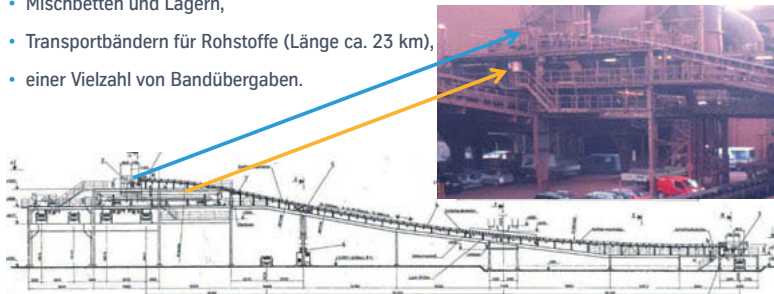
Staubminderung beim Umschlag bzw. Handling von Sinter durch Staubbindemittel

Dipl.-Ing. **Bernhard Thull**,
thyssenkrupp Steel Europe AG, Duisburg

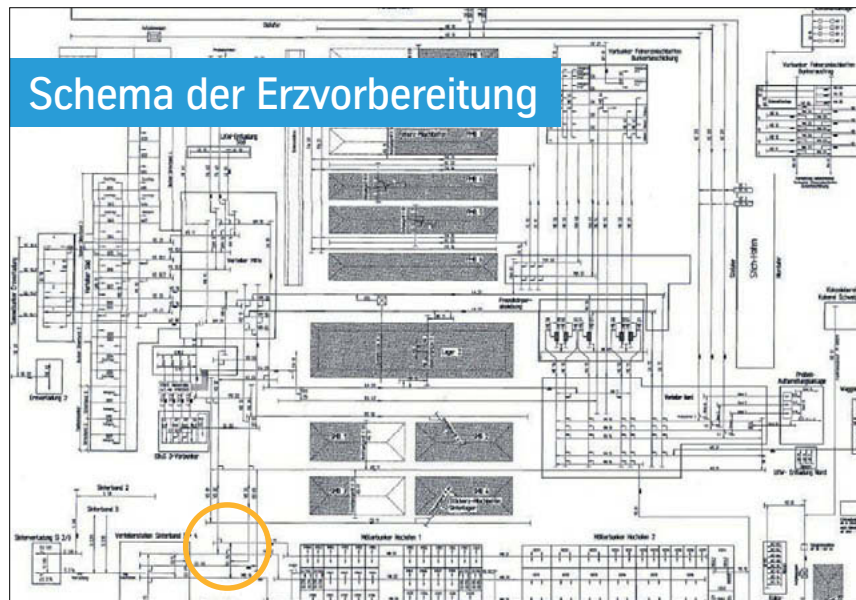
Ausgangssituation

Die Erzvorbereitung des Werkes in Duisburg-Nord besteht aus

- Mischbetten und Lägern,
- Transportbändern für Rohstoffe (Länge ca. 23 km),
- einer Vielzahl von Bandübergaben.



Bandübergaben sind relevante Quellen für diffuse Staubemissionen
Die Genehmigungs- bzw. Überwachungsbehörde fordert in der Regel eine
Entstaubungseinrichtung



Umfang der Untersuchungen

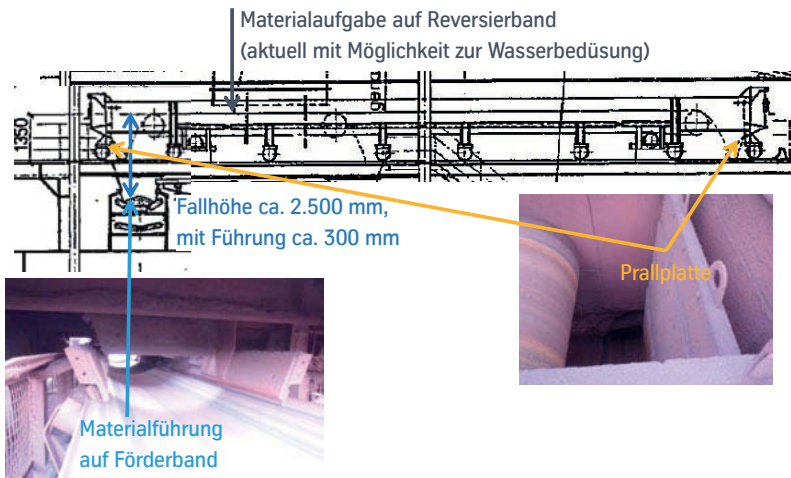


- Untersuchung von technischen Grenzen zur Nachrüstung einer Entstaubungseinrichtung
- Nachweis der Äquivalenz des Einsatzes von Staubbindemitteln im Vergleich zu einer Entstaubungseinrichtung
- Quantifizierung der Effizienz von Staubbindemitteln

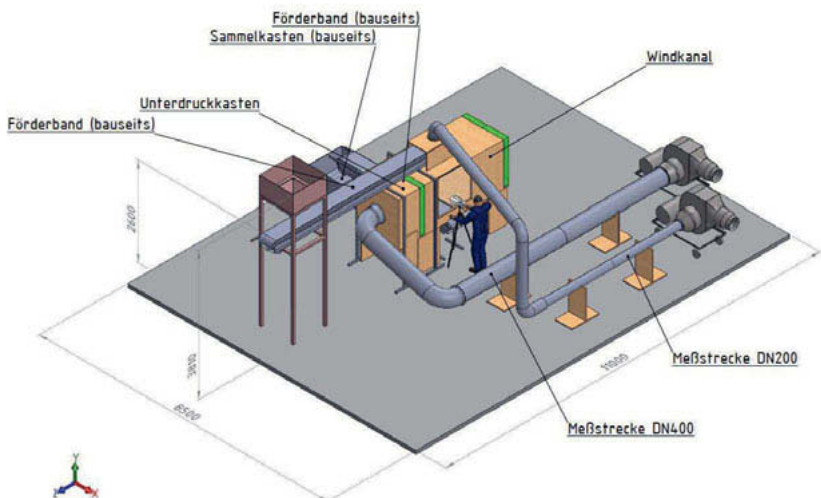
Bau einer Versuchseinrichtung analog zu einer Verteilerstelle im Maßstab ca. 1 : 2

Versuchsdurchführung mit produktionstypischem Sinter und Staubbindemittel auf Basis von Ligninsulfonaten

Aktuelle Situation – Untersuchte Verteilerstelle



Skizze der Versuchseinrichtung



Verteilerstelle – Versuchsaufbau Maßstab ca. 1:2



Verteilerstelle – Versuchsaufbau Maßstab ca. 1:2, Details



Versuch ohne Staubbindemittel



Starke diffuse Emissionen ohne Behandlung und ohne Absaugung

Versuch mit Staubbindemittel



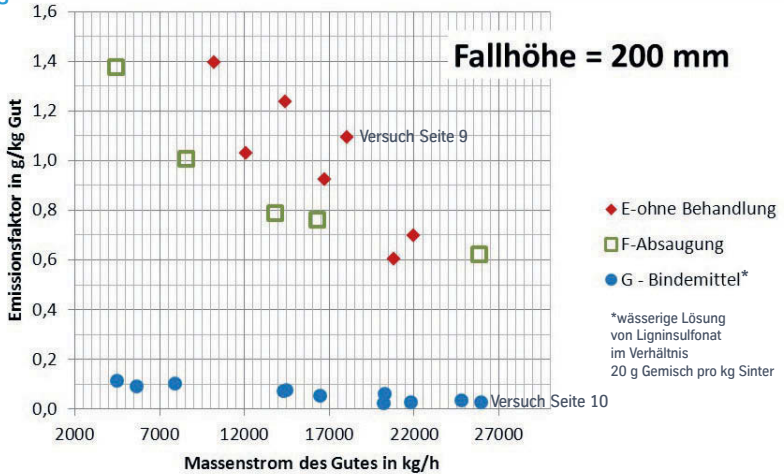
Massenstrom: 26t Gut/h
Staubfracht: 0,03 kg/t Gut

Bedüsung durch Zweistoffdüsen



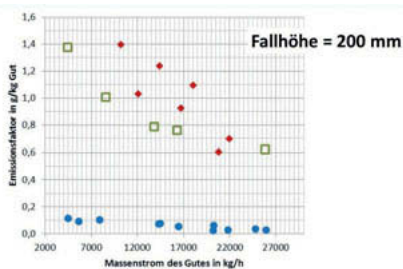
Minderung diffuser Emissionen bei Behandlung optisch erkennbar

Ergebnisse



Einsatz von Bindemittel bewirkt eine merkliche Minderung diffuser Emissionen

Zusammenfassung



- Starke Staubemissionen an Bandübergaben/Verteilerstationen ohne Emissionsminderungsmaßnahmen
- Wirksamkeit einer Entstaubungseinrichtung nicht vielversprechend (unter den gegebenen Bedingungen)
- Signifikante Minderungsraten beim Einsatz von Staubbindemitteln

Bei Versuchseinrichtung wurde Wirksamkeit des Staubbindemittels nachgewiesen

Geplant ist nun der Einsatz an der Bestandsanlage

Katalytische Heißgasfiltration

Erfahrungen bei der kombinierten Entstaubung, Entschwefelung und Entstickung von heißen Abgasen

Dipl.-Ing. Univ. **Martin Förster**,
Luft- und Thermotechnik Bayreuth GmbH, Goldkronach

Kurzfassung

Durch die geplante Neufassung der TA-Luft werden sich die Grenzwerte für NO_x in vielen Industrien verringern. Hierdurch müssen zahlreiche Anlagen erstmals mit einer Entstickung ausgerüstet, bzw. mit einer effizienteren Entstickungsanlage nachgerüstet werden.

Da sich in den zu reinigenden Abluftströmen meist nicht nur Stickoxide und Staub, sondern häufig auch Schwefel-, Fluor- und Chlorverbindungen befinden, ergeben sich aus der „3 in 1“-Lösung der CCF-Technologie interessante Synergieeffekte.

Diese Technologie vereint die Entstaubung, Entstickung und Entschwefelung in einem einzigen Verfahrensschritt.

1. Einleitung

Eine große Herausforderung bei der Reinigung von mit Schadstoffen belasteten industriellen Abgasen ist neben der Einhaltung der Reingaswerte auch eine möglichst hohe Energieeffizienz. So steht die Einhaltung niedriger Emissionsgrenzwerte von Luft-Schadstoffen wie NO_x, Staub, HF, HCl und SO_x oft im Widerspruch zur Forderung, den Ausstoß klimaschädlichen Kohlenstoffdioxids zu minimieren. Ein weiterer wichtiger Faktor bei der Auswahl des Abgasreinigungskonzeptes ist zudem die Begrenzung der Investitionskosten und der nachhaltige Einsatz natürlicher Ressourcen.

Ein Beispiel für einen Herstellungsprozess mit mehreren simultan in der Abluft enthaltenen Schadstoffen ist die Herstellung von Glas: Neben Staub und Stickoxiden sind – abhängig von den Einsatzstoffen und der Beschaffenheit des eingesetzten Brennstoffes – auch Schwefelverbindungen sowie Halogenwasserstoffe im Abgas enthalten [1]. Die emittierten Volumenströme liegen typischerweise zwischen 10.000 Nm³/h und 150.000 Nm³/h und weisen meist Temperaturen zwischen 300 – 450°C auf.

In der geplanten Novellierung der TA-Luft sind die NO_x-Grenzwerte von 800 mg/Nm³ auf 500 mg/Nm³ für die glaserzeugende Industrie verschärft worden [2]. In vielen Fällen müssen damit die bestehenden Rauchgasreinigungsanlagen angepasst bzw. erweitert werden, um auch künftig die gesetzlichen Rahmenbedingungen zu erfüllen.

2. Klassische Verfahren

Als klassische Technologien zur Entstaubung von Abgasströmen haben sich der Elektrofilter und der Gewebefilter etabliert. In Bild 1 und Bild 2 sind mögliche Verfahrenskonzepte beispielhaft skizziert.

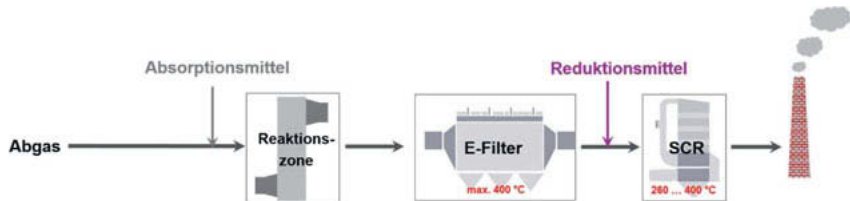


Bild 1: Klassisches Entstaubungsverfahren – Elektrofilter

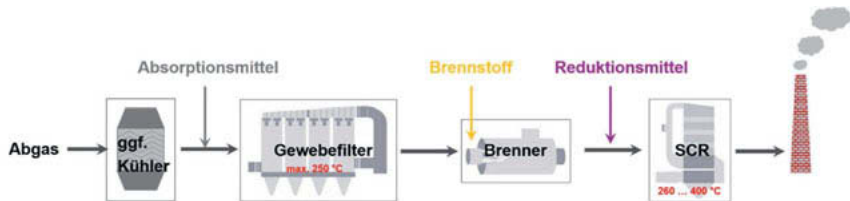


Bild 2: Klassisches Entstaubungsverfahren – Gewebefilter

Bei beiden Verfahren wird zur Abscheidung säurebildender Schadstoffe (z.B. Schwefeloxide, Halogenwasserstoffe) ein Absorptionsmittel in das Abgas eingedüst. Häufig wird hier Kalkhydrat (CaOH) verwendet. Es reagiert mit den Schadstoffen zu festen Reststoffen wie z. B. Kalziumsulfat. Beim Einsatz eines Gewebefilters findet ein Großteil der Reaktion auf der sich im Filter aufbauenden Filterhilfsschicht statt. Da beim Elektrofilter eine solche Schicht verfahrensbedingt nicht existiert, kann nur der Flugstrom für die Reaktion genutzt werden. Daher werden meist zusätzliche Reaktionstürme installiert, um die Kontaktzeit zwischen Gas und Absorptionsmittel zu erhöhen.

Während heiße Abgase dem Elektrofilter direkt zugeführt werden können, müssen sie vor ihrem Eintritt in den Gewebefilter abgekühlt werden, um die Filtermedien – häufig bestehend aus einem Polymerflies (z.B. PTFE) – nicht zu beschädigen. Dies erfordert die Installation einer Kühleinrichtung, reduziert das Wärmenutzungspotential im Reingas und bedingt eine Wiederaufheizung des Abgases vor der nachgeschalteten SCR-Anlage.

Auch der Elektrofilter birgt Nachteile, was die Möglichkeiten der nachgeschalteten Aggregate angeht. Zwar kann das Abgas auf einem hohen Temperaturniveau bleiben, jedoch ist die erzielbare Staub-Reingasbelastung mit typischerweise 5-15 mg/Nm³ höher als beim Gewebefilter. Dies führt zu einer stärkeren Verunreinigung nachgeschalteter Komponenten, wie z. B. bei Wärmeübertragern oder wabenförmigen Katalysatorelementen.

Für die Reduzierung der Stickoxidkonzentrationen ist eine weitere Reinigungsstufe erforderlich. Hierbei wird das Abgas über einen Katalysator geleitet. Ein in den Abgasstrom eingesüßtes Reduktionsmittel, wie z.B. Harnstoff- oder Ammoniakwasserlösung, reagiert mit den Stickoxiden am Katalysator zu N₂ und H₂O. Diese sogenannte selektiv katalytische Reaktion (SCR) findet bei Temperaturen zwischen 260 °C und 450 °C statt. Ist die SCR-Stufe hinter einem Gewebefilter angeordnet, so muss das Abgas wieder aufgeheizt werden.

Nach einem Elektrofilter kann zwar meist auf die Wiederaufheizung verzichtet werden, jedoch sind die Katalysatorelemente mit ihrer oft wabenförmigen Struktur dem vergleichsweise hohen Reststaubgehalt ausgesetzt. Dies erfordert besondere Maßnahmen wie z. B. die Installation von Staubbläseanordnungen und regelmäßigen Reinigungsstillständen und kann die Standzeit des Katalysators verringern.

3. Kombiniertes Verfahren

Ein neuartiges Verfahren zur kombinierten Entstaubung, Entschwefelung und Entstickung von Heißgasen ist der sogenannte katalytische Kerzenfilter CCF (Catalytic Candle Filter). Er bietet in vielerlei Hinsicht eine interessante Alternative zu den klassischen Varianten.

Bild 3 zeigt das grundsätzliche Prozessschema:

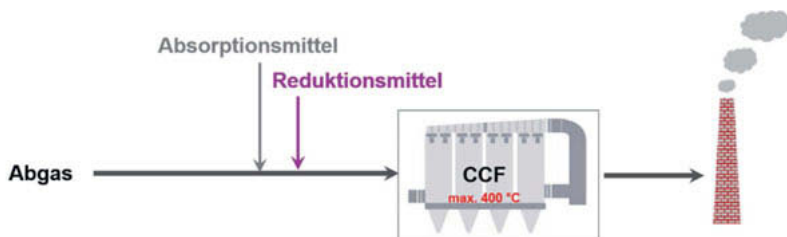


Bild 3: Kombiniertes Verfahren – Katalytische Heißgasfiltration und –entschwefelung

Kernkomponenten dieser Technologie sind keramische Filterelemente. Grundmaterial der Filterkerzen sind dicht gepackte keramische Fasern, die mit katalytisch aktiven Komponenten

dotiert sind. Dies ermöglicht die selektiv katalytische Reduktion der Stickoxide. Bild 4 zeigt links eine Filterkerze im ausgebauten Zustand und rechts die Filterkerzen beim Einbau in die Tragplatte des Filtergehäuses.



Bild 4: Filterkerzen - Kernkomponente der CCF-Technologie

Die Kerzen werden vom Rauchgas von außen nach innen durchströmt. Wie auch bei den oben beschriebenen klassischen Verfahren wird dem Rauchgasstrom sowohl ein Absorptionsmittel (z. B. Kalkhydrat) als auch ein Reduktionsmittel (z. B. Ammoniakwasser) zugegeben. Auf der Oberfläche der Filterkerzen sammelt sich das feste Absorptionsmittel und bildet eine dünne Filterhilfsschicht. Darin lagert sich der aus dem Prozess kommende Staub an (s. Bild 5 a). Hier reagieren auch die sauren Komponenten mit dem Absorptionsmittel. Beim Durchströmen der porösen Filterstruktur kommt das Rauchgas mit den katalytisch aktiven Komponenten auf dem Filter in Kontakt. Dort findet die SCR-Reaktion zur Reduktion der Stickoxide statt. In regelmäßigen Abständen werden die Filterelemente mit einem Druckluftimpuls abgereinigt, wodurch sich der angelagerte Feststoff löst und über den Filterkonus ausgetragen wird (s. Bild 5 b). Ein Teil des Filterkuchens verbleibt auf dem Filter (s. Bild 5 c). Dies verhindert ein Verstopfen der Filterkerze durch Feinstpartikel.

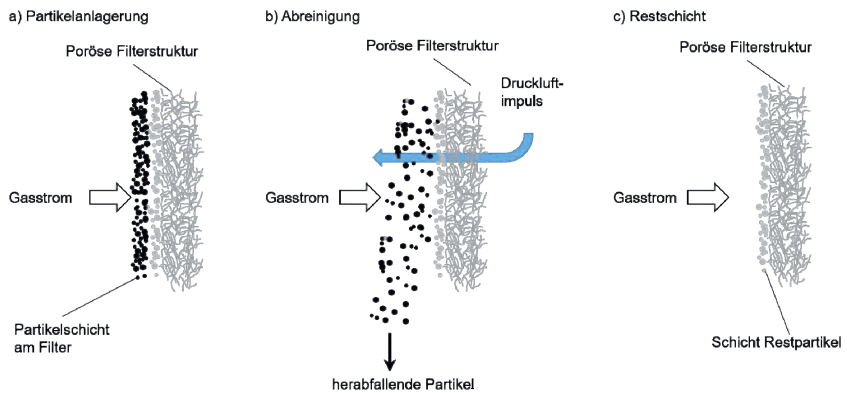


Bild 5: Partikelanlagerung an der Kerze

5. Fazit

Im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren ergeben sich beim Einsatz der CCF-Technologie Vorteile in vielerlei Hinsicht: Zum einen wird der Investitionsaufwand reduziert, da nur ein einziger Verfahrensschritt für die Einhaltung der geforderten Reingaswerte erforderlich ist und weil die vergleichsweise kompakte Anlagentechnik einen geringen Platzbedarf aufweist. Zum anderen ergeben sich Vorteile bei der Energieeffizienz: Im Gegensatz zu Verfahren, bei denen die Abgase aus Gründen der Temperaturbeständigkeit von Filterwerkstoffen abgekühlt werden müssen, werden die Abgase auf einem hohen Temperaturniveau von bis zu 450 C durch den Filter geleitet. Dieses Temperaturniveau ist für eine nachgeschaltete Wärmerückgewinnung verfügbar, um beispielsweise Thermalöl oder Warmwasser zu erhitzen oder um mittels ORC-Prozess Strom zu erzeugen.

6. Literaturangaben

- [1] Verein Deutscher Ingenieure: VDI Richtlinie 2578 – Emissionsminderung Glashütten, Beuth-Verlag, Juni 2016
- [2] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit: Entwurf zur Anpassung der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft), Berlin, 09.09.2016

CFD-Analyse der Urea Eindüsung in BHKWs

CFD-analysis of urea injection in CHP units

Dipl.-Ing. **Jochen Paal, A. Stahl** M.Sc.,
Spraying Systems Manufacturing Europe GmbH, Schorndorf

Kurzfassung

Die Eindüsung und Verdampfung einer Urea-Lösung (AdBlue) in Abgasrohre wird mit Hilfe numerischer Simulationsmethoden (CFD) untersucht. Ziel ist es Anhaltswerte bezüglich Düsenauswahl und Einbaulage speziell für den Anwendungsbereich SCR in Blockheizkraftwerken verschiedener Leistungsgröße zu ermitteln.

Abstract

Injection and evaporation of a urea solution (AdBlue) into flue gas pipes is modelled by computational-fluid-dynamics (CFD). Results shall provide guidance in nozzle selection and installation for CHP units of various engine-power classes using SCR technology.

1. Problemstellung und Zielsetzung

Bei der Feuerung in Blockheizkraftwerken (BHKW) entstehen unvermeidlich Stickoxide (NO_x). Die Abgasgrenzwerte für NO_x werden mit der nächsten Revision der TA Luft weiter angepasst werden [1]. Inzwischen sind diese Grenzwerte mit Primärmaßnahmen kaum noch zu erreichen und vielfach werden zur Entstickung (DeNO_x) Sekundärmaßnahmen wie die Selektive (nicht) katalytische Reduktion (S[N]CR) eingesetzt [2]. Dabei werden Ammoniak (NH_3) oder Urea in den Abgasstrom eingedüst. Dies reagiert mit NO_x zu Stickstoff, Wasser und, im Falle von Urea, CO_2 . Für die Entstickung sind luftzerstäubende Zweistoffdüsen notwendig, die in der Lage sind ein besonders feines Tropfenspektrum zu erreichen, das zur chemischen Reaktion von NO_x und NH_3 benötigt wird. Eine besondere Herausforderung stellen dabei die räumlich begrenzten Verhältnisse bei SCR in BHKWs dar (Tabelle 1).

Der Urea-Verdampfungsprozess in Abgasrohren mit nachgeschaltetem SCR-Katalysator soll mit Hilfe von numerischen Strömungssimulationen (CFD) untersucht werden. Dabei wird unter Einbeziehung von Geometrie und Massenströmen die Sprayausbreitung sowie Wärme- und

Stofftransfer modelliert. Des Weiteren wird die NH_3 -Verteilung im Abgasrohr unter Verwendung der häufig eingesetzten Düsen des Typs SU26 und SU11 analysiert [3]. Letztendlich sollen Anhaltswerte bezüglich Düsenwahl und Einbaulage gefunden werden. Simulationen wie diese ermöglichen es dem Anlagenbetreiber den Einfluss verschiedener Parameter auf seinen Prozess ohne aufwendige Laborexperimente zu bestimmen.

2. Vorgehensweise

Die CFD-Analyse soll am Beispiel von drei BHKWs verschiedener Leistungsklassen durchgeführt werden. Die dazu notwendigen typischen Leistungsdaten wurden von *Emission Partner*¹ zur Verfügung gestellt (Tabelle 1).

Um möglichst realitätsnahe Ergebnisse zu erhalten, wird die Tropfengrößenverteilung abhängig von den gegebenen Urea-Eindüsmengen in Laborversuchen gemessen. Dies geschieht auf Basis von Luftzerstäubung von reinem Wasser bei einem Luftdruck von 6,0 bar (SU26) bzw. 1,5 bar (SU11). Als Gleichungslöser kommt die kommerzielle Software ANSYS FLUENT V18.1 zum Einsatz unter Einbeziehung des implementierten Urea-Verdampfungsmodells [5].

Tabelle 1: Betriebsparameter BHKW SCR Anlagen [4]

Leistungs- klasse [kW]	An- schluss- flansch	Abgasstrom [Nm ³ /h]	Mittlere Abgas- geschw. [m/s]	Abgastemp. [°C]	Harnstoff [l/h] ²
650	DN 250	2.500	37,7	450	1,6
1200	DN 400	4.400	30,0	485	6,5
6000	DN 800	24.500	35,8	400	15,4

3. Simulationsergebnisse

Die Abbildungen (Bild 1-3) zeigen jeweils Partikeltrajektorien der eingedüsten Urea-Lösung und die sich während der Thermolyse bzw. Hydrolyse ausbildende Verteilung von NH_3 innerhalb des Abgasrohrs abhängig von der Motorleistungsklasse und des Zweistoffdüsentyps. Bei den Motorleistungsklassen 1200 und 6000 wird der Düsentyp SU26 eingesetzt, welcher einen nominalen Sprühwinkel von ca. 70° aufweist. Anhand der Trajektorien lässt sich erkennen, dass die eingedüste Harnstofflösung innerhalb des Simulationsgebietes vollständig verdampft. Die Spray-Partikel können sich augenscheinlich zwar über das gesamte Abgasrohr ausbreiten,

¹ Emission Partner GmbH & Co. KG, Saterland-Ramsloh

² für ein ΔNO_x von 400 mg/Nm³

jedoch verteilen sich kleine und mittlere Spray-Partikel, welche den größten Teil des eingedüsten Massenstroms darstellen, aufgrund des kinematischen Impulses der Abgasströmung hauptsächlich um die Abgasrohrachse. Folglich ist die Konzentration des freigesetzten NH_3 im Kanalzentrum ebenfalls um einige Größenordnungen gegenüber den Randbereichen erhöht. Ähnliche Ergebnisse sind bei der Motorleistungsklasse 650 zu beobachten, bei welcher der Düsentyp SU11 mit einem Sprühwinkel von ca. 10° eingesetzt wird.

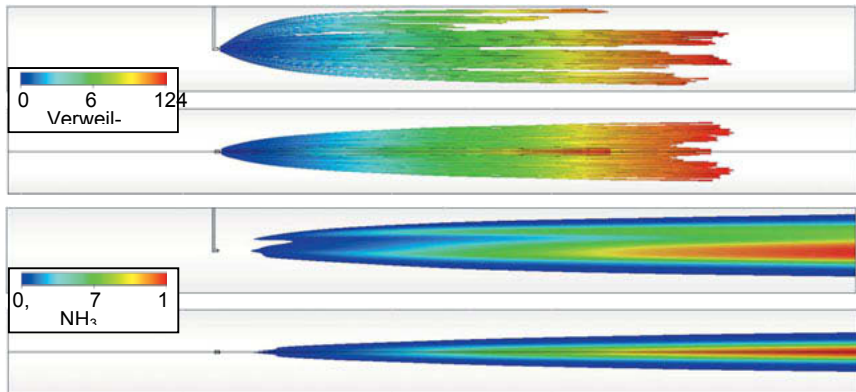


Bild 1: Spraypartikel-Trajektorien (oben) und NH_3 -Verteilung im Abgasrohr (unten), DN 800

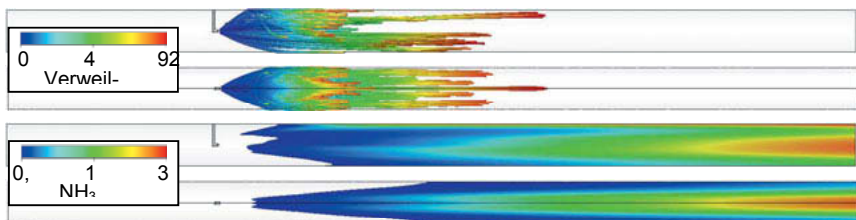


Bild 2: Spraypartikel-Trajektorien (oben) und NH_3 -Verteilung im Abgasrohr (unten), DN 400

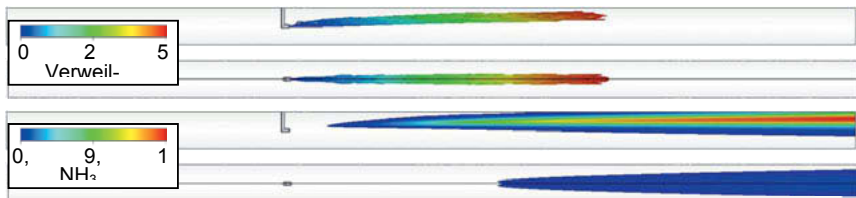


Bild 3: Spraypartikel-Trajektorien (oben) und NH_3 -Verteilung im Abgasrohr (unten), DN 250

4. Beurteilung

Die Simulationsergebnisse zeigen, dass die Anforderung einer vollständigen Verdampfung der eingebrachten Urea-Lösung in räumlich begrenzten Rohrsystemen mit Hilfe der heutigen Düsenteknik realisierbar ist. Allerdings erfüllt keine der untersuchten Konfigurationen die Forderung einer hinreichenden Gleichverteilung von NH_3 über den Abgasrohrquerschnitt. Gründe hierfür sind einerseits der Einfluss der hohen Gasgeschwindigkeit innerhalb des Abgasrohrs, was zu einer Einschnürung des Sprays und folglich einer unzureichenden radialen Eindringtiefe führt, und andererseits das Fehlen von durchmischungsfördernden Einbauten wie beispielsweise statische Mischer, Turbulenzgitter etc. Weiterhin wird am Strömungseintritt der Simulationsmodelle ein ungestörtes, turbulentes Geschwindigkeitsprofil vorgegeben, jedoch sind reale Abgasrohrleitungssysteme mit beispielsweise Rohrbögen versehen, welche einen erheblichen Einfluss auf das Geschwindigkeitsprofil im Bereich der Eindüsenposition und auf die Durchmischung stromabwärts haben können. Auch kann die Installation der Lanze sowie die Eindüsenrichtung stark variieren. Schlussfolgernd lässt sich ableiten, dass die Düse nicht isoliert betrachtet werden kann, sondern die jeweiligen geometrischen und strömungstechnischen Gegebenheiten detailgenau einbezogen werden müssen um zukünftige Abgasgrenzwerte möglichst effizient einhalten zu können. Als Anhaltswert hinsichtlich NH_3 -Abdeckung des Abgasrohrquerschnitts erscheint beispielsweise die Kombination aus SU26 und DN 400 vielversprechend.

5. Literaturangaben

- [1] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, Entwurf zur Anpassung der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionsschutzgesetz, 2016.
- [2] B. van de Beld, J. Vos, A. Kronberg, M. Glouchenkov, M. Sprenkeler, D. Chiaramonti, A. M. Rizzo, A. Bridgwater, V. Kirillov, L. Lezhnev, B. Papkin, E. Wyld, A. Alcalá und S. Silin, „Using biomass-based fuels including pyrolysis liquids for power and CHP production,“ *18th European Biomass Conference & Exhibition*, 2010.
- [3] Spraying Systems Deutschland GmbH, Düsen und Zubehör für die Industrie, Katalog 70-M, Hamburg, 2011.
- [4] Emission Partner GmbH & Co. KG, „EMISSION BLUE,“ 28.02.2018. [Online]. Available: <http://www.emission-blue.de/>.
- [5] ANSYS FLUENT, Theory Guide Release 15.0, 2013

Kaltplasmatechnologie zur Reduzierung der Geruchs- und der TOC Konzentration

Ein Fallbeispiel aus der Reifenindustrie

Lars Hülsmann, Riedel Filtertechnik GmbH, Leopoldshöhe

Kurzfassung

Venturi-Kaltplasma ist eine innovative Technologie zur Behandlung industrieller Abluft. Diese Technologie kann sowohl die Geruchs-, als auch die TOC-Konzentration in der Abluft signifikant reduzieren und stellt eine effektive und umweltfreundliche alternative Methode zur thermischen Nachverbrennung, chemischen Wäschern oder der Biofiltration dar. Innerhalb spezieller Plasmareaktoren werden hochreaktive Sauerstoff- und Stickstoffradikale gebildet, welche in den Abgasstrom injiziert werden und eine Oxidation der Geruchsmoleküle in Millisekunden ermöglichen.

Anfang 2017 hat die Firma Riedel Filtertechnik GmbH einen Pilot-Versuch mit einem weltweit führenden Reifenhersteller zum Einsatz der Venturi-Plasma Technologie zur Abluftreinigung an der Vulkanisierung und dem Mischsaal durchgeführt. Es wurden jeweils fünf verschiedene Betriebszustände der Kaltplasmaanlage getestet, wobei jeweils drei unbehandelte und drei behandelte Proben von einem, nach DIN-EN-13725:2000-11 zugelassenen Labor entnommen und olfaktometrisch untersucht wurden.

Die Ergebnisse des Tests in der Vulkanisierung zeigen, dass die Geruchskonzentration um bis zu 83% (von 200 GE/m³ Rohgas auf 33 GE/m³ im Reingas) und die TOC-Konzentration um bis zu 50% (von 6,6 mg/m³ Rohgas auf 3,3 mg/m³ im Reingas) reduziert werden konnte.

Die Ergebnisse des Einsatzes der Technologie am Mischsaal zeigen, dass die Geruchskonzentration um bis zu 94% (von 1.260 GE/m³ im Rohgas auf 72 GE/m³ im Reingas) und die TOC-Konzentration um bis zu 46% (von 43,8 mg/m³ im Rohgas auf 23,7 mg/m³ im Reingas) reduziert werden konnte.

Der durchgeführte Pilot-Versuch bestätigt, dass sowohl die Geruchs-, als auch die TOC-Konzentration in der Reifenindustrie mithilfe der Venturi-Kaltplasmatechnologie der Firma Riedel Filtertechnik signifikant reduziert werden können. Es soll nun ein Gesamtsystem zur Behandlung des gesamten Volumenstroms von insgesamt 200.000 m³/h getestet und an verschiedenen Standorten installiert werden.

Abstract

Venturi-Cold-Plasma is an innovative technology for industrial odour and TOC abatement. In comparison to alternative technologies as thermal incineration, scrubbers or bio filters, the Venturi-Cold-Plasma technology of Riedel Filtertechnik oxidizes odour molecules without the need of water/chemicals and also without producing waste. Within special designed plasma reactor cylinders highly reactive oxygen and nitrogen species are created, which are then injected into the exhaust air stream for fast oxidation within milliseconds.

At the beginning of 2017 Riedel Filtertechnik conducted a pilot-test in collaboration with an international tire manufacturer for testing the applicability of the Venturi-Cold-Plasma technology at the vulcanization and rubber mixing facilities. At each sampling point five different plasma settings were tested. For each setting three untreated and three treated samples were taken and analyzed by an independent and external laboratory according to DIN-EN-13725:2000-11.

Test results at the vulcanization facility show an odour reduction of up to 83% (from 200 OU/m³ to 22 OU/m³) and a TOC-reduction of up to 50% (from 6.6 mg/m³ to 3.3 mg/m³).

At the rubber mixing facility a 94% odour (from 1.260 OU/m³ to 72 OU/m³) and a 46% TOC (from 43,8 mg/m³ to 23,7 mg/m³) reduction was achieved with the Venturi-Cold-Plasma technology.

Based on the results of the pilot-test, the overall applicability of Riedel's Venturi-Cold-Plasma technology for odour and TOC abatement at the tire manufacturing industry can be confirmed. At the rubber mixing facility a full scale unit will be installed for treating the total airflow of 200.000 m³/h. This system will be delivered in a special designed and weatherproof container for easy relocation to other factories of the tire manufacturer.

1. Grundlagen und experimenteller Aufbau

Die Venturi-Kaltplasmatechnologie der Firma Riedel Filtertechnik beruht auf dem Prinzip der dielektrischen Barriereentladung, bei der innerhalb spezieller Plasmazylinder ein homogenes Kaltplasmafeld erzeugt wird. Durch die Injektion von Außenluft und eine Bombardierung mit Elektronen im Plasmafeld werden hochreaktive Sauerstoff- und Stickstoffradikale gebildet, welche anschließend in den Abluftstrom injiziert werden und die Geruchsmoleküle vollständig oxidieren. Die patentierte Geometrie der Plasmaentladung (siehe Bild 1) erzeugt einen Venturi-Effekt zwischen den Elektroden, wodurch die Radikalproduktion verbessert, das System vor Verschmutzungen geschützt und eine höhere Effizienz erreicht wird.

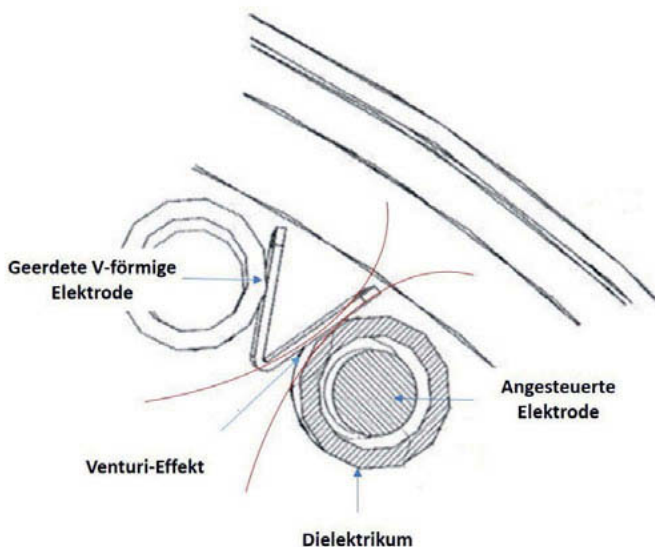


Bild 1: Venturi-Effekt und Narrow Gap Discharge durch die patentierte Geometrie der Plasmazylinder

Auch wenn das System bereits erfolgreich in verschiedenen Industrien zur Geruchsreduzierung angewendet wird, muss der Einsatz in anderen Industrien zunächst durch einen Pilot-Versuch bestätigt werden. Die Abluft besteht häufig aus einem Cocktail hunderter verschiedener Stoffe, wobei die genaue Zusammensetzung und die Oxidierbarkeit in der Regel unbekannt sind. Sollte eine reine Kaltplasmabehandlung nicht ausreichen, können ebenfalls Verfahrenskombinationen aus bspw. Kaltplasma und einem Adsorbens/einem Wäscher eingesetzt werden.

Gemeinsam mit einem international führenden Reifenhersteller sollte die Anwendbarkeit dieser Technologie an der Vulkanisierung und dem Mischsaal getestet werden. Die Abluft beider Quellen weist hierbei einen typischen Reifengeruch auf und wird aktuell ohne den Einsatz einer Geruchsreduzierungstechnologie über Dach in die Umgebung abgegeben. Folgende Prozessbedingungen waren vor dem Pilotversuch bekannt.

Tabelle 1: Prozessparameter ausgewählter Emissionsquellen

	Vulkanisierung	Mischsaal
Volumenstrom	220.000 m³/h	200.000 m³/h
Geruchskonzentration	260 GE/m³	1.260 GE/m³
TOC-Konzentration	6.6 mg/m³	43.8 mg/m³
Temperatur	40 °C	20 °C
Rel. Feuchte	80%	70 %
Reststaubgehalt	< 10 mg/m³	< 10 mg/m³

Für die Prüfung der Wirksamkeit der TOC- und Geruchsreduzierung mittels Kaltplasma wurde folgender experimenteller Aufbau definiert:

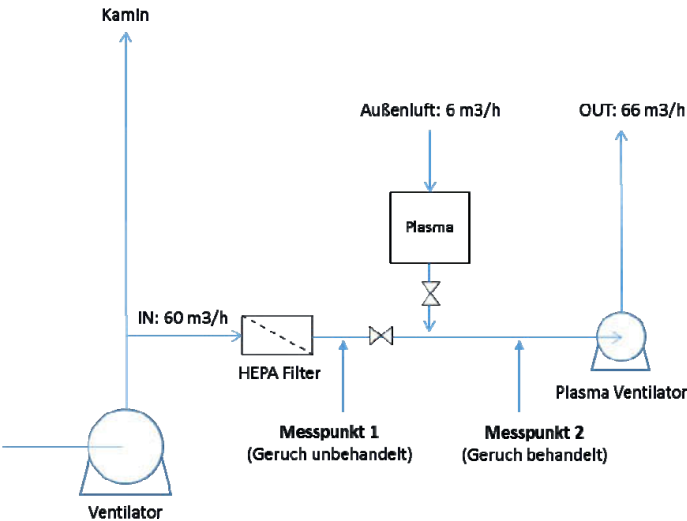


Bild 2: Versuchsaufbau Venturi-Kaltplasmatechnologie

Wie aus Bild zwei zu erkennen ist, wird ein Abluftstrom von ca. 60 m³/h aus der Prozessluft entnommen und zunächst über einen HEPA Filter der Stufe H13 geführt. Anschließend wird die Abluft mittels Kaltplasma behandelt, wofür ca. 6 m³/h Außenluft durch den Plasmareaktor geleitet und schließlich in den Abluftstrom injiziert werden. Durch die Erzeugung hochreaktiver Sauerstoff- und Stickstoffradikale aus der Außenluft werden die Geruchsmoleküle innerhalb von Millisekunden oxidiert. Die behandelte Prozessluft wird über einen Ventilator geführt und nach außen abgeleitet. Die unbehandelten Proben wurden hinter dem HEPA-Filter und die behandelten Proben unmittelbar hinter der Plasmaanlage von einem nach DIN-EN-13725:2000-11 zugelassenen Labor entnommen und unmittelbar vor Ort analysiert.

2. Testdurchführung

Die offizielle Probeentnahme wurde im ersten Quartal 2017 durchgeführt, wobei die Kaltplasmaanlage mit den unten stehenden Einstellungen betrieben wurde. Bei jeder neuen Einstellung wurde die Ozonkonzentration mittels dem Handmessgerät GV-100 der Firma Gastec bestimmt, bevor drei unbehandelte und drei behandelte Proben über einen Zeitraum von jeweils 30 Minuten durch das zertifizierte Labor entnommen wurden. Die Einstellungen vier und fünf beinhalten jeweils eine zusätzliche Befeuchtung des Volumenstroms durch die Plasmareaktoren. Durch die Anhebung der relativen Feuchte der Injektionsluft wird die Radikalproduktion, bei gleichzeitiger Reduzierung der Ozonkonzentration verbessert.

Tabelle 2: Testeinstellungen des Venturi-Kaltplasma systems

Parameter Vulkanisierung				Parameter Mischsaal			
Test	O3-Soll [ppm]	O3-Ist [ppm]	Power [Watt]	Test	O3-Soll [ppm]	O3-Ist [ppm]	Power [Watt]
1	0,5	0,5	39	1	3	3	70
2	1	1	41	2	6	6	78
3	1,5	1,5	44	3	9	9	130
4	1 + hum	0,4	39	4	3 + hum	2,5	61
5	2 + Hum	0,9	43	5	9 + Hum	6	130

3. Ergebnisse und Fazit

Die Ergebnisse der Tests an beiden Emissionsquellen zeigen eine deutliche Reduzierung der Geruchskonzentration und der TOC-Konzentration nach dem Einsatz der Venturi-Kaltplasmatechnologie. Die Geruchskonzentration des Rohgases an der Vulkanisierung variiert hierbei zwischen 160 GE/m^3 und 260 GE/m^3 und an dem Mischsaal zwischen 570 GE/m^3 und 1.260 GE/m^3 . Die TOC-Konzentration im Rohgas fluktuiert zwischen $6,6 \text{ mg/m}^3$ und $7,4 \text{ mg/m}^3$ an der Vulkanisierung und zwischen $23,3 \text{ mg/m}^3$ und $44,3 \text{ mg/m}^3$ am Mischsaal.

Die Geruchsemission nach der Venturi-Kaltplasmabehandlung liegt zwischen 22 GE/m^3 und 90 GE/m^3 an der Vulkanisierung und zwischen 72 GE/m^3 und 520 GE/m^3 . An der Vulkanisierung konnte weiterhin die TOC-Konzentration auf $3,3 \text{ mg/m}^3$ und an dem Mischsaal auf $23,7 \text{ mg/m}^3$ reduziert werden.

Die höchste Geruchsreduzierung von 83% in der Vulkanisierung und 94% am Mischsaal wurde bei zusätzlicher Befeuchtung der Außenluft und einer zuvor eingestellten Ozonkonzentration von 1 ppm bzw. 2 ppm erreicht. Auch die höchste Reduzierung der TOC Konzentration wurde bei diesen Einstellungen erreicht. Diese beträgt 50% in der Vulkanisierung und 46% am Mischsaal. Durch Befeuchtung der Injektionsluft, der speziellen Geometrie der Plasmareaktoren und dem dadurch erzeugten Venturi-Effekt wird die Radikalproduktion optimiert und die benötigte Energie für die Behandlung reduziert. An der Vulkanisierung erzielte ein Energieeintrag von $0,4 \text{ kW/1000 m}^3$ die besten Ergebnisse und am Mischsaal lag das Optimum bei $0,6 \text{ kW/1000 m}^3$. Beide Werte liegen deutlich unter dem, in der VDI 2441 aufgeführten Energieeinsatz von $0,75 \text{ kW/1000 m}^3$.

Die Ergebnisse des Tests bestätigen die Wirksamkeit der Venturi-Kaltplasmatechnologie zur Reduzierung der TOC- und Geruchsemissionen in der Reifenindustrie. Durch das innovative Design der Plasmazyylinder benötigt das System von Riedel Filtertechnik deutlich weniger Energie pro 1000 m^3 als in der VDI-2441 aufgeführt ist.

Sensormodul zur mobilen Überwachung von Klärschlammemissionen – Ermittlung von potenziellen Emissionen aus Klärschlämmen bei der Lagerung und Trocknung

M.Sc. **Elena Ricken**, Dr.-Ing. **Daniel Dobslaw**,
ISWA, Universität Stuttgart;
Dipl.-Ing. **Oliver Ortlinghaus**, LIUTECH Ing.-GmbH, Münster

Kurzfassung

Ziel dieses vom BMWi - Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand (ZIM) geförderten Forschungsprojektes ist die Entwicklung eines Sensormoduls zur mobilen Emissionsüberwachung von Klärschlämmen während der Lagerung bzw. des Transportvorgangs zwischen Kläranlage und Klärschlamm-trocknung, um einen semiquantitativen Fingerprint emissionsrelevanter, flüchtiger Komponenten zu erhalten und dadurch eine Adaptation der Betriebsparameter der bestehenden Abluftreinigungsanlage zum Zweck einer schlamm-spezifischen Optimierung der Reinigungseffizienz zu ermöglichen. Im Falle der Neuinstallation einer Abluftreinigungsanlage können Daten zur Verfahrensauswahl und Auslegung gewonnen werden.

1. Ausgangssituation

In der EU 27 liegen die Jahresproduktionsmengen an kommunalen Schlämmen bei 11.5 Mio. t TS sowie an Gülle bei ca. 1400 Mio. t TS. Deren Weiterbehandlung ist derzeit auf EU Ebene eine Thematik mit hoher Relevanz, da sich derzeit das hierfür relevante BREF (Reference Document on Best Available Techniques for Intensive Rearing of Poultry and Pigs) in der Revision befindet und EU-Richtlinien wie die Water Framework Directive (2000/60/EC) sowie die Nitrates Directive (91/676/EEC) strenge Vorgaben bzgl. potentieller Emissionen in die Wasserkörper machen. Ziel ist die Wasserqualität in allen Mitgliedstaaten auf ein einheitlich gutes Niveau zu bringen. Folge des restriktiven Einsatzes von Klärschlämmen in der Landwirtschaft bzw. auslaufender Verfüllungsmöglichkeiten in Deponien ist eine zunehmende Bedeutung an thermischen Klärschlammbehandlungsverfahren, die aufgrund unterschiedlicher Techniken, Trocknungstemperaturen und nicht reproduzierbarer Schlammzusammensetzung in der Vortrocknung zu hochkomplexen und schwer behandelbaren Abluftsituationen führen.

Im Allgemeinen ist aufgrund der zunehmenden Dampfdrücke der VOCs mit zunehmender Temperatur auch von zunehmenden Emissionen an Schadstoffen auszugehen. Studien von Bouchy et al. (2009)^[1], Capelli et al. (2009)^[2] und Gostelow et al. (2001)^[3] zeigten, dass 7,3 – 17 % der geruchsintensiven Komponenten des Klärschlammes während der Trocknung emittiert werden. Erstere differenzierten zusätzlich bzgl. schwefelhaltiger und stickstoffhaltiger Komponenten sowie normaler VOCs. Die Autoren zeigten, dass $11,3 \pm 16,2$ Gew% des in der Trockensubstanz enthaltenen Schwefels, $40,5 \pm 25,0$ Gew% des in der Trockensubstanz enthaltenen Stickstoffs sowie $37,0 \pm 32,6$ Gew% des in der Trockensubstanz enthaltenen Kohlenstoffs während des Trocknungsprozesses als geruchsintensive Komponenten emittiert werden. Der Gesamtgehalt an Stickstoff bzw. an Schwefel an der Gesamttrockensubstanz betrug 2 – 9 Gew% bzw. 0,5 – 4,5 Gew%. Allgemein ist festzuhalten, dass bereits während des Klärprozesses auftretende signifikante Gerüche auch während der Trocknung besagten Schlammes wieder emittiert werden (Deng et al., 2009)^[4]. Die auftretenden Konzentrationen an VOCs, anorganischen Komponenten sowie Geruchskomponenten variieren somit stark nach relevanten Schlamm- sowie Trocknungsparametern und erschweren somit die Planung und den Betrieb einer Abluftreinigungsanlage zur gesicherten Einhaltung der Emissionsgrenzwerte erheblich.

Ziel dieses Forschungsprojektes ist es daher die potenziellen Emissionen der zu trocknenden Klärschlämme zu ermitteln und somit die Abluftreinigungsanlage selbiger optimal zu planen und betreiben zu können.

2. Ermittlung eines Emissionsfingerprints einer Klärschlammprobe

Auf Basis eines breit angelegten Klärschlammscreenings (sog. **Emissions-Fingerprints des Klärschlammes**) werden relevante Leitkomponenten / -gruppen identifiziert. Hierzu werden Aliquote der Klärschlammproben bei einer Temperatur von 20 °C, 35 °C, 50 °C, 75 °C und 100 °C getrocknet und die entstehende Gasphase einem Gaschromatographen mit Massenspektrometer (GC-MS) zugeführt (vgl. Abbildung 1).

Aus dem breiten Emissionsspektrum an Einzelverbindungen werden anschließend zehn Hauptkomponenten abgeleitet, die das Hauptemissionsspektrum der Klärschlammprobe repräsentieren (vgl. Abbildung 2).

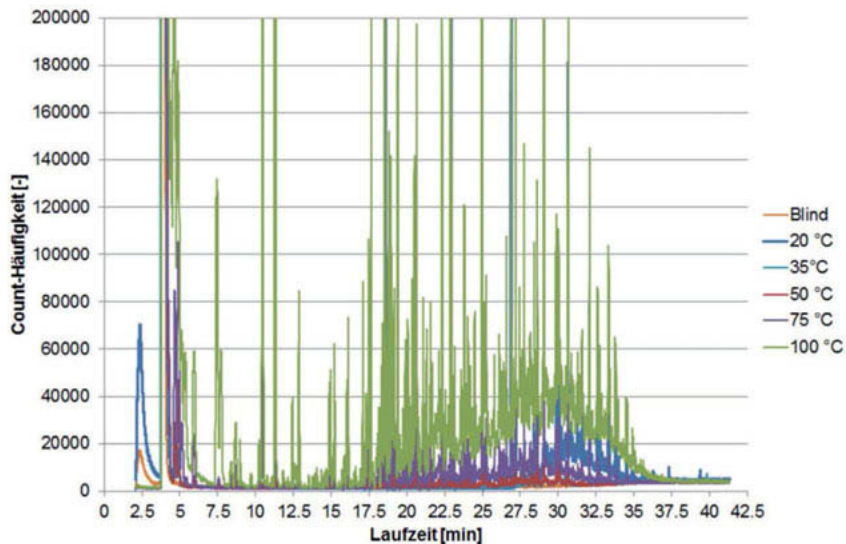


Bild 1: Exemplarische Auswertung der GC-MS - Daten eines bei fünf Temperaturen durchgeführten Emissionsfingerprints an einer Klärschlammprobe.

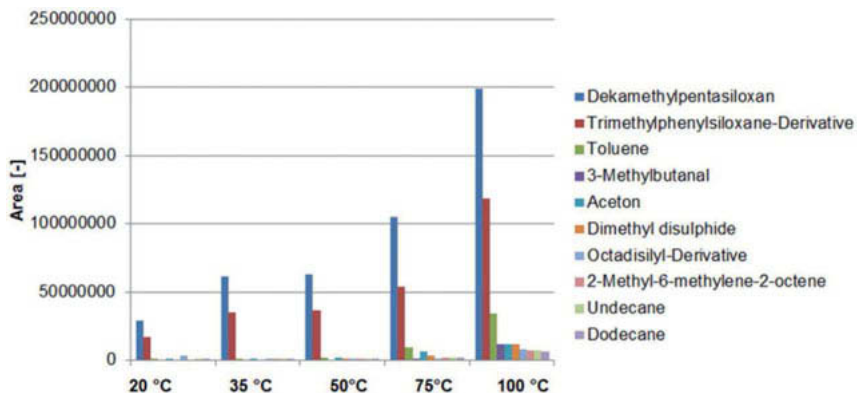


Bild 2: Exemplarische Auswertung der identifizierten Leitkomponenten des Klärschlammfingerprints in Abhängigkeit der Trocknungstemperatur

Auf Basis des breiten Screening an Klärschlammern verschiedener Kläranlagen konnte eine Referenzdatenbank an potentiell emittierenden Komponenten erstellt werden, wodurch die verschiedenen Klärschlammern aufgrund ihrer Emissionscharakteristika und ihrem originären Emissionspotential klassifiziert werden konnten. Als Ergebnis konnten Ammoniak (NH_3), Schwefelwasserstoff (H_2S), Methan (CH_4), Toluol, organische Amine, Methylbutanale, Butanon sowie Organoschwefelverbindungen (Dimethyldisulfid, Thiole) als Leitkomponenten / -gruppen identifiziert werden.

3. Ermittlung der spezifischen Emissionen aus Klärschlammern

Auf der Grundlage der vorgefundenen Leitkomponenten sowie der Schlammparameter pH-Wert und Temperatur wird derzeit ein Messsystem entwickelt, welches die Parameter des Klärschlammes erfasst, sobald er aus dem Faulturm abgelassen wird. Dieses System soll bis zur Trocknung im Klärschlamm verbleiben und kann dann Aufschluss über die spezifischen potentiellen Emissionen der jeweiligen Klärschlammcharge geben. Die Daten können in einem weiteren Schritt entsprechend an die Abluftreinigungsanlage weitergeleitet werden, welche dann entsprechend parametrisiert werden kann.

Die Hauptherausforderung besteht zunächst darin ein Gassystem zu entwickeln, welches die entsprechenden Parameter - auch in einer entsprechenden Umgebung - messen und aufzeichnen kann. Hierzu wurden bzw. werden geeignete chemisch-oxidative, optische und nass-chemische Verfahren zur Erfassung dieses Emissionsspektrums erprobt. Als Resultat der Untersuchungen wurden die in nachfolgender Tabelle aufgeführten Gaskomponenten in entsprechenden Konzentrationen für die Messungen festgelegt:

Tabelle 1: Übersicht der zu messenden Gase

Gruppe 1	Gruppe 2
Methan	Dimethyldisulfid
Ammoniak	Toluol
Schwefelwasserstoff	2 bzw. 3-Methylbutanal
Lachgas	Butanon

Die Gruppe 1 kann mittels chemisch oxidativen Sensortechnik relativ einfach aufgenommen werden, während die zweite Gruppe eine deutlich komplexere Nachweisanalytik erfordert. Hier wird zurzeit an einer einfachen optischen Lösung für diese Aufgabenstellung gearbeitet. Der Prototyp wird voraussichtlich im Sommer 2018 fertig gestellt und in die Praxisphase überführt werden.

4. Literaturreferenzen

- [1] Bouchy, L.; Senante, E.; Dauthuille, P.; Aupetitgendre, M.; Harry, J.P.; Venot, S.; Rougé, P. Odour creation potential of sludge during composting and drying. *Water Pract Tech* 4 (2009) 61-70
- [2] Capelli, L.; Sironi, S.; Del Rosso, R.; Céntola, P. Predicting odour emissions from wastewater treatment plants by means of odour emission factors. *Wat Res* 43 (2009) 1977-1985
- [3] Gostelow, P.; Parsons, S.A.; Lovell, M. Integrated odour modelling for sewage treatment works. *Wat Sci Technol* 50 (2004) 169-176
- [4] Deng, W.Y.; Yan, J.H.; Li, X.D.; Wang, F.; Zhu, X.W.; Lu, S.Y.; Cen, K.F. Emissions characteristics of volatile compounds during sludges drying process. *J Hazard Mat* 162 (2009) 186-192

Rechtssichere Bestimmung von niedrigen Quecksilberkonzentrationen in Rauchgasen

Aktueller Stand der Messtechnik

Dipl.-Ing **Thorsten Noll**, TÜV Rheinland Energy GmbH, Köln

Kurzfassung

Durch das überarbeitete BVT-Merkblatt „Großfeuerungsanlagen“ und die Umsetzung in nationales Recht sind zukünftig strengere Emissionsgrenzwerte insbesondere für Quecksilber zu erwarten.

Zur Überwachung der Emissionen von Quecksilber kommen üblicherweise eignungsgeprüfte und nach der DIN EN 15267 Richtlinienreihe zertifizierte kontinuierliche Emissionsmeseinrichtungen zum Einsatz. Durch eine Verschärfung der Grenzwerte werden Hersteller von automatischen Emissionsmeseinrichtungen aufgefordert neue Messtechnik und neue Messverfahren zu entwickeln, die den geänderten Anforderungen entsprechen.

Die Qualitätssicherung der ermittelten Messdaten erfolgt durch eine in festgelegten Intervallen (üblicherweise im 3-jahres Zyklus) durchzuführende Kalibrierung (QAL2), eine jährlich durchzuführende Funktionsprüfung (AST), sowie die regelmäßige Überwachung der Qualität der Messergebnisse während des laufenden Betriebes der Anlage mittels regelmäßiger Überprüfung von Null- und Referenzpunktdrift (QAL3). Im Rahmen der Funktionsprüfung und Kalibrierung sind Vergleichsmessungen mit einem Standardreferenzmessverfahren durchzuführen. Die eingesetzten Messverfahren müssen die vorgegebenen Anforderungen an die Nachweisgrenze ($< 10\%$ der zu überwachenden Emissionsbegrenzung für den Tagesmittelwert) erfüllen. Um die Anforderungen im Hinblick auf die verschärften Grenzwerte einzuhalten, wird eine Überprüfung und ggf. Änderung des Standardreferenzmessverfahrens als notwendig erachtet.

1. Gesetzliche Anforderungen an die Überwachung von Quecksilberemissionen

Die Richtlinie 2010/75/EU vom 24. November 2010 über Industrieemissionen stellt das zentrale europäische Regelwerk für die Genehmigung und den Betrieb von Industrieanlagen in Europa dar. Hauptziel der Richtlinie ist es Umweltstandards zu setzen und in den Mitgliedsstaaten in Europa anzugleichen und dadurch gerechtere Wettbewerbsbedingungen zu schaf-

fen. Um dieses Ziel zu erreichen wurde erstmals eine verbindlichere Anwendung der in den BVT-Merkblättern und BREF Dokumenten aufgeführten besten verfügbaren Techniken gefordert.

Zentrales Element der BVT-Merkblätter sind die BVT-Schlussfolgerungen, welche bei der Festlegung von Genehmigungsanforderungen und Grenzwerten als Referenzdokumente dienen sollen. Gemäß der Richtlinie, soll die Umsetzung in nationales Recht innerhalb eines Jahres, sowie an den Anlagen innerhalb von vier Jahren nach der Veröffentlichung im EU Amtsblatt erfolgen. Eine Überarbeitung der BVT-Merkblätter hat spätestens acht Jahre nach der Veröffentlichung der Vorgängerversion im EU Amtsblatt zu erfolgen.

Am 17. August 2017 wurde das überarbeitete BVT-Merkblatt „Großfeuerungsanlagen“ im EU Amtsblatt veröffentlicht. Ein wesentlicher Inhalt sind die im BVT-Merkblatt assoziierten jährlichen Quecksilber Emissionswerte von $\leq 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, die im Vergleich zu den aktuell gültigen Emissionsgrenzwerten der 13. BImSchV vom 02.05.2013 deutlich geringer sind.

Bei der nationalen Umsetzung des BVT-Merkblattes in Bezug auf die Festsetzung von Emissionsgrenzwerten sind diese so festzulegen, dass sich Betriebswerte, innerhalb oder unter dem von der Schlussfolgerung bei Anwendung von BVT festgelegten Emissionsbandbreiten einstellen.

Tabelle 1: Emissionsbandbreiten der BVT Schlussfolgerung für Jahresmittelwerte vom 31.07.2017 für Quecksilber bei der Verbrennung von Stein- und/oder Braunkohle¹

Feuerungswärmeleistung (MW_{th}) der Feuerungsanlage	BVT-assoziierte Emissionswerte ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)			
	Jahresmittelwert oder Mittelwert der im Verlauf eines Jahres gewonnenen Proben			
	Neue Anlage		Bestehende Anlage ⁽¹⁾	
	Steinkohle	Braunkohle	Steinkohle	Braunkohle
< 300	< 1-3	< 1-5	< 1-9	< 1-10
≥ 300	< 1-2	< 1-4	< 1-4	< 1-7

⁽¹⁾ Das untere Ende dieses Wertebereichs BVT-assoziiierter Emissionswerte kann mit spezifischen Techniken zur Quecksilberminderung erreicht werden.

Quelle: Durchführungsbeschluss (EU) 2017/1442 der Kommission vom 31. Juli 2017 über Schlussfolgerungen zu den besten verfügbaren Techniken (BVT) gemäß der Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates für Großfeuerungsanlagen

2. Quecksilberemissionen aus Rauchgasen

Die behördlich geforderte Überwachung der Quecksilberemissionen kann zum einen mit zertifizierten automatischen Emissionsmesseinrichtungen (kontinuierlich) oder durch manuelle Einzelmessungen (diskontinuierlich) mit einem Standardreferenzmessverfahren erfolgen. Der Nachteil von manuellen Einzelmessungen liegt jedoch darin, dass das Emissionsverhalten nur stichprobenartig ermittelt und beurteilt werden kann, wohingegen durch die kontinuierliche Emissionsüberwachung eine ständige Überwachung des Emissionsverhaltens möglich wird. Daher werden kontinuierliche Emissionsmesseinrichtungen oftmals auch zur Steuerung von Rauchgasreinigungseinrichtungen eingesetzt (z.B. Steuerung der Aktivkohle Zudosierung in den Rauchgaskanal).



Bild 1: Kontinuierliche Emissionsmesseinrichtung mit extraktiver Probenahme²

Quecksilber liegt in Rauchgasen von Industrieanlagen in unterschiedlichen Bindungsformen vor:

- ionisierte Quecksilberverbindungen (Hg^{2+}), z.B. HgCl_2 , HgBr_2
- elementares Quecksilber (Hg^0)

Der überwiegende Anteil liegt üblicherweise in oxidiert Form vor, wobei das Verhältnis zwischen oxidiertem und elementarem Quecksilber nicht konstant, sondern schwankend und prozessabhängig ist.

Da handelsübliche Emissionsmesseinrichtungen Quecksilber nur in seiner elementaren Form messen können ist für die kontinuierliche Überwachung der Quecksilberemissionen eine Konvertierung von oxidiertem in elementares Quecksilber unentbehrlich.

² Quelle: Sick AG; Emissionsmesstechnik – Technologien und Lösungen aus einer Hand

Dies kann beispielsweise durch:

- Thermokatalysator
 - Hochtemperaturkonvertierung
- erfolgen.

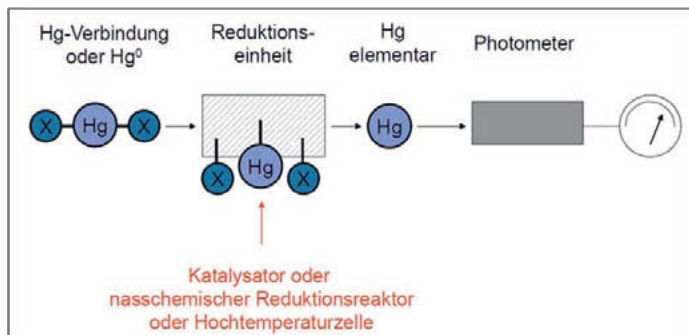


Bild 2: Schema der Konvertierung von ionisiertem zu elementarem Quecksilber³

Für eine präzise kontinuierliche Gesamtquecksilbermessung ist daher eine vollständige Umsetzung von dem im Rauchgas befindlichen Quecksilber zu Hg⁰ unentbehrlich. Die regelmäßige Überprüfung der Konvertierung ist daher ein wichtiger Bestandteil der regelmäßig durchzuführenden QAL3 Prüfungen.

³ Quelle: Verein Deutscher Zementwerke e.V.; Erste Messergebnisse mit der Sorbent Trap-Methode im Vergleich zum Standardreferenzverfahren nach DIN EN 13211 sowie MERCEM 300Z; 21.09.2017

3. Qualitätssicherung bei der kontinuierlichen Quecksilbermessung

Die Qualitätssicherung bei der kontinuierlichen Emissionsüberwachung wurde mit dem Erscheinen der DIN EN 14181 im Jahr 2004 erstmals europaweit geregelt. Diese Norm legt ein Verfahren mit verschiedenen Qualitätssicherungsstufen (QAL1, QAL2, AST, QAL3) zur Aufrechterhaltung und Sicherstellung der geforderten Qualität von kontinuierlich ermittelten Emissionen, die mittels automatischen Emissionsmesseinrichtungen erfasst werden, fest.

- Erste Qualitätssicherungsstufe (QAL1):

Prüfung hinsichtlich der Eignung einer automatischen Emissionsmesseinrichtung (Zertifizierung) für die Messaufgabe in der ersten Qualitätssicherungsstufe (QAL1) nach dem in der Richtlinie DIN EN 15267 Blatt 1 bis 4 festgelegten Verfahren.

- Einbaubescheinigung nach VDI 3950 (*in Deutschland*):

Einbaubescheinigung der Emissionsmesseinrichtung durch eine Überprüfung der Konformität der eingebauten Emissionsmesseinrichtung mit der zertifizierten Geräteversion (gesamtes Messsystem inkl. Probenahmesonde, Probenahmeleitung etc.), sowie des Aufstellungsortes mit den Anforderungen / Empfehlungen der DIN EN 15259 (Abgasführung, Zugänglichkeit der Probenahmestelle, Vorhandensein von Messöffnungen etc.)

- Zweite Qualitätssicherungsstufe (QAL2):

Kalibrierung (QAL2) und Ermittlung der Variabilität der mittels kontinuierlichen Emissionsmesseinrichtungen bestimmten Messwerte um die Eignung der Emissionsmesseinrichtung für ihre Anwendung nach dem Einbau nachzuweisen. Dies erfolgt durch die Durchführung von mindestens 15 Vergleichsmessungen mit einem Standardreferenzmessverfahren und die Ermittlung einer Kalibrierfunktion ($y = a + b \cdot x$).

- Jährliche Funktionsprüfung (AST):

Jährliche Funktionsprüfung (AST) der automatischen Messeinrichtung zur Überprüfung der richtigen Funktionsweise des AMS (d.h. die Ermittlung der Unsicherheit der AMS Werte und Abgleich mit den gesetzlichen Anforderungen), die Kalibrierfunktion weiterhin Gültigkeit besitzt und die Variabilität den zuvor ermittelten Kenngrößen entsprechen.

- Dritte Qualitätssicherungsstufe (QAL3):

Die Aufrechterhaltung und Feststellung der geforderten Qualität der Messergebnisse während des normalen Betriebs einer automatischen Messeinrichtung ist durch regelmäßige Kontrollen der Null- und Referenzpunktdrift im Wartungsintervall zu überprüfen und zu dokumentieren.

Hinweis:

Das Wartungsintervall wird in Abhängigkeit vom Driftverhalten und sonstigen Wartungsarbeiten in der QAL1 ermittelt.

Im Rahmen der Zertifizierung (QAL1) wird u.a. überprüft, ob die Emissionsmesseinrichtungen die in den jeweiligen rechtlichen Regelungen festgelegten Anforderungen an die Messunsicherheit einhalten. Für Quecksilber beträgt diese gemäß 13. BImSchV 40 % vom gültigen Tagesgrenzwert ($30 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Die Gesamtunsicherheit, die sich aus der Eignungsprüfung nach der DIN EN 15267 ergibt, sollte um mindestens 25 % unter der maximal zulässigen Unsicherheit, die in der 13. BImSchV gefordert wird, liegen. Dies entspricht bei einer aktuellen Emissionsbegrenzung für den Tagesmittelwert von $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ maximal $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tabelle 2: Nach DIN EN 15267 zertifizierte Emissionsmesseinrichtungen

Typ	Hersteller	Reduktionseinheit	Zertifizierungsbereich	Wartungsintervall	Messunsicherheit aus der Eignungsprüfung
MERCEM 300Z	Sick AG	Hochtemperaturkonvertierung	0 - $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$	3 Monate	2,3%
Mercury Freedom System	Thermo Fisher Scientific	Thermokatalysator	0 - $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$	4 Wochen	7,6%
SM-4	Mercury Instruments GmbH	Thermokatalysator	0 - $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$	4 Wochen	8,4%
HM 1400 TRX	Durag GmbH	Thermokatalysator	0 - $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$	3 Monate	8,4%
AR 602Z/nHg	Copsis AB	Thermokatalysator	0 - $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$	2 Monate	10,7%

Im Rahmen der Eignungsprüfung wird der Zertifizierungsbereich einer Emissionsmesseinrichtung festgelegt. Der Zertifizierungsbereich ist der Bereich, indem das AMS geprüft und hinsichtlich der Einhaltung der relevanten Mindestanforderungen der DIN EN 15267 zertifiziert wird. An Anlagen der 13. BImSchV beträgt dieser den Bereich von Null bis maximal dem 2,5-fachen des Tagesgrenzwertes.

Bedingt durch die nationale Umsetzung des BVT-Merkblattes, sind aktuell die Gerätehersteller aufgefordert neue Messeinrichtungen zu entwickeln und zertifizieren zu lassen, die die Mindestanforderungen der DIN EN 15267 erfüllen und Quecksilberkonzentration in einem

Bereich von $\leq 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Zertifizierungsbereich $\leq 25 \mu\text{g}/\text{m}^3$) quantitativ sicher messtechnisch überwachen können.

4. Bestimmung der Quecksilberemissionen nach DIN EN 13211

Die gesetzlich geforderte Ermittlung der Quecksilberemissionen mittels diskontinuierlichen Einzelmessungen oder im Rahmen der jährlichen Funktionsprüfung und Kalibrierung durchzuführenden Vergleichsmessungen erfolgt mit dem in der DIN EN 13211 vom Juni 2001 beschriebenen Standardreferenzmessverfahren. Dieses Verfahren wurde für die Bestimmung der Gesamtquecksilberkonzentration in Rauchgasen einer Müllverbrennungsanlage für einen Konzentrationsbereich von $0,0001 \text{ mg}/\text{m}^3$ bis $0,5 \text{ mg}/\text{m}^3$ validiert, ist aber auch für andere Einsatzbereiche anwendbar.

In Abhängigkeit vom Prozess und des Aufbaus von Rauchgasreinigungseinrichtungen liegt Quecksilber in Rauchgasen von Verbrennungsprozessen in der Regel gasförmig vor, kann aber auch (z.B. beim Einsatz von Nassabscheidern) an Partikel oder an Tröpfchen gebunden vorliegen. Für die Bestimmung der Gesamtquecksilberkonzentration ist daher eine isokinetische Teilstromentnahme aus dem Rauchgas und die Abscheidung des partikelförmigen Quecksilbers erforderlich. Die Absorption des filtergängigen Quecksilbers erfolgt im Anschluss in zwei hintereinander geschaltete, mit jeweils 30ml 2%tiger $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ Lösung gefüllte Absorber (z.B. Frittenwaschflaschen).

Als Absorptionslösung können wahlweise:

- Kaliumpermanganat – Schwefelsäure-Lösung
 - Kaliumdichromat – Salpetersäure-Lösung
- eingesetzt werden.

Wenn die Summe des Anteils an partikelförmigen Quecksilber (Staub oder Tröpfchen) kleiner als $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ist, kann auf die isokinetische Probenahme und Bestimmung des partikelförmigen Anteils verzichtet werden.



Bild 3: Manuelle Quecksilbermessung nach DIN EN 13211

Standardreferenzmessverfahren müssen die vorgegebenen Anforderungen an die Nachweisgrenze ($< 10\%$ der zu überwachenden Emissionsbegrenzung für den Tagesmittelwert) erfüllen, wobei die Nachweisgrenze den Wert angibt, bis zu dem die Messgröße qualitativ noch zuverlässig nachgewiesen werden kann.

In nachfolgender Tabelle ist die ermittelte Nachweisgrenze des derzeit anzuwendenden Standardreferenzmessverfahrens der DIN EN 13211 mit der geforderten Nachweisgrenze an das Standardreferenzmessverfahren aufgeführt.

Tabelle 3: Verfahrenskenngrößen der DIN EN 13211

	DIN EN 13211	geforderte Nachweisgrenze (10% vom TGW)
Nachweisgrenze	$2,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$3,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Die aufgeführten Verfahrenskenngrößen zeigen, dass das aktuelle Standardreferenzmessverfahren geeignet ist und die Anforderungen hinsichtlich der Nachweisgrenze in Bezug auf den aktuell gültigen Grenzwert erfüllt wird. Die Nachweisgrenze hängt sehr stark von der Qualität der verwendeten Absorptionslösung, dem Probengasvolumen und dem Analyseverfahren ab. Da sich der Stand der Technik und die Qualität in den letzten Jahren verbessert hat, können heutzutage deutlich bessere Nachweisgrenzen als die in der DIN EN 13211 genannte erzielt werden. Daher ist eine erneute Bestimmung der Verfahrenskenngrößen für das aktuell gültige Standardreferenzmessverfahren durchaus empfehlenswert. Aktuell kann man aber davon ausgehen, dass das Verfahren nach DIN EN 13211 im Hinblick auf ver-

schärfte Emissionsgrenzwerte die Anforderungen an die Nachweisgrenze erfüllt und somit auch, unter Berücksichtigung einer höheren Messunsicherheit, zukünftig als Standardreferenzmessverfahren als geeignet erscheint.

5. Alternative Möglichkeiten der Quecksilbermessung

Eine alternative Möglichkeit stellt die Langzeitprobenahme (Sorbent Trap Methode) von Quecksilber dar. Dabei erfolgt eine Teilstromentnahme und Sammlung des ionisierten und elementaren Quecksilbers auf zwei unmittelbar im Rauchgaskanal, parallel angeordneten Adsorptionsröhrchen.



Bild 4: Langzeitprobenahme von Quecksilber⁴

Die Adsorptionsröhrchen sind zum Zweck der Qualitätssicherung in drei Sektionen eingeteilt:

- Sektion 1: Probenahme-Sektion
- Sektion 2: Durchbruch-Sektion
- Sektion 3: Spike-Sektion

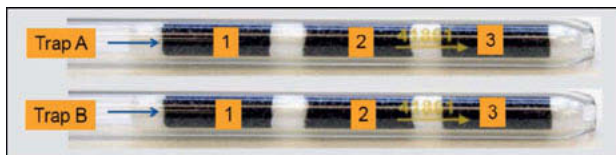


Bild 5: Aufbau der Sorbent Trap Röhrchen⁵

Quelle: Paul Gothe GmbH; Quecksilber-MTP-Sonde nach US EPA PS 12B und 30B;

<https://www.paulgothe.com/Quecksilber-MTP-Sonde>; 17.02.2018

Durch die direkte Anordnung der Adsorptionsröhrchen im Rauchgaskanal können im Gegensatz zu Emissionsmesseinrichtungen mit Probenahmeleitungen Verluste in den Leitungen quasi ausgeschlossen werden.

Auch bei diesem Verfahren kommt der Qualitätssicherung der ermittelten Messdaten eine große Bedeutung zu. So ist z.B. eine Messung nur gültig, wenn die Mindestanforderungen an den Durchbruch, an die Doppelbestimmung und die Wiederfindung eingehalten werden.

Mit diesem Verfahren können Kurzzeit- und Langzeitprobenahmen von wenigen Stunden bis hin zu mehreren Tagen umgesetzt werden. Darüber hinaus besitzt dieses Verfahren im Vergleich zum Standardreferenzmessverfahren je nach Anwendungsbereich eine deutlich bessere Nachweis- und Bestimmungsgrenze. Der Grund hierfür liegt, dass bei der Sorbent Trap Methode im Gegensatz zum Verfahren nach DIN EN 13211, wo nur ein Aliquot der Gesamtprobe analysiert wird, das gesamte Adsorptionsröhrchen analysiert wird. Ein Einsatz als zukünftiges Standardreferenzmessverfahren im Hinblick auf abgesenkte Emissionsgrenzwerte ist nach Vorlage von ausreichenden, belastbaren Vergleichs- bzw. Validierungsmessungen durchaus denkbar.

Allerdings liefert dieses Verfahren kein kontinuierliches Signal und stellt somit aufgrund der aktuell gesetzlich geforderten Überwachung von Halbstunden- und Tagesmittelwerten bisher keine Alternative zur kontinuierlichen Überwachung von Emissionsgrenzwerten und zur Steuerung von Rauchgasreinigungsanlagen dar.

Entsprechend dem BVT-Merkblatt „Großfeuerungsanlagen“ muss zukünftig die Überwachung der Quecksilberemissionen an Anlagen die Stein- oder Braunkohle als Brennstoff einsetzen und eine Feuerungswärmeleistung von ≥ 300 MW haben nicht ausschließlich mit einer kontinuierlichen Emissionsmesseinrichtung erfolgen. Sondern als weitere Möglichkeit wird erstmals eine kontinuierliche Probenahme mit häufigen Analysen zeitintegrierter Proben (Langzeitprobenahme) aufgeführt. Ob und wie dies bei der nationalen Umsetzung erhalten bleibt, bleibt jedoch abzuwarten.

Quelle: Verein Deutscher Zementwerke e.V.; Erste Messergebnisse mit der Sorbent Trap-Methode im Vergleich zum Standardreferenzverfahren nach DIN EN 13211 sowie MERCEM 300Z; 21.09.2017

Literaturverzeichnis

- [1] Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung) (Neufassung) 17.12.2010 DE, Amtsblatt der Europäischen Union ABl. L 334, S. 17.
- [2] Durchführungsbeschluss (EU) 2017/1442 der Kommission vom 31. Juli 2017 über Schlussfolgerungen zu den besten verfügbaren Techniken (BVT) gemäß Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates für Großfeuerungsanlagen, Amtsblatt der Europäischen Union ABl. L 212/1 vom 17.08.2018
- [3] Dreizehnte Verordnung 13. BImSchV Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Großfeuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen – 13. BImSchV) vom 02. Mai 2013 (BGBl. I S. 1021, 1023)
- [4] DIN EN 14181; Emissionen aus stationären Quellen – Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen; Februar 2015
- [5] VDI 3950; Emissionen aus stationären Quellen – Qualitätssicherung für automatische Mess- und elektronische Auswerteeinrichtungen; Dezember 2006
- [6] DIN EN 15267-3; Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen – Teil 3: Mindestanforderungen und Prüfprozeduren für automatische Messeinrichtungen zur Überwachung von Emissionen aus stationären Quellen; März 2008
- [7] DIN EN 13211; Manuelles Verfahren zur Bestimmung der Gesamtquecksilberkonzentration; Juni 2001
- [8] Zertifizierte Mess- und Auswerteeinrichtungen nach DIN EN 15267;
<http://www.gal1.de/de/komponenten/hg.htm>; 17.02.2018
- [9] Verein Deutscher Zementwerke e.V.; Erste Messergebnisse mit der Sorbent Trap-Methode im Vergleich zum Standardreferenzverfahren nach DIN EN 13211 sowie MERCEM 300Z; 21.09.2017
- [10] Sick AG; Emissionsmesstechnik – Technologien und Lösungen aus einer Hand;
https://www.sick.com/%2Fmedia%2Fdocs%2F5%2F45%2F945%2FSpecial_information_Complete_Emission_Measurement_Technology_from_SICK_de_IM0045945.PDF;
17.02.2018
- [11] Paul Gothe GmbH; Quecksilber-MTP-Sonde nach US EPA PS 12B und 30B;
<https://www.paulgothe.com/Quecksilber-MTP-Sonde>; 17.02.2018

Entwicklung eines kompakten Adsorbers mit integrierter Durchbruchswarnung zur Abscheidung von Quecksilber aus kleinen diskontinuierlich anfallenden Abluftströmen

Isabelle Klöfer, Tjorben Posch, Frank Grüning, Margot Bittig, Stefan Haep, Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V., Duisburg/Deutschland;
Jonas Ambrosy, Christoph Pasel, Michael Luckas, Dieter Bathen, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen, Duisburg/Deutschland

1 Kurzfassung

Quecksilber als relevantes Umweltgift in der Abgasbehandlung online zu messen und abzuscheiden, stellt vor allem kleinere Verbrennungsanlagen, wie Krematorien oder kleinere Metallrecyclingbetriebe, vor eine große Herausforderung. Gerade die schwankenden Konzentrationen und eine diskontinuierliche Fahrweise (Einschichtbetrieb) machen Auslegung und Betrieb der Quecksilberabreinigungsstufe nicht vergleichbar mit denen eines großen Emittenten.

Die Entwicklung einer einfachen auf Quecksilber selektiv ausgelegten Durchbruchswarnung für ein Festbett scheint dabei eine mögliche Alternative zur sehr komplexen wie auch kostenintensiven Messtechnik zu sein.

Dafür wurden bereits verschiedene Farbindikatoren für den Nachweis der einzelnen Oxidationsstufen des Quecksilbers recherchiert und auf Anwendbarkeit getestet. Es existieren bisher gute Nachweisverfahren für Hg(II), jedoch kommt es bei der Oxidation des Quecksilbers zu Problemen mit dem Handling der Oxidationsmittel.

Weitere Ansätze zum Nachweis von Hg(II) basierend auf Leitfähigkeitsänderungen mittels Amalgambildung sind in Arbeit.

Die Arbeiten werden über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert und in

Kooperation mit dem Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

2 Einleitung

Nach wie vor zählt Quecksilber zu den besonders relevanten Umweltgiften, deren Minderung in Luft, Wasser und Boden das erklärte Ziel nationaler und europäischer Strategien zur Vermeidung und Verminderung des Eintrags von Schadstoffen in die Umwelt sind (Richtlinie 2008/1/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES). Die „großen“ Emittenten wie Kohlekraftwerke, Zementwerke und Müllverbrennungsanlagen unterliegen daher strengen gesetzlichen Grenzwerten und verfügen über mindestens eine Stufe zur gezielten Abscheidung von Quecksilber aus dem Abgas sowie über eine festgeschriebene Überwachung der Emissionen.

Dem gegenüber ist die Situation im Bereich kleiner und mittlerer Anlagen uneinheitlich. Während die Übertragbarkeit des Know-hows auf Anlagen hinter kontinuierlichen Prozessen über ein entsprechendes Scale-down gegeben ist, müssen Abgasreinigungsanlagen hinter diskontinuierlichen Prozessen differenzierter betrachtet werden. Als Beispiele für Anlagen, deren Betrieb mit diskontinuierlichen Einträgen von Quecksilber in nicht vorhersehbaren Konzentrationen belastet ist, können Krematorien, Metallrecyclingbetriebe und kleine Verbrennungsanlagen genannt werden. Die Spanne der Hg-Rohgaskonzentrationen in diesen Anlagen ist groß und kann kurzzeitig Konzentrationen von mehreren mg/m³i.N.tr. erreichen.

Trotz der vergleichsweise kleinen Abgasvolumina weisen die Quecksilber-Emissionen aus kleinen diskontinuierlich betriebenen Anlagen ein Frachtpotenzial auf, was aufgrund niedriger Schornsteinhöhen die Gefahr einer Immissionsbelastung der unmittelbaren Umgebung in sich birgt. Aus Sicht des Umweltschutzes sind daher Minderungsmaßnahmen notwendig, während auf Seiten der Anlagenbetreiber der Druck von Genehmigungsbehörden zunehmend größer wird. Im Gegensatz zu kontinuierlich betriebenen Anlagen fehlen in diesem Bereich wirtschaftlich vertretbare Lösungen. Ziel der Forschungsarbeiten ist daher die Entwicklung eines kompakten, mehrschichtig aufgebauten Festbettadsorbers mit integrierter Durchbruchswarnung zur Abscheidung von Quecksilber aus kleinen diskontinuierlich anfallenden Abluftströmen. Die Dimensionierung der Adsorber für den

jeweiligen Anwendungsfall basiert auf umfangreichen Adsorptionsmessungen und computergestützten Simulationen, die auf einer örtlich und zeitlich diskretisierten Lösung der Energie- und Massenbilanzen in den Adsorbern beruhen. Die Herausforderung besteht u.a. darin, dass die diskontinuierliche Beaufschlagung zu einer komplexen Abfolge von Adsorptions-Desorptions-Readsorptions-Prozessen im Adsorber führt. Diese Arbeiten werden am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Die integrierte Durchbruchwarnung basiert auf der chemischen Reaktion einer Indikator-Substanz mit Quecksilber, bevorzugt als optischer Nachweis auf Basis eines Farbumschlags. Ziel ist es, ein Signal auszulösen, sobald das Adsorbens nahezu erschöpft und ein Austausch des Bettes erforderlich ist. Zur Vermeidung des Durchbruchs kurzzeitiger Hg-Spitzen soll der Reaktor vor dem Indikator mit einer Sperrschicht aus hochreaktivem Material ausgerüstet werden.

Der Beitrag diskutiert die technischen Möglichkeiten vor dem Hintergrund der betrieblichen Randbedingungen und erläutert das daraus entwickelte verfahrenstechnische Konzept. Erste Ergebnisse werden präsentiert.

3 Stand der Forschung

Quecksilber kann in der Oxidationsstufe 0 wie auch 2 vorliegen. Ein Indikator zur Durchbruchwarnung mittels Farbumschlag muss in der Lage sein, jegliche Quecksilberspezies nachzuweisen oder die Emissionen in die benötigte Spezies zu überführen.

Für die Indikation von Hg(II) durch eine selektive Farbreaktion sind aus der klassisch-analytischen Chemie zahlreiche Nachweisreaktionen bekannt. Für die Indikation von Hg(II) mittels Farbumschlag wurden zunächst 4 Reaktionspartner anhand einer Literaturrecherche identifiziert: Thiomichler's Keton (Shahat und Trupp), Reinecke-Salz, Diphenylcarbazid und der Di-Kupfer-Mercurat-Tetra-Iodid Komplex (Jander).

Thiomichler's Keton hat die Eigenschaft eines selektiven Farbumschlags für Quecksilber (blau) gegenüber einem roten Farbumschlag für weitere Kationen wie Gold, Silber und

Palladium. Außerdem schlägt der Indikator erst nach Überschreiten eines Schwellenwertes um und ist reversibel. (Shahat und Trupp)

Beides sind Eigenschaften, die für eine erfolgreiche Entwicklung wesentlich sind, da der Indikator weder bei einem kurzzeitigen Durchbruch von Hg durch das Adsorberbett anschlagen, noch durch konstante Streuströmungen eine Konzentration aufaddieren sollte. Die genannten Eigenschaften konnten für in wässriger Lösung vorliegendes Hg^{2+} in einem Laborversuch bestätigt werden. Die Bestätigung für gasförmiges Quecksilber steht noch aus. Allerdings zeigte sich auch, dass die Präparation des Indikators sehr aufwendig und die Ausbeute gering waren. Außerdem sind die Einsatzstoffe z. T. sehr teuer (Thiomichler's Keton: 5 g ca. 100 €). Deshalb wird dieser Lösungsansatz zunächst zurückgestellt.

Der Versuch, mittels Reinecke-Salz einen Niederschlag zu erzeugen, hat kein befriedigendes Ergebnis geliefert. Ein erster Laborversuch zeigte für Quecksilber in Diphenylcarbazid einen deutlichen Farbumschlag von einem leichten mangeln in violett.

Zur Anwendung dieser Indikatoren muss zunächst $\text{Hg}(0)$ zu $\text{Hg}(\text{II})$ oxidiert werden. Als mögliche Oxidationsmittel stehen Kaliumdichromat, Bromwasser (Ztschr) und Wasserstoffperoxid zur Verfügung. Bei ersten Vorversuchen gestaltete sich das Handling dieser Oxidationsmittel als sehr schwierig. Alternativ wurde die $\text{Hg}(0)$ -Oxidation mittels eines Niedertemperaturkatalysators für den Einsatz einer DeNO_x Abgasreinigung getestet, auch dieses blieb ohne Erfolg. Daher wurden im nächsten Schritt Möglichkeiten zur Indikation von $\text{Hg}(0)$ geprüft. Dazu kann z. B. Iod verwendet werden. Vorversuche, Iod stabil auf einen Träger aufzubringen, waren aber nicht erfolgreich.

Alternativ zu einem eindeutigen Farbumschlag kann auch eine Widerstandsänderung mittels Amalgambildung als eindeutiges Signal verwendet werden. Die Grundidee sieht vor, mittels erster Ableitung des Messsignals eine Interpretation des Immissionsverhaltens des Festbettes zu erhalten und den Durchbruch vorherzusagen. Bekannte Amalgame sind Verbindungen mit Gold, Messing (HPC AG T. Schönhof) oder Kupfer (Merten), wobei aus Ergebnissen eines vorherigen IGF Projekts abgeleitet werden konnte, dass sich Kupfer für die angestrebte Anwendung nicht eignet.

4 Ausblick

Der Aufbau einer Versuchsanlage zur Widerstandsmessung bei Amalgambildung wird derzeit entwickelt. Weiter werden die Beschichtungsmaßnahmen von Iod auf einen Träger

intensiviert. Nach dem Test in der Flüssigphase werden Versuche in der Gasphase angestrebt.

5 Literaturverzeichnis

PA Sitzung vom 08.11.2017 „Entwicklung eines kompakten Adsorbers mit integrierter

Durchbruchswarnung zur Abscheidung von Quecksilber aus kleine diskontinuierlich anfallenden Abluftströmen“

http://www.veu.de/index.php?article_id=28&clang=0&show=detail&id=626&search=18661

HPC AG T. Schönhof „*Recherche und Auswertung von Quecksilberschadensfällen im Hinblick auf das Marktpotential für das Hg-Reaktor-Verfahren*“, Freiburg: HPC AG, 2011.

Jander, G.; Wendt, H., „Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie“ 3. Aufl., Leipzig: S. Hirzel Verlag, 1960. S. 336, 236, 237.

Merten, Fritz. „*Der Chemielaborant Teil 2 Anorganische Chemie*“, 9. Auflage Hannover: Hermann Schroedel Verlag KG, 1978.

Richtlinie 2008/1/EG DER EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:024:0008:0029:de:PDF>, 15.01.2008

Shahat, A.; Trupp, S. „Sensitive, selective, and rapid method for optical recognition of ultra-traces level of Hg(II), Ag(I), and Pd in electronic wastes.“ *Sensors and Actuators B* 245 2017, S.789-802

Ztschr. „Angew. Chem. 67.“ 1934, S. 122

Die Neue Fotooxidation in der Abluft

Wirtschaftliche VOC-Reduktion für niedrige bis mittlere Konzentrationen und Geruchselimination

Frank Seitz, *uviblox* GmbH, Heidelberg

Kurzfassung

Industrieunternehmen, die eine Abluftreinigung zur Reduzierung von VOC bzw. Gerüchen betreiben, haben eine Reihe von Anforderungen an die einzusetzende Technik. So sollte sich diese neben möglichst niedrigen Invest- und Betriebskosten durch geringen Platzbedarf und hohe Betriebsstabilität auszeichnen. Flexible Möglichkeiten zur Anpassung an die Betriebsbedingungen im Hinblick auf zukünftige produktionsintegrierte Emissionsreduzierungen oder auch umgekehrt Kapazitätserweiterungen sind weitere gewünschte Vorzüge. Die Bestrahlung mit UV-Licht für die Desinfektion ist seit langem bekannt und erprobt. Der Einsatz zum oxidativen Abbau von VOC und Gerüchen in der Luft gelang jedoch erst in den letzten Jahren bis zur Anwendungsreife. Die weiterentwickelte neue Fotooxidationstechnologie kann inzwischen diesen vielfältigen Anforderungen auch unter sehr schwierigen Bedingungen zu genügen.

1. Grundlagen und Verfahrensprinzipien

1.1 Fotooxidation

UV-Licht besteht aus elektromagnetischen Wellen, deren Energiegehalt direkt von der Wellenlänge λ abhängig ist. Je kürzer die Wellenlänge, desto energiereicher die Strahlung. Eine typische UV-Lampe emittiert verschiedene Wellenlängen. Will man einen Schadstoff direkt durch radikalische Kettenreaktion mittels UV-Licht spalten, so muss dieser Schadstoff diese Wellenlänge auch absorbieren können. Dieser Reaktionsprozess wird Fotolyse genannt. Fotolyse ist jedoch nicht der einzige Effekt, der für einen Schadstoffabbau genutzt werden kann. Je höher die Intensität der VUV-Strahlung, desto besser wird Luftsauerstoff ozonolytisiert. Das entstehende Ozon zerfällt zu Radikalen, welche den Fotolyseprozess überproportional verstärken. Das in der Luftfeuchtigkeit enthaltene Wasser wird ebenfalls homolysiert, in OH-Radikale gespalten, welche ebenfalls an der Oxidationsreaktion mit dem Schadstoff teilnehmen. Durch Integration von fotolytisch aktiven Katalysatoren im Reaktionsraum bzw. nachgeschalteten oxidativen Katalysatoren können diese Prozesse weiter verstärkt werden. Die photochemische Wirkung der UV-Strahlung wird gezielt zur Zerstörung der Schadstoffe eingesetzt. Die hierbei ausgelösten Reaktionen laufen bei ausreichender Bestrahlungsdauer

dann bis zur vollständigen Mineralisierung ab. Für die Geruchselimination ist nur ein Teilabbau zu geruchsärmeren Produkten erforderlich.

1.2 Direkte Fotooxidation (DF)

Bei der Direkten Fotooxidation (DF) wird der Abluftstrom im direkten Durchfluss mit UV-Licht und optional nachgeschaltetem speziell geeigneten Katalysator behandelt (Bild 1a). Dieses Verfahren ermöglicht Einsparungen an Invest- sowie Betriebskosten gegenüber anderen Verfahren von ca. 25 bis 75%. Es kommt meist bei hohen gleichbleibenden VOC-Konzentrationen zum Einsatz. Bevorzugt dann, wenn eine nahezu autotherme Betriebsweise möglich ist oder die Volumenströme so klein sind, dass größerer apparatetechnischer Aufwand sich nicht lohnt.

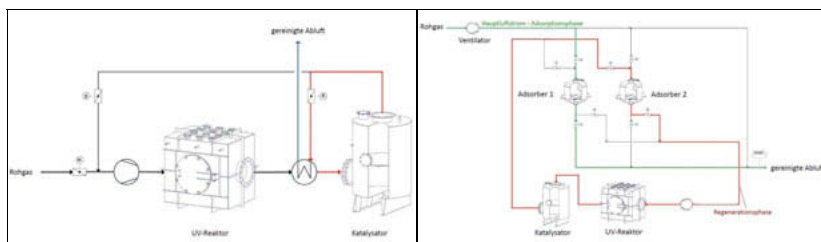


Bild 1: a) Fließschema Direkte Fotooxidation (DF)
b) Fließschema Regenerative Fotooxidation (RF)

1.3 Regenerative Fotooxidation (RF)

Sind die Schadstoffkonzentrationsverläufe schwankend und/oder auf niedrigem Niveau, so empfiehlt sich das Verfahren der Regenerativen Fotooxidation (RF). Hierbei werden die Luftströme über eine Adsorptionsstufe geführt und die dabei Schadstoffe abgeschieden (Bild 1b). Das Adsorptionsmittel wird dann regelmäßig in einem separaten Kreislauf regeneriert, entweder periodisch mit Adsorptionsfiltern (AF) oder kontinuierlich bei Adsorptionsrädern (AR). Durch die gleichmäßige Aufkonzentrierung lassen sich die Invest- und Betriebskosten deutlich reduzieren.

2. Anwendungen

Der Einsatz zum oxidativen Abbau von VOC und Gerüchen in der Luft gelang erst in den letzten Jahren bis zur Anwendungsreife. Neben den Anforderungen des Temperaturmanagements und der potentiellen Empfindlichkeit von UV-Lampen gegenüber Belagsbildung wie

Feuchtigkeit waren die geringen Leistungsausbeuten und die aufwendige Energieversorgung als maßgebliche technische Hürden zu überwinden. Hierbei spielt die Entwicklung von speziell adaptierten Niederdruck- sowie leistungsstarken Mitteldruckstrahlern zur anwendungsbezogenen Erzeugung von VUV- und UVC-Strahlung eine bedeutsame Rolle. Die hieraus neu hervorgegangene Technologie *uviblox*[®] ist in der Lage auch komplexe Luftreinigungsaufgaben zur Senkung von Geruchs- und VOC-Emissionen zu übernehmen. Durch Kombination von Prozessschritten können weite Konzentrationsbereiche, konstant oder schwankend, mit Störstoffen oder nicht, zuverlässig behandelt werden. Selbst in aggressiven, stauenden, feuchten und heißen Atmosphären kann die Technologie heute eingesetzt werden.

2.1 Geruchselimination

Unangenehme Gerüche entstehen in vielen Prozessen der Industrie wie auch des öffentlichen Lebens. Die zu behandelten Stoffkonzentrationen liegen in der Rohluft meist zwischen 5 bis 100 mg/m³. Die Geruchselimination durch UV-Fotooxidation reduziert oder eliminiert solche geruchsintensiven Stoffe zuverlässig. Die Stoffe werden dabei soweit oxidiert bis sie geruchsinaktiv werden bis hin zur vollständigen Oxidation. Das Ergebnis ist geruchlich unauffällige Abluft, die ohne weiteres in die Umwelt abgegeben werden kann.



Bild 2: a) Abwasserkanalbewetterung 5.000 bis 50.000m³/h, Emscher Kanal, Deutschland

b) Absaugung Rechenanlagen und gekapselte Klärbecken auf Kläranlage, 6.000m³/h, Deutschland

So finden Fotooxidationsanlagen zur Geruchselimination heute Einsatz bei Kompostwerken und Müllbehandlungsanlagen, Kläranlagen (Bild 2a/b) und Klärschlamm-trocknung/-behandlung, Futtermittelproduktion und Tierhaltung/–verwertung, Härtereien und Gummiverarbeitung, Lebensmittelproduktion, Restaurants/Großküchen, Backstraßen, Duft- und Aromastoffproduktion, Lifescience-Industrie, Chemische Industrie.

2.2 VOC-Reduktion

Produktionsbetriebe, die Lösungsmittel bei der Herstellung einsetzen und lufttechnische Anlagen betreiben, emittieren VOC. Zur Reduktion von VOC in Abluftströmen ist anstatt eines Teilabbaus immer die vollständige Oxidation zu CO₂ und H₂O gefordert. Die Konzentrationsbereiche liegen hier meist bei 0,1 bis 10 g/m³. Je nach Art und Anfall der Emissionen kommen hier verschiedene Verfahrenskombinationen (DF, RF) zum Einsatz. Die Anlagengrößen bewegen sich von 100 bis 100.000 m³/h. Das Verfahren *uviblox*[®] wird vielfach erfolgreich eingesetzt in Industrien zur Produktion und Verarbeitung von Farben (Bild 3a) und Lacken, Korrosionsschutzsystemen, Chemikalien und Pharmaka, Holz und Papier, Kompost, Wertstoff und Müll, Textilien und Schmuck, Klebstoffen- (Bild 3b) und Dichtpasten, Metallverarbeitung und Härtingsöfen. Für besondere Anwendungen wurden bereits unterstützende Komponenten zur Aerosol-/Staubabscheidung, Glättung von Emissionsspitzen, Wäsche von wasserlöslichen Abbauprodukten sowie Wärmenutzung und -rückgewinnung realisiert.



Bild 3: a) Abbau von Alkoholen, Acetaten und Ketonen in der Farbenindustrie, 20.000m³/h, Schweiz
b) Abbau von Acrylaten, Alkanen und Aromaten in der Klebstoffindustrie, 800m³/h, Deutschland

Fazit

Die verschiedenen Anwendungsbeispiele zeigen Leistungs- und Anpassungsfähigkeit der neuen Fotooxidation selbst unter sehr schwierigen Randbedingungen. Die Technik der Fotooxidation ist platzsparend, flexibel und einfach steuerbar, modular erweiterbar und betriebskostensparend. Die Behandlung ist CO₂-emissionsneutral. Die Fotooxidation zählt zu den Niedertemperaturplasmaverfahren und wird in der neuen VDI-Richtlinie 2441 als Leitfa-
den für Planer und Anwender beschrieben.

Verfahrenstechnische Entwicklung und Umsetzung einer Lösemittelkondensationsanlage für siliziumhaltige Abluft

Development and implementation of a solvent condensation plant for silicon-containing exhaust air

MBA & Eng., Dipl.-Ing. **H. Hartmann**, M. Eng. **A. Weger**,
R. Scheuchl GmbH, Ortenburg

Kurzfassung

Auf Kundenwunsch entwickelte die R. Scheuchl GmbH eine Lösemittelkondensationsanlage für einen siliziumhaltigen Abluftstrom von ca. $5.000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Anhand von Vorversuchen wurde ein erfolgreiches Scale-up in den industriellen Maßstab mit energieeffizientem Betrieb sichergestellt. Mit dem Konzept kann der vorgeschriebene Grenzwert im Reingasstrom von $50 \text{ mg}_C \text{ m}^{-3}_N$ zuverlässig eingehalten werden.

Abstract

The R. Scheuchl GmbH developed a solvent-condensation plant for silicon-containing exhaust air volume flow of $5,000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ upon a customer request. Based on preliminary tests, a successful industrial scale-up regarding to energy-efficient operation mode was ensured. The legal limit value of $50 \text{ mg}_C \text{ m}^{-3}_N$ at clean exhaust air could be reliably realized with the concept.

1. Aufgabenstellung

Im Produktionsprozess einer Beschichtungsanlage fällt ein hochbelasteter lösemittelhaltiger Abluftstrom von ca. $5.000 \text{ m}^3_N \text{ h}^{-1}$ mit ca. $1,5 \text{ g}_{\text{VOC}} \text{ m}^{-3}_N$ an, der gemäß Behördenbescheid auf $50 \text{ mg}_C \text{ m}^{-3}_N$ im Reingas abgereinigt werden muss. Als Lösemittel wird nahezu reines Siliziumöl eingesetzt. Eine thermische Abreinigung ist bekanntermaßen problematisch, da hierbei erhebliche Mengen an Siliziumoxid (SiO_2) entstehen und zu keramikartigen Ablagerungen führen. Da für diese konkrete Aufgabenstellung keine befriedigende Lösung auf dem Markt verfügbar war, wurde der Wunsch an die Firma R. Scheuchl GmbH herangetragen, ein geeignetes Verfahrenskonzept zu entwickeln und umzusetzen. Die R. Scheuchl GmbH besitzt umfassende Erfahrungen in der Prozessluftbehandlung, speziell in der Kondensation von

Alkoholen (Ethanol, Isopropanol) im großtechnischen Umfang sowie der thermischen Abreinigung siliziumhaltiger Verbindungen wie HDMS (Hexamethyldisilazan) in TNV-Anlagen.

2. Lösungsansatz und Verfahrensentwicklung

Zu Beginn des Projekts lagen keinerlei Erfahrungen oder Erfahrungsberichte im Umgang mit dem eingesetzten Lösemittel, Decamethylcyclopentasiloxan (D5), vor. Hierbei handelt es sich um eine zyklische Siloxanverbindung mit der Summenformel ($C_{10}H_{30}O_5Si_5$). Die Molare Masse von D5 beträgt demnach 370 g mol^{-1} , mit einem molaren Kohlenstoffanteil von 120 g mol^{-1} . Zur Erarbeitung der notwendigen Grundlagen wurde im ersten Schritt eine kältetechnische Versuchsanlage aufgebaut, um die Gesamt-C Konzentration (Ges-C) im Reingas in Abhängigkeit von der Temperatur experimentell zu bestimmen.

Hierzu wurde ein Luftvolumenstrom von $90 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ mit einer D5-Konzentration von $1,5 \text{ g m}^{-3}_N$ in die Versuchsanlage eingedüst und Ges-C im Roh- und Reingas gemessen. Damit konnten die Messwerte auf Plausibilität geprüft werden. Die Messung erfolgte mit einem FID-Gerät (Flammen-Ionisations-Detektor). Bild 1 zeigt die experimentell ermittelte Korrelation zwischen Ges-C im Reingas und Temperatur.

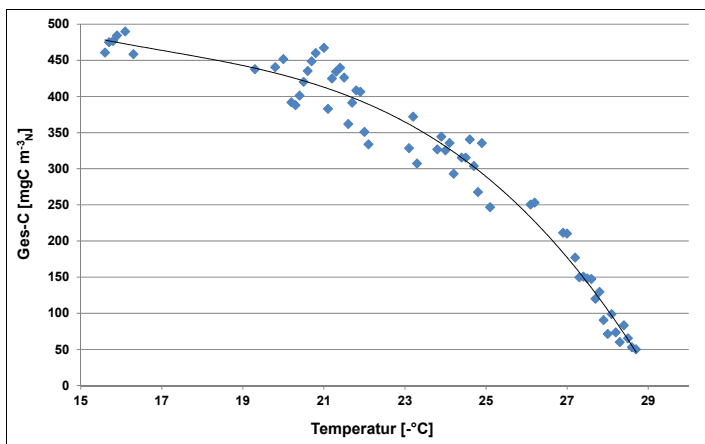


Bild 1: Experimentell ermittelte Korrelation zwischen Temperatur und Gesamt-C Konzentration im Reingas

Es zeigte sich, dass der Grenzwert von $50 \text{ mg}_C \text{ m}^{-3}_N$ im Reingas ab ca. -29 °C erreicht werden kann. Zur sicheren Erfüllung der gesetzlichen Grenzwerte wurde als Temperaturgrenze für die großtechnische Anlage -33 °C festgelegt.

Im zweiten Schritt wurden die Versuche am Produktionsstandort unter realen Bedingungen mit der Pilotanlage wiederholt, um den Einfluss möglicher Störfaktoren zu reduzieren. Auch unter diesen Bedingungen konnte der Konzeptnachweis bei ca. $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$ erbracht werden. Aufbauend auf den Ergebnissen erfolgte das Detail-Engineering für die großtechnische Umsetzung.

3. Großtechnische Umsetzung (Scale-Up)

Im Zuge des Scale-Up wurden die Anlagenkomponenten auf die zu erwartenden Betriebsbedingungen ausgelegt. Der Fokus lag auf der größtmöglichen verfahrenstechnischen Robustheit bei gleichzeitiger Minimierung des Energieeinsatzes. Durch eine kombinierte Kälterückgewinnung sowie Abwärmenutzung zur zyklischen Abtauung der Tiefkühlreihen konnte der Zielsetzung optimal Rechnung getragen werden. Bild 2 zeigt die großtechnische Kondensationsanlage bei der Vorinbetriebnahme im RS-Produktionswerk in Ortenburg.



Bild 2: Vorinbetriebnahme der Kondensationsanlage im RS-Produktionswerk Ortenburg

Im Zuge der Inbetriebnahme und Anlagenbegleitung mussten zahlreiche Herausforderungen gemeistert werden, um die Anlage gegen Störeinflüsse robust zu machen. Vor allem musste unter Einhaltung der behördlichen Vorgaben ein belastbares Kriterium zur Beurteilung der Anlagenperformance im laufenden Betrieb mit verfahrenstechnisch bedingt stark schwankenden Tiefkühltemperaturen, insbesondere bei Umschaltvorgängen, definiert werden.

Hier konnte über eine exponentielle Approximation eine sehr gute Korrelation für den Stundenmittelwert der Reingaswerte mit den Stundenmittelwerten der Temperaturen für die einzelnen Tiefkühlreihen ermittelt werden, siehe Bild 3.

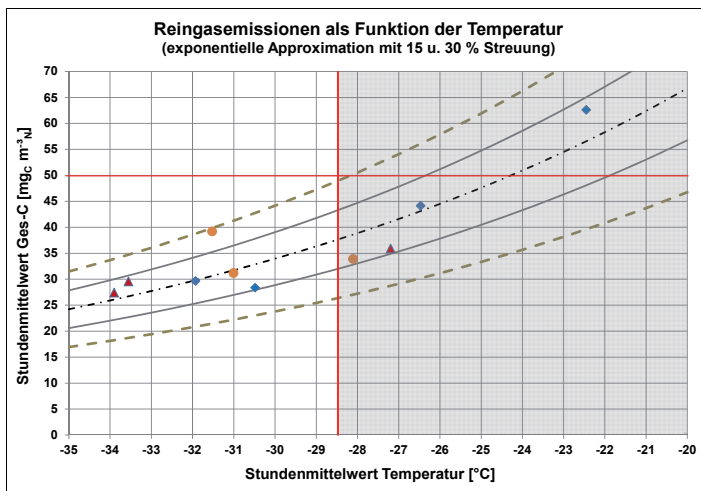


Bild 3: Abhängigkeit Stundenmittelwerte für Ges-C und Temperatur und behördliche Abnahmemessung (orange)

Die FID-Messwerte der redundanten Tiefkühlreihen (blaue und rote Punkte) im Streubereich von $\pm 15\%$ bestätigten die Ergebnisse der Vorversuche. Der Grenzwert von $50 \text{ mg}_\text{C} \text{ m}^{-3} \text{ N}$ konnte damit unter realen Prozessbedingungen im projektierten Einsatzbereich zuverlässig eingehalten werden. Auch im Zuge der behördlichen Abnahmemessung wurde der Grenzwert für alle Stundenmittelwerte (orange Punkte) im Streubereich von $\pm 30\%$ eingehalten und der Ansatz erfolgreich validiert. Kritisch anzumerken ist hierbei die grundsätzlich schwierige Messung von Ges-C mittels FID speziell für siliziumhaltige Verbindungen wie D5. Dies betrifft nicht nur die Festlegung des Responsefaktors sondern auch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mit verschiedenen Messgeräten.

4. Fazit

Mit dem entwickelten Verfahrenskonzept konnte die Abreinigung des siloxanhaltigen Abluftstroms auf den vorgeschriebenen Grenzwert im Reingas von $50 \text{ mg}_\text{C} \text{ m}^{-3} \text{ N}$ zuverlässig realisiert werden. Aufbauend auf den Vorversuchen wurde ein erfolgreiches Scale-up in den industriellen Maßstab speziell unter dem Aspekt des energieeffizienten Betriebs sichergestellt.

Die Anlage wurde über einen Zeitraum von einem Jahr für den robusten und störungsfreien Betrieb optimiert. Die gewonnenen Erkenntnisse bilden eine solide Basis, um das Wissen über Lösemittelkondensation auf vergleichbare Problemstellungen im Bereich Abluftreinigung zu übertragen und auch in Zukunft erfolgreich kundenoptimale Lösungen zu entwickeln und zu realisieren.