

VDI-Fachtagung mit begleitender Fachaussstellung

Emissionsminderung 2016

Stand - Konzepte - Fortschritte



VDI-Berichte 2272

VDI-BERICHTE

Herausgeber: VDI Wissensforum GmbH



Kommission Reinhaltung der Luft
im VDI und DIN-Normenausschuss KRdL

VDI-Fachtagung mit
begleitender Fachaussstellung

Emissionsminderung 2016

Stand - Konzepte - Fortschritte

Nürnberg, 26. und 27. April 2016



VDI-Berichte 2272

Bibliographische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet unter <http://dnb.ddb.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 <http://dnb.ddb.de>.

© VDI Verlag GmbH · Düsseldorf 2016

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 978-3-18-092272-0

Aktuelle rechtliche Rahmenbedingungen

<i>R. Beckers</i>	Nationale Umsetzung der künftigen BVT-Schlussfolgerungen für Großfeuerungsanlagen	1
<i>R. Remus</i>	TA Luft 2017: Die wichtigsten geplanten emissionsseitigen Änderungen für Betreiber und Behörden	11

Quecksilber – Hg: Emissionsbegrenzungen und deren Einhaltung

<i>B. Heiting</i>	Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken	19
<i>J. Schütze</i>	Verfahrensvergleiche zur Hg-Abscheidung – Mögliche Maßnahmen in Kraftwerken und Müllverbrennungsanlagen	31
<i>G. Schetter</i>	Quecksilberemissionen aus Krematorien	41

Flüchtige Organische Komponenten – VOC: Herausforderungen und neue Technologien

<i>J. Svehla</i>	Lösungsmittelverarbeitende Industrie in Österreich – Emissionsminderung und Emissionswerte	53
<i>R. Kurtsiefer, Y. Aleksin, U. Riebel</i>	Methanemissionen in der Lebensmittelproduktion – das <i>Carbon Footprint</i> Problem der klassischen Minderungstechnologien	61
<i>S. Meyer, O. Carlowitz, M. Napp, L. Rafflenbeul</i>	Technologische und wirtschaftliche Vorteile durch Einsatz von Konzentrations-Glättern bei der Reinigung von VOC-Abgasen	73
<i>F. Seitz</i>	Die Neue Fotooxidation in der Abluft – Wirtschaftliche VOC-Reduktion für niedrige bis mittlere Konzentrationen	95

Stickstoffoxide – NO_x: Minderungsstrategien und Anwendungen

<i>N. Suritsch</i>	Stickoxidminderung im Zielkonflikt mit Energieeffizienz und Naturschutz	115
<i>W. Schüttenhelm, P. Reynolds</i>	Einhaltung verschärfter NO _x - und NH ₃ -Grenzwerte bei bestehenden Anlagen	125
<i>J. Leicher, A. Giese, A. Al-Halbouni, R. Albus, K. Görner</i>	Primärmaßnahmen zur Minderung von NO _x -Emissionen in der Hochtemperatur-Thermoprozesstechnik – Stand der Technik und zukünftige Entwicklungen	149
<i>M. Webel</i>	Effizienzsteigerung und Reduzierung von NO _x Emissionen von Prozessöfen in Erdöl-Raffinerien	163
<i>D. Goeman, K.-D. Zanter</i>	3 Wege SCR Katalysator für Biogasanlagen – Abgas-nachbehandlung 2.0?	177
<i>T. Reindorf, M. Davidovic, B. Schricker</i>	Stickoxidarme katalytische Nachverbrennung von VOC bei Röstprozessen in der Lebensmittelindustrie am Beispiel von Kaffee	191

Staubförmige Emissionen: Fokus Feinstpartikel

<i>A. C. John, H. Kaminski, C. Nickel, U. Quass, B. Stahlmecke, T.A. J. Kuhlbusch, C. Asbach</i>	Emissionen von Nanopartikeln aus Anlagen und Prozessen – von der Produktion bis zum Recycling	203
<i>U. Schwarz, R. Skroch, M. Dunkel</i>	Heißgasfiltration mit simultaner katalytischer Entstickung industrieller Abgase	215
<i>I. Hartmann, V. Lenz</i>	Emissionen aus Kleinf Feuerungsanlagen und deren Minderung	227

Posterbeiträge

<i>M. Napp,</i> <i>S. Meyer,</i> <i>O. Carlowitz,</i> <i>S. Gutperl,</i> <i>J. Altmann,</i> <i>S. Hermann,</i> <i>A. Wollmann,</i> <i>B. Benker</i>	eSorb – von der Apparate-Charakterisierung zur Auslegung einer Gesamtanlage	245
<i>O. Neese,</i> <i>K.-H. Dammeyer,</i> <i>Ł. Piech,</i> <i>B. Pitzschel</i>	Effiziente Abluftbehandlung durch eine Kombination aus Aufkonzentration und Mikrogasturbine – Effiziente Wärme- nutzung in der Abgasreinigung	257

Nationale Umsetzung der künftigen BVT-Schlussfolgerungen für Großfeuerungsanlagen

BVT für große Kraftwerke

Dipl.-Ing. Rolf Beckers, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau

Kurzfassung

Mit der für 2017 erwarteten Veröffentlichung von BVT-Schlussfolgerungen für Großfeuerungsanlagen seitens der Europäischen Kommission wird eine umfängliche Anpassung der nationalen Vorschriften notwendig. Dies betrifft insbesondere die 13. BImSchV, aber auch die 17. BImSchV sowie den Anhang 47 der Abwasserverordnung. Die knappen Übergangsvorschriften des EU-Rechts sehen vor, dass spätestens vier Jahre nach der Veröffentlichung die betroffenen Anlagen im Einklang mit den BVT-Schlussfolgerungen betrieben werden müssen. Es ist daher geboten, mit den Vorarbeiten zur nationalen Umsetzung frühzeitig zu beginnen.

1. Einleitung: Meilensteine des nationalen und europarechtlichen Umweltschutzes an Großfeuerungsanlagen seit den 1980er Jahren

Großfeuerungsanlagen tragen in Deutschland wie auch in vielen anderen Ländern auch heute noch maßgeblich zu Luftschadstoffemissionen und anderen Umweltbelastungen bei. Die Bemühungen zur Begrenzung dieser Belastungen starteten bereits vor mehreren Jahrzehnten. So hat die bundesdeutsche Großfeuerungsanlagen-Verordnung (13. Verordnung unter dem Bundesimmissionsschutzgesetz – 13. BImSchV) in ihrer ersten Fassung von 1983 sehr wirksam zur Senkung der hohen Emissionen an Staub, Schwefeloxiden und Stickstoffoxiden aus dem Anlagenbestand beigetragen. Diese Erfolgsgeschichte stand Pate bei der erstmaligen Einführung von europarechtlichen Mindestanforderungen zur Emissionsbegrenzung an Großfeuerungsanlagen im Jahre 1988. Altanlagen waren zunächst vom Geltungsbereich ausgeschlossen; erst mit der Fortschreibung der EG-Richtlinie Großfeuerungsanlagen (2001/80/EG; GFA-RL) im Jahre 2001 wurden auch bestehende Anlagen erstmals europarechtlich bestimmten Mindestanforderungen zur Begrenzung der SO_2 -, NO_x - und Staubemissionen unterworfen. Die Richtlinie sieht lange Übergangsfristen bis hin zum 1.1.2016 vor.

Insofern sind zahlreiche Ertüchtigungsmaßnahmen an Großfeuerungsanlagen in vielen europäischen Ländern, die in jüngster Zeit durchgeführt worden sind, maßgeblich noch durch dieses „alte“ Regelwerk veranlasst. Nebenbei sei erwähnt, dass die allgemeinen Übergangsbestimmungen für EU-Staaten, die erst in den vergangenen Jahren der EU beigetreten sind, zum Teil noch mehr Spielraum – also Sanierungsfristen über den 1.1.2016 hinaus – für Großfeuerungsanlagen bieten.

Parallel zum Regime der Mindestanforderungen bei Großfeuerungsanlagen betreibt die EU seit 1996 die EU-weite Harmonisierung des Genehmigungsrechtes für Industrieanlagen. Grundlage hierfür ist die IVU-Richtlinie (96/61/EG) aus dem Jahre 1996, die im Jahre 2010 neugefasst worden ist als Richtlinie über Industrieemissionen (2010/75/EU), auch IE-RL genannt. Ein Kernbestandteil der IVU- wie auch der IE-RL ist der Einsatz Best Verfügbarer Techniken (BVT) als zentraler Genehmigungsvoraussetzung. Zur Feststellung, was Best Verfügbare Techniken sind, hat die IVU-RL den sogenannten „Informationsaustausch“ zwischen EU-Staaten und Nichtregierungsorganisationen (Betreiber von Anlagen, Hersteller von Anlagen, Umweltverbänden) initiiert. Dieser Informationsaustausch findet statt für die von der IVU- bzw. der IE-RL erfassten Industriebereiche. Seine Ergebnisse sind zusammengefasst in von der Kommission veröffentlichten sogenannten „BVT-Schlussfolgerungen“ als Kernbestandteil der umfänglicheren BVT-Merkblätter“.

Großfeuerungsanlagen wurden auch von der IVU-RL erfasst; daher fand in den Jahren 2000 bis 2005 ein erster Informationsaustausch über BVT in Großfeuerungsanlagen statt. Ergebnis war das englischsprachige BVT Merkblatt Großfeuerungsanlagen aus dem Jahre 2005; im Jahre 2006 erschien eine Fassung, in der die wesentlichen Kapitel auch in deutscher Übersetzung vorliegen. Die Dokumente können heruntergeladen werden von der UBA-Seite <https://www.umweltbundesamt.de/themen/wirtschaft-konsum/beste-verfuegbare-techniken/sevilla-prozess/bvt-merkblaetter-durchfuehrungsbeschluesse>

Damit unterlagen Großfeuerungsanlagen europarechtlich einerseits den Mindestanforderungen der GFA-RL und andererseits den Anforderungen des Genehmigungsrechts inklusive dem BVT-Ansatz aus der IVU-RL. Zur Konsistenzsicherung hat die EU im Jahre 2010 die Vorschriften der GFA-RL in aktualisierter Fassung in die neue IE-RL als deren Kapitel III überführt; die ebenfalls angepassten Mindestanforderungen zur Emissionsbegrenzung aus Großfeuerungsanlagen finden sich im Anhang V der IE-RL. Regelfrist zur Einhaltung der Mindestanforderungen für bestehende Anlagen ist der 1.1.2016; in einigen Fällen gibt es längere Übergangsfristen bis maximal Ende 2022.

Gleichwohl bleibt für Großfeuerungsanlagen der Dualismus von Mindestanforderungen einerseits und BVT-Ansatz andererseits bestehen. So läuft seit dem Jahre 2011 im Rahmen

des EU-weiten Informationsaustausches die Überarbeitung des BVT-Merkblattes Großfeuerungsanlagen. Mit einer Veröffentlichung seiner Neufassung, insbesondere der Veröffentlichung von BVT-Schlussfolgerungen durch die EU-Kommission ist nach derzeitigem Stand im ersten Halbjahr 2017 zu rechnen. Diese Überarbeitung findet nun unter dem Vorzeichen der IE-RL statt. Diese RL macht im Unterschied zu der Vorgänger-Richtlinie (IVU) die Vorgaben der BVT-Schlussfolgerungen zu den erzielbaren Emissionsbandbreiten bei Einsatz von BVT verbindlich. Die betroffenen Anlagen müssen spätestens vier Jahre nach der Veröffentlichung – also voraussichtlich bis Mitte 2021 - in der Lage sein, im Normalbetrieb Emissionswerte im Bereich der vorgeschriebenen Emissionsbandbreiten oder darunter zu erzielen. Wegen dieses Zusammenhangs und seiner höheren Verbindlichkeit erfährt der Informationsaustausch heute eine sehr viel höhere Beachtung seitens der Akteure als vormals unter der IVU-RL. (Dies gilt auch für BVT-Merkblätter und deren BVT-Schlussfolgerungen für andere Industriebranchen.)

2. Derzeitiger Verfahrensstand (EU)

Derzeit liegen die neuen „amtlichen“ BVT-Schlussfolgerungen für Großfeuerungsanlagen noch nicht vor. Der europäische Prozess zum Informationsaustausch über BVT für diese Anlagen ist jedoch schon so weit fortgeschritten, dass vorbereitende Arbeiten auf nationaler Ebene schon jetzt dringend geboten sind, um eine zeitnahe nationale Umsetzung zu erreichen, wenn die Europäische Kommission die BVT-Schlussfolgerungen in 2017 veröffentlicht. Dieses Vorgehen ist angesichts des erwarteten hohen Änderungsbedarfs in den deutschen Rechtsvorschriften geboten. Derzeit liegt ein nicht öffentlicher sog. „Pre-Final Draft“ des Merkblattes von Februar 2016 vor. Er stellt die Fortschreibung des im Jahre 2013 vorgelegten 1. Entwurfes für eine Fortschreibung dar („D1“), der in der originalen englischen Fassung von der Seite <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/> heruntergeladen werden kann. Die Mitglieder der europaweiten Technischen Arbeitsgruppe (TWG), die im Rahmen des Informationsaustausches eingesetzt worden ist und die aktuell ca. 270 Mitglieder umfasst, haben fast 9000 Kommentare zu diesem 1. Entwurf verfasst. Dieser Entwurf enthält bereits Vorschläge für zahlreiche BVT-Schlussfolgerungen, darunter in großer Zahl Vorschläge zu Emissionsbandbreiten für die wichtigsten Luftschadstoffe bei Anwendung von BVT. Maßgebliche fachliche Grundlage hierfür war eine europaweite Datenerhebung an ca. 600 ausgewählten Großfeuerungsanlagen („Referenzanlagen“), darunter ca. 60 deutsche Anlagen. Das Technische Büro der Kommission mit Sitz in Sevilla („EIPPCB“) hat auf dieser Grundlage die zweite ordentliche Sitzung der TWG im Juni 2015 vorbereitet. Ziel der Sitzung war die Verständigung der TWG über die BVT-Schlussfolgerungen. Die fristgerecht vor der Sitzung vor-

gelegten Dokumente umfassten die überarbeiteten Vorschläge des EIPPCB zu den BVT-Schlussfolgerungen, umfängliche und an den jeweiligen BVT-Schlussfolgerungen orientierte Auswertungen der Datenerhebung sowie ein Hintergrundpapier, das die Ergebnisse der Befassung und Bewertung der wichtigsten der 9000 oben genannten Kommentare enthält. Der jetzt vorliegende „Pre-Final Draft“ enthält die Ergebnisse der Festlegungen der TWG zu den BVT-Schlussfolgerungen und eine vollständige Aktualisierung aller übrigen Kapitel des Merkblattes. Die Mitglieder der TWG hatten bis Mitte März 2016 Gelegenheit zu dessen Kommentierung. Das EIPPCB wird nun die finale Fassung vorbereiten und damit den Weg ebnen für die europarechtlich vorgesehenen Verfahrensschritte – Stellungnahme des Forums nach Art.13 und Verfahren nach Art. 75 der IE-RL- bis zur letztlich angestrebten Verabschiedung und Veröffentlichung der BVT-Schlussfolgerungen durch die Kommission in allen Amtssprachen der Europäischen Union.

3. Nationale Umsetzung

Die große Mehrzahl der BVT-Schlussfolgerungen für Großfeuerungsanlagen betrifft Emissionsbandbreiten für Luftschadstoffemissionen bei Anwendung von BVT. Die nationale Umsetzung konzentriert sich daher in einem ersten Schritt darauf, den Änderungsbedarf in der 13. BImSchV zu prüfen. Da der Geltungsbereich des Merkblattes auch Großfeuerungsanlagen umfasst, die Abfälle mitverbrennen, ist ebenso der Änderungsbedarf in der für solche Anlagen maßgeblichen 17. BImSchV (Verordnung über die Verbrennung und Mitverbrennung von Abfällen) zu prüfen.

Die BVT-Schlussfolgerung zum gereinigten Abwasser des REA-Wäschers erfordert eine Anpassung der abwasserrechtlichen Anforderungen des Anhangs 47 zur Abwasserverordnung. BVT-Schlussfolgerungen zu Emissionen im Sinne der IE-RL – dazu gehören die Emissionen in die Luft und die Gewässer – sind verbindlich im Sinne des Art. 15 (3) der IE-RL. Daher sind solche BVT-Schlussfolgerungen umzusetzen in Form von emissionsbegrenzenden Anforderungen, die sicherstellen, dass die Betriebswerte der Anlagen sicher im Bereich der festgestellten Emissionsbandbreiten oder auch darunter liegen. Die Einhaltung dieser Anforderungen ist zu überwachen – auch hierzu wird es BVT-Schlussfolgerungen geben.

Andere BVT-Schlussfolgerungen, die nicht Emissionen betreffen und in diesem Aufsatz nicht weiter behandelt werden, sind bei der nationalen Umsetzung gemäß Art. 14 (3) der IE-RL analog zu den vormaligen Vorschriften der IVU-RL zu behandeln (BVT-Schlussfolgerungen

dienen als Referenzdokument für die Festlegung der Genehmigungsaufgaben.) Darunter fallen z.B. die BVT-Schlussfolgerungen zu der Energieeffizienz.

3.1 Übergreifende Aspekte

In folgenden Bereichen zeichnet sich aus den erwarteten BVT-Schlussfolgerungen und ihrem Zuschnitt ein grundlegender Überarbeitungsbedarf der 13. BImSchV ab:

1. Zeitraumbezug von Grenzwerten bei kontinuierlicher Überwachung

Die 13. BImSchV enthält bisher Emissionsgrenzwerte zur Vorsorge gegen schädliche Umweltwirkungen, die im Falle einer kontinuierlichen Überwachung auf den Tag und die halbe Stunde bezogen sind¹; künftig werden an zahlreichen Stellen in der Verordnung zusätzlich Grenzwerte einzufügen sein, die auf das Jahr bezogen sind, nämlich überall dort, wo es BVT-Schlussfolgerungen gibt mit Emissionsbandbreiten, die auf das Jahr bezogen sind. Das trifft auf eine große Zahl von Schlussfolgerungen zu, einschließlich jenen, die sowohl Bandbreiten für das Jahr wie auch Bandbreiten für den Tag festlegen.

Damit Jahresgrenzwerte handhabbar bleiben für die Überwachungsbehörde wie für den Betreiber, sollten sie gleitend für die jeweils letzten 365 Tage gelten.

Gleichzeitig soll die in Deutschland bewährte Systematik von Grenzwerten, die im Tages- und Halbstundenmittel einzuhalten sind, durchgehend aufrecht erhalten werden, also auch in den Fällen, in denen die BVT-Schlussfolgerungen nur Bandbreiten mit Bezug auf das Jahr vorschreiben.

Die parallele Überwachung von Tages- und Jahresemissionsgrenzwerten wird auch eine Überarbeitung der *Bundeseinheitlichen Praxis bei der Überwachung der Emissionen* notwendig machen, https://www.umwelt-online.de/recht/luft/ueberw_ges.htm

2. Ermittlung von betrieblichen Jahresmittelwerten

¹ Die im § 11 der 13. BImSchV festgelegten und auf das Jahr bezogenen Emissionsgrenzwerte dienen der Erfüllung von Umweltqualitätsnormen und sind europarechtlich begründet im Art. 18 der IE-RL, der über BVT hinausgehende Maßnahmen vorschreibt, wenn anders die Umweltqualitätsziele nicht erreicht werden können.

Künftig müssen validierte Jahresmittelwerte auf der Grundlage der validierten Halbstundenmittelwerte bestimmt werden (erfolgt derzeit nach § 22 Abs. (4) auf der Grundlage von validierten Tagesmittelwerten).

3. Jahreswerte auf der Basis von Einzelmessungen

Viele BVT-Schlussfolgerungen weisen Emissionsbandbreiten aus, die bezogen sind auf den Mittelwert von einer oder von mehreren Einzelmessungen in einem Jahr. Eine strikte 1:1 Umsetzung führt hier zu einer Vervielfachung des bisherigen Aufwandes für Einzelmessungen infolge verkürzter Perioden, in denen regelmäßig wiederkehrend zu überwachen ist. Gleichzeitig aber fällt die EU-Regelung deutlich hinter bestehendes deutsches Recht zurück, das vorschreibt, dass kein Ergebnis einer Einzelmessung oberhalb des Grenzwertes liegen soll. Hier wird es nötig, eine Lösung zu finden, die unverhältnismäßigen Aufwand vermeidet und gleichzeitig nicht hinter geltendes Recht zurückfällt.

4. Anpassung von emissionsbegrenzenden Anforderungen

Dort, wo Anpassungen von Grenzwerten infolge von BVT-Schlussfolgerungen zu Emissionsbandbreiten notwendig werden, sind die neuen Grenzwerte im Einzelfall zu prüfen und festzulegen. Eine pauschale Orientierung an dem oberen Spannenwert ist nicht zielführend; auch Grenzwerte, die im mittleren oder unteren Bereich der jeweiligen Bandbreite liegen, können sachlich geboten sein wie z.B. bei der Festlegung von neuen Quecksilberemissionsgrenzwerten.

Sind deutliche Herabsetzungen von Emissionsgrenzwerten zu erwarten, wird dies auch dazu führen, dass viele eingesetzte und am Markt erhältliche Messeinrichtungen eine neue Zertifizierung benötigen, die nachweist, dass die Messeinrichtung auch den neuen Grenzwert anforderungskonform überwachen kann – so auch im Hinblick darauf, dass die Messeinrichtung die maximal zulässige Messunsicherheit nicht überschreitet (Anforderung an die Genauigkeit der Messeinrichtung). Es sind daher Weiterentwicklungen der Technik der Messeinrichtungen zu erwarten. Für besonders niedrige Quecksilbergrenzwerte ist darüber hinaus zu erwarten, dass zur Überwachung von jahresbezogenen Grenzwerten Verfahren der Langzeitprobenahme² die kontinuierlich arbeitenden Messeinrichtungen ergänzen können –

² Normungsaktivitäten in diese Richtung werden von der CEN Arbeitsgruppe TC264-WG8 betrieben („Development of standard method for determining total gaseous mercury using sorbent traps for periodic and long term measurement“); förmlich verfügbar sein soll die neue Norm im Jahr 2018.

zumindest solange, bis Letztere soweit fortentwickelt worden sind, dass sie die Grenzwerte ebenfalls sicher überwachen können.

3.2 Bewertung von BVT-Emissionsbandbreiten

Aus der Vielzahl der BVT-Schlussfolgerungen seien mit Tabelle 1 jene für die jahresbezogenen Emissionsbandbreiten für SO_2 , NO_x , Staub und Quecksilber bei großen bestehenden Kohlekraftwerken benannt. Das Gros der deutschen Anlagen wird die Werte unter Nutzung der vorhandenen Abgasreinigungstechnik – ggf. mit Maßnahmen zu deren Optimierung – einhalten können oder fährt schon heute mit Betriebswerten in den genannten Bereichen. Gelb unterlegt sind jene Bereiche, in denen es Anlagen gibt, die nach derzeitigem Wissensstand höheren investiven Aufwand betreiben müssen. Das betrifft zum Einen den Schadstoff NO_x für die große Mehrzahl der Braunkohlekraftwerke; sämtliche Anlagen betreiben bisher ausschließlich primäre Maßnahmen zur NO_x -Minderung, Abgasreinigungseinrichtungen hierfür gibt es in diesen Anlagen nicht – im Unterschied zu den meist mit SCR ausgerüsteten Steinkohlekraftwerken. Die Braunkohlekraftwerke können die derzeit geltenden Grenzwerte von 200 mg/m^3 am Tag knapp einhalten; Betriebswerte im Jahresmittel von 175 mg/m^3 und weniger machen für das Gros der Anlagen eine umfängliche Nachrüstung mit Abgasreinigungseinrichtungen erforderlich (SCR oder SNCR); unterstellt man einen künftigen Grenzwert von 175 mg/m^3 , wird ersichtlich, dass dieser Aufwand für die zu erwartende bescheidene zusätzliche Emissionsminderung nicht verhältnismäßig wäre. Lediglich im Falle einer Grenzwertfestsetzung im unteren Bereich, also z.B. bei 85 mg/m^3 , wäre ein deutliches Minderungspotenzial, verbunden mit spezifisch geringeren Kosten, möglich. Da die BVT-Schlussfolgerung zur Erzielung der Bandbreite gegen den Vorschlag von Deutschland auch den ausschließlichen Einsatz von primären Maßnahmen zulässt, hat Deutschland zu dieser Bandbreite einen sog. Split View eingereicht und schlägt stattdessen unter Hinweis auf die Datenauswertung der BVT-Referenzanlagen für die obere Bandbreite einen Wert von 190 mg/m^3 vor (Notwendigkeit der sachgerechten Auswertung der Daten im Kontext mit der Formulierung der BVT).

Tabelle 1: Jahresbezogene Emissionsbandbreiten für bestehende große
Kohlekraftwerke (> 1000 MW Feuerungswärmeleistung)

Brennstoff	SO ₂	NO _x	Staub	Hg
	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	µg/m ³
Steinkohle	10 bis 130	65 bis 150	2 bis 8	< 1 bis 4
Braunkohle	10 bis 130 *)	< 85 bis 175	2 bis 8	< 1 bis 7

*) bei Einsatz von s-reichen heimischen Braunkohlen 0,03*SO_{2roh},
max. 320 mg/m³

Für Quecksilber ergibt sich ein anderes Bild: hier werden nur einzelne Braunkohlekraftwerke größeren investiven Aufwand betreiben müssen, um niedrige Betriebswerte zu erreichen; dies gilt dann, wenn Betriebswerte unter 1 µg/m³ im Jahresmittel erzielt werden sollen. Dieser Aufwand ist jedoch verhältnismäßig, da diese wenigen Anlagen überproportional zu den Quecksilberemissionen des deutschen Kraftwerksparks beitragen und der umweltbezogene Handlungsdruck groß ist (Minamata-Konvention, EU-Quecksilberstrategie, saubere fossile Kraftwerke als Partner der Energiewende). Nicht zu unterschätzen ist auch die positive Auswirkung auf Deutschland als Industriestandort in der deutschen und internationalen Öffentlichkeit, wenn der Nachweis erbracht wird, dass die Anlagen strengere Standards erfüllen können als es die US-amerikanischen Kohlekraftwerke nach US-Recht müssen.

Neu in die deutschen Vorschriften müssen auch emissionsbegrenzende Anforderungen bezüglich Ammoniak eingeführt werden, und zwar dann, wenn die Anlagen mit Einrichtungen zur selektiven katalytischen oder selektiven nicht-katalytischen Reduktion von Stickstoffoxiden ausgerüstet sind (SCR, SNCR). Der Pre-Final Draft schlägt hier eine kontinuierliche Überwachung und eine Bandbreite der Betriebswerte im Jahresmittel zwischen < 3 und 10 mg/m³ vor. Bei Einsatz von SCR kann abweichend davon eine einmal jährliche Einzelmessung erfolgen, wenn die Emissionen nachweislich hinreichend stabil sind.

Die nationale Umsetzung wird dadurch erschwert, dass auch andere kürzlich aktualisierte BVT-Merkblätter sinngemäße BVT-Schlussfolgerungen zu Ammoniak enthalten, jedoch mit abweichenden Emissionsbandbreiten, so etwa in den BVT-Merkblättern zu Papier/Zellstoff und zu Raffinerien. Hier bedarf es auf nationaler wie auch mittelfristig auf EU-Ebene verstärkter Anstrengungen für eine verbesserte Kohärenz zwischen den verschiedenen BVT-Merkblättern.

Die BVT-Schlussfolgerung zum gereinigten Abwasser aus REA-Wäschern zur SO_2 -Abscheidung nennt deutlich geringere Betriebswerte im Vergleich zum bestehenden Merkblatt. Diese Werte spiegeln die Fortschritte, die in den Anlagen in den letzten 10 Jahren durch unterschiedliche Maßnahmen erzielt worden sind, etwa durch Nachrüstung einer zweiten Fällungsstufe zur gezielten Ausschleusung von Hg-haltigem Abwasserschläm. So nennt der Pre-Final Draft für Quecksilber einen Betriebswertebereich zwischen 0,2 und 3 $\mu\text{g/ltr}$, bezogen auf das Tagesmittel.

Die nationalen Tätigkeiten zur Anpassung des hier relevanten Anhangs 47 zur Abwasserverordnung umfassen neben der Neufestsetzung von Grenzwerten auch die Überprüfung der Vorschriften zu ihrer Einhaltung.

TA Luft 2017: Die wichtigsten geplanten emissionsseitigen Änderungen für Betreiber und Behörden

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

Kurzfassung

Die 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.

Derzeit führt der Gesetzgeber eine Novelle der TA Luft durch. Teilentwürfe der geänderten TA Luft wurden an Industrie, NGO's und Länder versandt, um frühzeitig Gespräche führen zu können. Derzeit findet die Auswertung dieser Gespräche statt. Ein Referentenentwurf soll bis Mitte des Jahres vorliegen. Ziel ist es, die TA Luft innerhalb der laufenden Legislaturperiode zu novellieren.

1. 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, Dynamisierungsklau-

seln, Minimierungsgebote und Zielwerte, was gegenüber einer Rechtsverordnung wichtige und notwendige Spielräume ermöglicht.

2. 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 wurde v.a. zur Umsetzung von BVT-Schlussfolgerungen aufgrund der Industrieemissionsrichtlinie [2] und anderer Europäischer Vorschriften, wie z.B. die EU Verordnung über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen (CLP-VO) [3] und die EU Richtlinie zur Begrenzung der Emissionen bestimmter Schadstoffe aus mittelgroßen Feuerungsanlagen (MCP-RL) [4] notwendig.

Grundsätzlich wurde die gesamte TA Luft 2002 (239 Seiten) [1] überprüft. In der gesamten TA Luft wurden 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 wurden.

Besonderes Augenmerk wird neben der Nr. 5 Anforderungen zur Vorsorge gegen schädliche Umwelteinwirkungen (Emissionsteil) auf die Nr. 4 Anforderungen zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen (Immissionsteil) und gelegt werden.

Mit dieser Überarbeitung 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) 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 sollen [6]. Seit Beginn 2015 werden BVT-Schlussfolgerungen durch sektorale Verwaltungsvorschriften umgesetzt. Eine solche Verwaltungsvorschrift wurde für die Chlor-Alkali-Industrie erarbeitet und bekannt gegeben [7]. In Kürze werden weitere sektorale Verwaltungsvorschriften für Anlagen der Papier- und Zellstoffindustrie, der Holzwerkstoffindustrie, der Nicht-Eisenmetallindustrie und für Raffinerien folgen. Diese BVT-Schlussfolgerungen sollen bei der laufenden Novelle der TA Luft berücksichtigt werden. Zukünftige BVT-Schlussfolgerungen die nach Fertigstellung der TA

Luft 2017 von der EU veröffentlicht werden, sollen mit dem neu in Nr. 5.1.1 Absatz 5 verankerten Verfahren umgesetzt werden.

Notwendig wird diese Überarbeitung 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 die Vollzugsempfehlung LAI/UMK-Vollzugsempfehlung Formaldehyd vom 9.12.2015 [8]. Diese enthält einen allgemeinen Emissionswert für Formaldehyd von 5 mg/m^3 oder $12,5 \text{ g/h}$ und für 15 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 des LAI für alveolengängigen (PM₄), kristallinen Quarzfeinstaub wurde bereits 2007 beschlossen und in der neuen TA Luft umgesetzt. Umfangreiche Bundes-Ländermessprogramme haben gezeigt, dass in der Regel eine anspruchsvolle Gesamtstaubbegrenzung geeignet ist, ein allgemeinen Emissionswert von $0,5 \text{ mg/m}^3$ (Nr. 5.2.7.1.1 Karzinogene Stoffe, Kl. II) für kristallinen Quarzfeinstaub einzuhalten. Eine besondere Anforderung erscheint nur bestimmte Aggregate nötig, die quarzhaltige Materialien verarbeiten.

Darüber hinaus wurden in Nr. 5.2.7.1.1 Karzinogene Stoffe vorhandene Einstufungen überprüft und weitere umwelt- und emissionsrelevante Stoffe ergänzt. In einem Forschungsvorhaben des Umweltbundesamtes [9] wurde für 35 emissionsrelevante Stoffe nach einer Standardmethode deren krebserzeugende Wirkstärke bei einer theoretischen Exposition gegenüber $1 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ abgeleitet. 20 dieser Stoffe stammen aus in der TA Luft von 2002 bestehenden Klassierungen, vier Stoffe sind von der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft für Immissionsschutz (LAI) bewertete Stoffe und 11 Stoffe oder Stoffgruppen wurden zusätzlich neu bewertet. Entsprechend den Ergebnissen wurden sie dann, bis auf Formaldehyd, einer von drei Wirkungsklassen (WK) mit maximal zulässigen Emissionswerten zugeordnet.

Weitere Änderungen wurden in folgenden Nummern bzw. Abschnitten vorgeschlagen:

- Konkretisierung des Gewollten in Nr. 2 Begriffsbestimmungen, Nr. 5.1 Vorsorge/Allgemeines bei Begriffsbestimmungen und Nr. 5.3 Messung und Überwachung der Emissionen
- Umsetzung allgemeiner BVT-Schlussfolgerungen in Nr. 3.6 (Prüfung der Betriebsorganisation des Anlagenbetreibers in Hinblick auf Erfüllung von Betreiberpflichten)

- Nr. 4 Anforderungen zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen (Ausbreitungsrechnung, BNatSchG (mit Regelungen in neuen Anhängen für Gebiete von gemeinschaftlicher Bedeutung und Stickstoffeinträge, etc.) und Einarbeitung der Geruchsimmissions-Richtlinie (GIRL in Nr. 4.3.2).
- Änderung bei Depositionswerten (Tab. 5 Nr. 4.4.3) und Bagatellschwellen (Tab. 7 Nr. 4.6.1.1)
- Nr. 5.2.7.1.2 Keimzellmutagene Stoffe und 5.2.7.1.3 Reproduktionstoxische Stoffe: Festlegung von Emissionswerten (LAI Ausschuss LWV)
- Anpassungen in Nr. 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 (Nr. 5.2.9)
- Änderung der Nr. 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;

4. Konzeptionelle Grundlagen der Überarbeitung

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 BImSchG [10] wird dann eine neugefasste TA Luft verabschiedet (keine Änderungs-VwV) und veröffentlicht.

Hinsichtlich des Vorsorgeteils sind insbesondere die Anforderungen in Nr. 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.

5. Zusammenfassung, weiteres Vorgehen und Zeitplan

Die Novelle der TA Luft 2002 wurde v.a. zur Umsetzung von BVT-Schlussfolgerungen und der Anpassung an aktuelle Regelwerke, wie der CLP-VO [3] und der MCPD-RL [4] notwendig. Darüber hinaus wurden im aktuellen Entwurf neben notwendigen Aktualisierungen, Korrekturen und Ergänzungen die geänderte 4. BImSchV sowie Vollzugsempfehlungen der Länder berücksichtigt und eine Harmonisierung mit §34 des BNatSchG angestrebt.

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- und 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 soll von zwei Grundsätzen bestimmt sein: Transparenz und Nachvollziehbarkeit. Aus diesem Grund wurden seit Juni 2015 zahlreiche Gespräche mit Industrie, Verbänden, NGO's und Ländern geführt. Die Beratungsergebnisse werden derzeit in einen neuen TA Luft-Entwurf eingearbeitet.

Nach erfolgter Ressortabstimmung wird ein Referentenentwurf erstellt, der in das Verfahren zum Erlass von Verwaltungsvorschriften nach § 48 BImSchG mit Anhörung beteiligter Kreise nach § 51 BImSchG eingespeist wird. Ziel ist es, bis Mitte 2017 eine neue TA Luft zu veröffentlichen.

- [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 (EU) 2015/2193 vom 25. November 2015 zur Begrenzung der Emissionen bestimmter Schadstoffe aus mittelgroßen Feuerungsanlagen in die Luft; Amtsblatt der Europäischen Union L 313/1
- [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] LAI Vollzugsempfehlung Formaldehyd <http://www.lai-immissionsschutz.de/servlet/is/20172/>
- [9] 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>
- [10] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz -BImSchG) 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

Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken

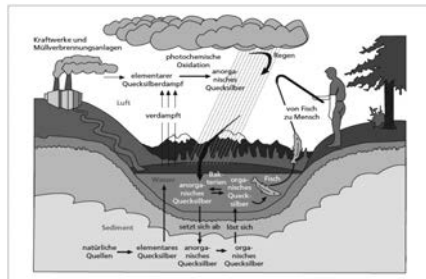
Dr.-Ing. **Bernd Heiting**, Heiting Consulting UG, Krefeld

Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken

Nur ein Problem in den USA ?

- Hg-Gehalt im Blut von erwachsenen US-Bürgern: 5,4 µg/l
- Hg-Gehalt im Blut von erwachsenen deutschen Bürgern: 2,3 µg/l
- Ursachen für den erhöhten (doppelt so hohen) Hg-Gehalt liegen im wesentlichen im erhöhten Süßwasser-Fischkonsum der US-Bevölkerung
- USA besitzen eine wesentlich höhere Binnensee-Dichte als Deutschland (1/7 der Süß-Wasservorräte der Welt)
- Hg wird durch Methyl-quecksilber (MeHg) aus den Fischen aufgenommen

Quelle: Antwort der Bundesregierung,
Drucksache 17/8776, 29.02.2012



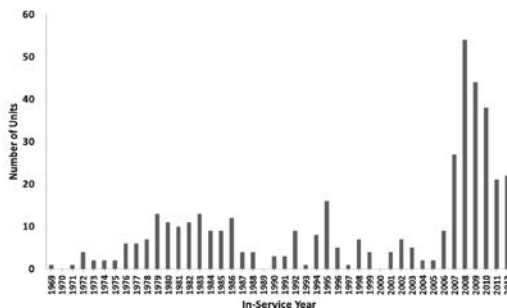
Quelle: Kohlekraftwerke im Focus der Quecksilberstrategie, Rolf Beckers, UBA

Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken

Nur ein Problem in den USA ?

- **Stand bis 2006:** Es sind nur 30 % US-Kraftwerksblöcke mit Naß-REA ausgerüstet. Gründe für geringe REA-Nachrüstung: Emissionshandel
- **Gesamtbestand:** ca. 1100 Kohle-Kraftwerksblöcke (Units)

U.S. Utility FGD Installation History



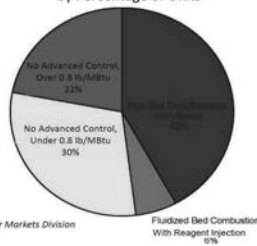
Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken

Nur ein Problem in den USA ?

- **Stand 2012:** Nur Anzahl-mäßig 42 % der US-Kraftwerksblöcke sind mit Naß-REA ausgerüstet
- **Konsequenz:** Die übrigen ungereinigten Kraftwerkskohleblöcke emittieren Quecksilber nahezu ungefiltert

SO₂ Control Type for Coal-Fired Acid Rain Units (2012)

by Percentage of Units



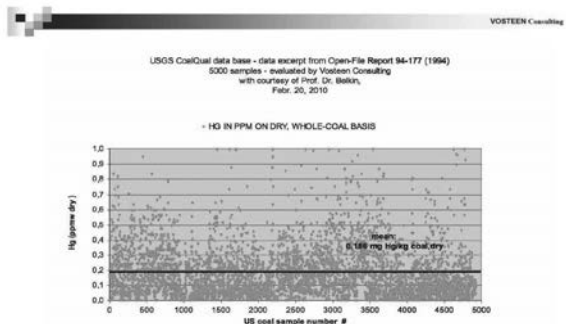
Source: EPA Clean Air Markets Division

Fluidized Bed Combustion
With Reagent Injection
0%

Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken

Nur ein Problem in den USA ?

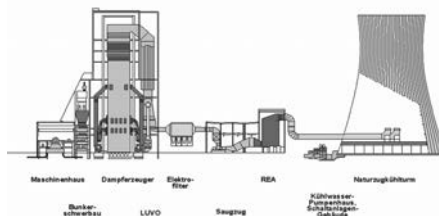
- Der Hg-Gehalt der deutschen Importsteinkohlen liegt im Mittel nur bei 0,07 bis 0,12 mg/kg
- Der Hg-Gehalt der US-Kohlen streut sehr stark. Im Mittel liegt der Hg-Gehalt bei 0,19 mg/kg, also etwa doppelt so hoch wie in Deutschland



Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken

Nur ein Problem in den USA ?

- Die Hg-Abscheidung aus dem Rauchgas erfolgt im wesentlichen in der Naß-REA (Abscheidegrad größer 70 %). Aber nur 42 % der US-Kraftwerke scheiden Hg über einen Naßwäscher ab.
- Daraus ergibt sich eine mittlere spezifische Hg-Emissionskonzentration mit dem Rauchgas von US-Kraftwerken von größer 13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Dagegen sind über 95 % der deutschen Kohlekraftwerke mit einer Naß-REA ausgerüstet. Die mittlere Hg-Emission im Rauchgas der deutschen Kohlekraftwerke liegt etwa bei 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.



Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken

Nur ein Problem in den USA ?

- Das bedeutet, daß die US-Kohlekraftwerke mit dem Rauchgas mehr als 4 mal so viel Quecksilber emittieren als deutsche Kohlekraftwerke.
- Die USA haben ein Quecksilber-Emissionsproblem. Die Hauptgründe liegen in der verfehlten Nachrüstung der Kohlekraftwerke mit Rauchgasreinigungseinrichtungen.
- Daher hat die US-EPA die Hg-Emissionen auf 1,2 britische Pfund Quecksilber pro 1000 Mrd. "British Thermal Units" begrenzt.
- Die Größe der Hg-Grenzwertkonzentration bezieht sich in der Regel auf den Energiegehalt der Kohle und bedeutet umgerechnet auf die Emission mit dem Rauchgas für Steinkohlekraftwerke mit Importkohle etwa 1,51 µg/m³ Rauchgas. Für Braunkohlekraftwerke existiert ein höherer Hg-Grenzwert: 5,08 µg/m³ (siehe nächste Folien).

Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken

Umrechnung US Grenzwerte für Quecksilber

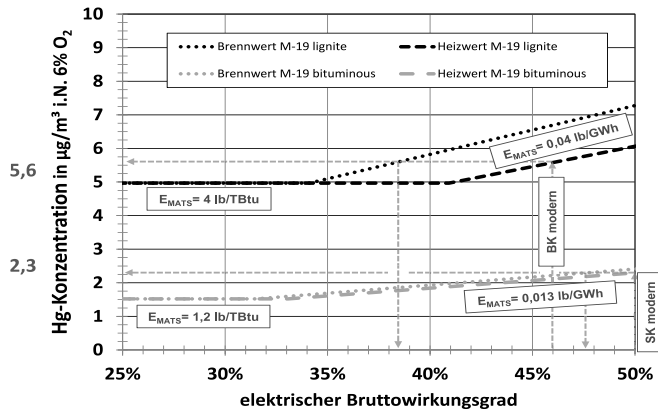
- Fortlaufende 30-Tage-Mittelwert-Grenzwerte:

Bestehende Steinkohle-Kraftwerke:	0,013 lb/GWh bzw. 1,2 lb/TBtu
Neue Steinkohle-Kraftwerke:	0,003 lb/GWh
Bestehende Braunkohle-Kraftwerke:	0,040 lb/GWh bzw. 4 lb/TBtu
Neue Braunkohle-Kraftwerke:	0,040 lb/GWh
- Normzustand:
 - 13. BImSchV 273,15 K; 101300 Pa $\Rightarrow V_{m, \text{BImSchV}} = 22,414 \text{ m}^3/\text{kmol}$
 - USA EPA 293,15 K; 101300Pa $\Rightarrow V_{m, \text{US}} = 24,055 \text{ m}^3/\text{kmol}$
 $\Rightarrow \text{„BImSchV-m}^3\text{N“ etwa 7\% kleiner}$
- Bezugsrestsauerstoffgehalt:
 - 13. BImSchV: 6 %-vol
 - USA: 0 %-vol
- Die zugeführte Brennstoffwärme wird nach US EPA MATS auf der Basis des Brennwerts berechnet
 Brennwert Rohbraunkohle beträgt etwa das 1,2-fache des Heizwerts
 Brennwert Steinkohle beträgt etwa das 1,05-fache des Heizwerts

Quelle: Prof. Kather, TU Hamburg Harburg

Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken

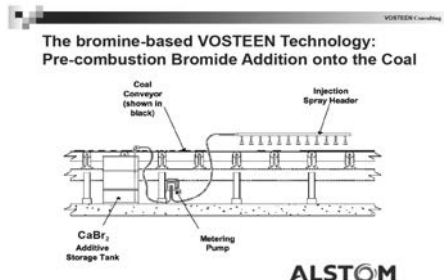
Umrechnung US Grenzwerte für Quecksilber



Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken

Welche Maßnahmen haben die US-Kraftwerke getroffen?

- An etwas mehr als 50 Kraftwerksblöcken werden Bromsalze (CaBr_2) in den Kessel nach dem Verfahren von Prof. Vosteen eingebracht
- Bei etwas mehr als 100 Kraftwerksblöcken werden mit Bromsalzen dotierte Aktivkohlen und andere spezielle Aktivkohlen vor Staubfilter zudosiert.
- Bei Kraftwerksblöcken, die keine Naß-REA besitzen, werden beide o.g. Verfahren parallel getestet und eingesetzt



Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken

Lassen sich die US-Maßnahmen auf deutsche Kraftwerke übertragen?

- Die Reststoffe aus US-Kraftwerken (Flugasche, Gips, Gips-slurry) werden zum größten Teil deponiert ("Landfill"). Hg: "Bring it back to the earth".
- Die Reststoffe aus deutschen Kraftwerken werden zu weit über 90 % verwertet und gehorchen festgelegten Qualitätskriterien.
- Die Flugaschen sind nach EN 450 zertifiziert und dürfen bestimmte Gehalte an Unverbranntem nicht überschreiten.
- Gips wird als integraler Bestandteil des Herstellungsprozesses im Kraftwerk erzeugt. Die Qualitätskriterien sind die Basis für die Beurteilung der Gipsqualität und sind für die Baustoffindustrie und zwischen Erzeuger und Abnehmer europaweit einheitlich abgestimmt
- Die o.g. Frage wird mit nein beantwortet. Es besteht die Gefahr, daß durch die Zugabe von Additiven aus Wertstoffen Abfälle werden, die deponiert werden müssen. Ferner besteht die Gefahr, daß sich die Wertstoffe mit Quecksilber anreichern.

Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken

Lassen sich die US-Maßnahmen auf deutsche Kraftwerke übertragen?

„In den USA kommen in den Steinkohlekraftwerken unterschiedliche Maßnahmen zur zusätzlichen Quecksilberabscheidung zur Anwendung. Ob diese jeweils als Stand der Technik anzusehen sind, hängt nicht nur von dem Nachweis ab, dass sie sich im alltäglichen Anlagenbetrieb bewähren; neben der bezweckten und erzielten Minderung der Quecksilbergehalte im Reingas ist vielmehr auch zu prüfen, wo und in welcher Form das abgeschiedene Quecksilber verbleibt. So ist eine **bloße Verlagerung der Emissionen von der Luft- auf die Wasserseite zu vermeiden; schließlich sollte auch ein verstärkter Eintrag von Quecksilber in Kraftwerksnebenprodukte wie Flugasche oder REA-Gips vermieden werden.** Vor diesem Hintergrund sind z.B. **Verfahren, die mit einer Aktivkohleindüngung in den Abgasstrom vor dem Elektrofilter arbeiten, kritisch zu betrachten**, sei es, dass eine Verwertung als Flugasche wegen zu hoher Aktivkohleanteile gefährdet ist, oder sei es, dass im Falle einer weiterhin zulässigen **Flugascheverwertung vermehrt Quecksilber in andere Stoffkreisläufe – z.B. in Bauprodukte – eingeschleust wird**“

Quelle: Antwort deutscher Bundestag Drucksache8/993, 02.04.2014

Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken

Sind die US Kraftwerke Vorreiter in Sachen Umweltschutz?

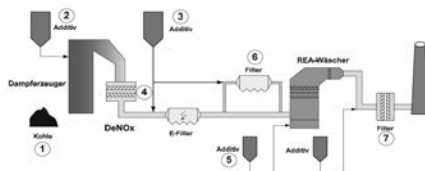
- Der neue Hg-Grenzwert von ca. $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. $5,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ist in den USA ein Novum und bedeutet eine Reduzierung der Hg-Emissionen um mehr als 90 %
- Jedoch werden seit Jahrzehnten in den USA bei weit mehr als über 50 % der Kraftwerke die Schwefeldioxide und Stickoxide ungereinigt an die Luft emittiert
- Seit Juni 2015 ist die EPA Maßnahme in den USA gestoppt: "The U.S. Supreme Court released a ruling to reject the EPA's Mercury and Air Toxics Standards (MATS). The court ruled in a decision that the EPA interpreted the Clean Air Act improperly in crafting the regulation because it did not consider the costs of emissions reductions."
- In Deutschland werden seit mehr als 25 Jahren alle Kraftwerke mit Wirkungsgraden von mehr als 90 % entschwefelt, zu mehr als 70 bis 80 von Stickoxiden gereinigt und zu mehr als 70 % von Quecksilber gereinigt

Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken

Welche Möglichkeiten bestehen für deutsche Kraftwerke

- Für eine Hg-Emissionsreduzierung sind folgende Maßnahmen verfügbar:
 - Verbesserung der Hg-Oxidation, Option 1,2 und 4
 - Verbesserung der Hg-Abscheidung, Option 3, 6 und 7 und im Wäscher
 - Verhinderung einer Hg (0) Re-Emission aus Wäschersuspension, Option 5 und im Wäscher

Optionen für eine Quecksilberabscheidung



Quelle: Winkler, STEAG HDT, 13.04.2007

Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken

Welche Techniken stehen zur Verfügung

- Verbesserung der Hg-Oxidation:
 - Bildung von HgCl_2 über die Oxidation in der letzten DeNOx-Katalysatorlage (wenig NH_3 -Überschuß)
 - Einsatz eines speziellen TRAC-Oxidationskatalysator (Hitachi Plattenkat)
 - Zugabe einer Bromlösung auf die Kohle zur Oxidation des Quecksilbers zum HgBr_2 (Vosteen)
 - Zugabe einer Ammoniumchloridlösung anstelle NH_3 -Wasser vor DeNOx-Kat (Mitsubishi-Verfahren)
- Verbesserung der Hg-Abscheidung:
 - Zugabe von Aktivkohle vor E-Filter
 - Zugabe von Aktivkohle mit einem nachzurüstenden Schlauchfilter nach E-Filter
 - Einbau eines Tray oder REA+ -Füllkörperkontakts in den Wäscher

Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken

Welche Techniken stehen zur Verfügung

- Verhinderung einer Hg (0) Re-Emission aus Wäschersuspension :
 - Erhöhte Oxiluft-Zugabe zum Wäscher (Überwachung Redoxpotential) zur Verhinderung einer Hg-Reduktion bzw. partiellen Sulfitbildung
 - Hohe Eindickung der Chloride im Waschwasser (wenig Abwasser) und Bildung von HgCl_4 -Komplexen
 - Zugabe von Aktivkohle zur Absorbersuspension zur adsorptiven Bindung von Hg
 - Zugabe von TMT 15 als Hg-Fällungsmittel zur Wäschersuspension
 - Aufbau einer speziellen Suspensions-Kreislaufführung mit kontinuierlicher Hg-Ausfällung um Wäschersuspension von Hg abzureichern

Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken

Welche Untersuchungen wurden durchgeführt in Deutschland

- Seit 2008 erforscht der VGB für seine Mitglieder die Mechanismen der Quecksilberabscheidung
- Ergebnisse wurden in der Fachzeitschrift VGB PowerTech veröffentlicht , auf VGB Workshops präsentiert oder in Gremien diskutiert
- Ergebnisse werden auf der VDI Wissensforum Konferenz „Messung und Minderung von Quecksilberemissionen“ vorgetragen

- Als Ergebnis einer Experten Konferenz von Betreibern ist festzuhalten:

Es gibt kein technisch einheitliches Verfahren zur Hg-Abscheidung

Die unterschiedlichen Einflussgrößen auf die Hg-Abscheidung und deren Querempfindlichkeiten zueinander sind noch nicht vollständig erforscht

Die bisherigen Versuchsergebnisse lassen sich nicht verallgemeinern

Die auf dem Markt verfügbare Messtechnik ist zum Messen von niedrigen Hg-Konzentrationen nur bedingt geeignet

Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken

Welche Besonderheiten treten auf?

- An einem Steinkohleblock werden zeitweise sehr niedrige Hg-Emissionswerte - kleiner $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ erreicht. Einige Monate später liegt der Emissionswert 2 bis 3 fach höher
- An zwei unterschiedlichen Braunkohleblöcken werden bei gleichartiger Kohle in einem Fall nur 20 % des Hg oxidiert, am anderen Block wird 80 % Oxidationsgrad (Hg Cl₂) erreicht.
- Bei Kohlewechsel wird plötzlich ein starker Anstieg der Hg-Emissionen verzeichnet. Kohleanalysen weisen jedoch nur einen leicht höheren Hg-Gehalt nach
- Bei einem Wäscher wird eine starke Re-Emission von Hg(0) verzeichnet, ein anderer vergleichbarer Wäscher hat keine Re-Emission von metallischem Quecksilber



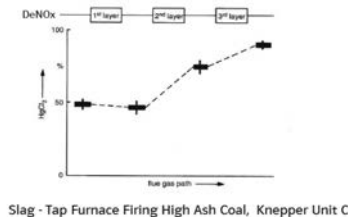
Gibt es ein Patentrezept?

Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken

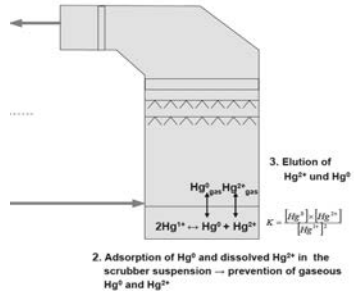
Wo besteht Optimierungspotential ohne Einfluß auf die Verwertung der Kraftwerksprodukte?

- Kombination aus Oxidation im DeNOx-Katalysator und Verhinderung einer Re-Emission aus Wäscher

Oxidation of Mercury on HD Catalyst Layers



Source: Gutberlet et al., VGB Kraftwerkstechnik 72 (1992), p. 586 ff

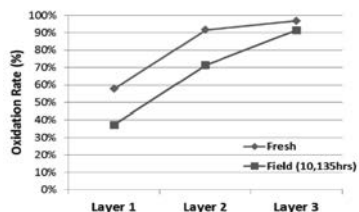


Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken

Wo besteht Optimierungspotential ohne Einfluß auf die Verwertung der Steinkohle-Kraftwerksprodukte?

Tests zur Hg-Oxidationsverbesserung mit dem DeNOx Katalysator

- Bereits in der Testphase: Spezieller Hitachi Hg-Plattenkatalysator (TRAC), im Einsatz EON Kraftwerk Staudinger Block 5 und 750 MW Kraftwerk Lünen der Trianel
- Evtl. Tests mit neuen Hg-Wabenkatalysatoren von z.B. Cormetech (USA) und von Ceram IBIDEN Frauenthal (Österreich)
- Einfluß auf das Kat-Management:
Mögliche Tests durch frühzeitigeren Austausch der gebrauchten Katalysatorlagen gegen neue.
Fahrweise bei erhöhtem Aktivitätspotential (wenig NH_3 in letzter Lage)



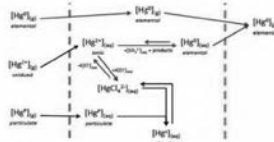
Quelle: Cormetech USA

Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken

Wo besteht Optimierungspotential ohne Einfluß auf die Verwertung der Steinkohle-Kraftwerksprodukte?

Tests zur Verhinderung einer Re-Emission aus Wäscher:

- Hg-Abreicherung des Wäschersumpfes durch erhöhte Ausschleusung über die Abwasserreinigungsanlage.
- Problem: Bei hohen SO₂-Rohgaswerten > 2000 mg/m³ läßt sich aus Erfahrung eine partielle Reduktion von bereits gebundenem HgCl₄ durch Sulfid in Waschsuspension nicht verhindern (evtl. am Tropfen in Absorptionszone).
- Erst dann wird evtl. zusätzliche Zugabe von Hg- Fällungsmitteln oder speziellen Aktivkohlen zum Wäschersumpf erforderlich

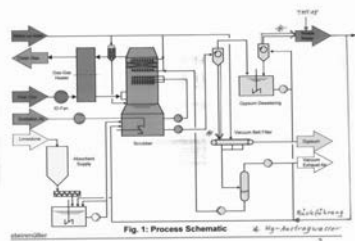


Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken

Wo besteht Optimierungspotential ohne Einfluß auf die Verwertung der Steinkohle-Kraftwerksprodukte?

Ziel: Wenig Hg im Wäschersumpf und im Gips

- Hg-Abreicherung des Wäschers durch kontinuierliche Kreislaufführung über die ARA mit TMT 15-Fällung und Rückführung von 70 % des abgereinigten Abwassers in Wäscher. Ziel: Geringe Hg-Konz. im Wäscher und 30 g/l Chloridgehalt zur Stabilisierung eines HgCl₄-Komplexes
- Und evtl. zusätzliche Tests unter Zugabe von TMT 15, Metalclean-A (Mischung Polythionsäuren/Natriumdithionit), NETfloc (anorg. Fällmittel), oder spez. Aktivkohlen in Wäschersumpf

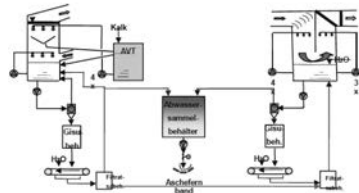


Quelle Prozeßbild: Steinmüller Engineering

Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken

Wo besteht Optimierungspotential bei Braunkohlekraftwerken

- RWE-Kraftwerke: Vorschlag, evtl. Nutzung der nachgerüsteten Feinteilausschleusung über Aschewasserbehälter unter Zugabe von Hg-Fällmittel vor Aschewasserbehälter zum Abreichern der Wäscher von Quecksilber (s. Fließbild- Beispiel KW Neurath Blöcke A bis E)
- Vattenfall-Kraftwerke: Zumeist hohe SO₂-Rohgaswerte mit Hg-Reduktionspotential durch Sulfitbildung. Zugabe von Hg-Fällmittel bereits in Wäschersumpf und Abreichern des gefällten Quecksilber über bestehende Feinteilausschleusung
- Bei ungenügender Hg-Oxidationswirkung: Zugabe geringer Mengen an CaBr₂ auf die Kohle zur Verbesserung der Hg-Oxidation bereits im Kessel



Verfahrensvergleiche zur Hg-Abscheidung

Mögliche Maßnahmen in Kraftwerken und Müllverbrennungsanlagen

Dr.-Ing. Jan Schütze, VPC GmbH, Leipzig

Kurzfassung

Durch Implementierung der besten verfügbaren Techniken (BREF-Dokumente) in die BIm-SchV ist mittel- bzw. langfristig eine Verschärfung der Hg-Grenzwerte zu erwarten. Sofern die Anlage nicht bereits mit extra Maßnahmen zur Hg-Minderung ausgestattet ist, werden in Zukunft entsprechende Techniken nachzurüsten sein. Nachfolgend sollen gängige Optionen zur Hg-Minderung hinsichtlich der Abscheideleistungen, deren Betriebsbedingungen und einer groben Kostenschätzung vorgestellt werden. Der Fokus liegt hierbei auf Maßnahmen zur Hg-Oxidation (Zusatz von Halogeniden zur Feuerung, katalytische Hg-Oxidation), der klassischen Hg-Adsorption im Flugstromverfahren sowie der stabilen Einbindung in der Rauchgaswäsche.

1. Übersicht zur Einbindung von Technologien der Hg-Minderung

Quecksilber (Hg) wird nicht wie die meisten Schwermetalle mit der Schlacke aus dem Verbrennungsprozess geführt, sondern findet sich aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit nahezu vollständig im Abgas wieder. Dort bildet es unterschiedliche Spezies aus. Der technische Aufwand zur erfolgreichen und effizienten Hg-Minderung ist wiederum von der Hg-Speziesverteilung abhängig. Bei hohen Temperaturen ($>700^{\circ}\text{C}$) liegt das Gleichgewicht nahezu 100%-ig auf der Seite der elementaren Hg-Spezies (Hg^{el}). Diese lässt sich durch physikalische Adsorptionsprozesse an Filterstaub oder Aktivkohle (AK) sowie durch Absorptionsprozesse, z.B. per Gaswäsche, schlechter abscheiden als die partikelgebundene (Hg^{part}) und oxidierte Hg-Spezies (Hg^{ox}). Hg^{ox} und Hg^{part} formieren sich, unterhalb von 700°C - bei Abkühlung des Rauchgases aus Hg^{el} , veranschaulicht im oberen Abschnitt **Bild 1**. Je größer der Speziesanteil an Hg^{part} und Hg^{ox} , umso höher fällt in der Regel auch die native Hg-Abscheidung der filtrierenden und absorbierenden Abgasreinigung aus. In der Prozessstufe Staubabscheidung werden nach eigenen Bilanzierungen $>95\%$ der Hg^{part} -Spezies und in der nassen Rauchgasentschwefelung $>80\%$ der Hg^{ox} -Spezies stabil abgeschieden. Um zukünfti-

ge Grenzwerte einzuhalten, muss in vielen Fällen bei der aufwändigeren Minderung der $\text{Hg}^{\text{el-}}$ -Spezies angesetzt werden.

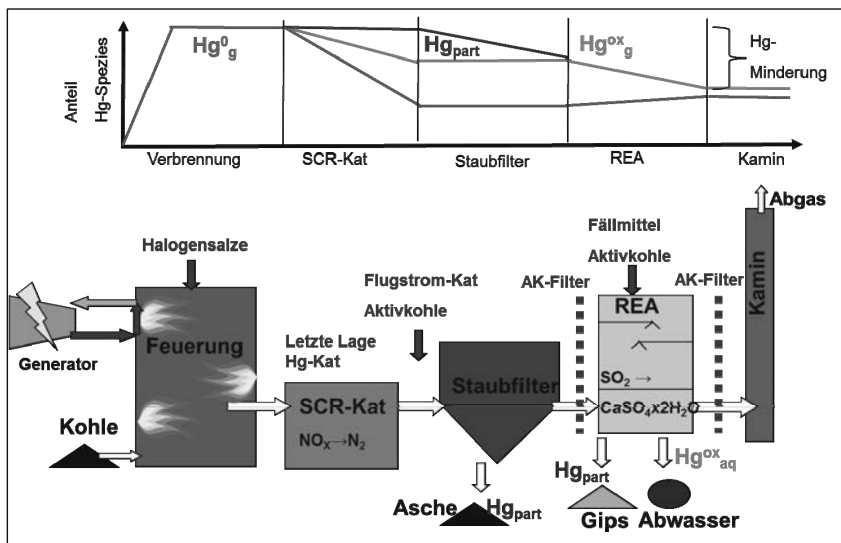


Bild 1: Verteilung der Hg-Spezies und Optionen der Hg-Minderung im Kraftwerksprozess

Seitens der Verbrennung nehmen der Halogenid- und Schwefelgehalt, die Verweilzeit bei bestimmten Temperaturen sowie katalytische Effekte von Aschebestandteilen Einfluss auf die Speziesverteilung. Begünstigt wird die Bildung der leichter abscheidbaren Hg^{part} und Hg^{ox} -Spezies durch Präsenz eines Entstickungskatalysators. Einen positiven Beitrag für die Hg-Abscheidung bewirkt dieser jedoch nur, sofern dieser vor der Gaswäsche angeordnet ist. Positiv auf die Erhöhung des Hg^{ox} -Speziesanteils wirkt sich ebenfalls der Zusatz von Halogeniden zur Feuerung aus. Sowohl der Einsatz eines Katalysators als auch der Zusatz von Halogeniden stellen indirekte Hg-Minderungsmaßnahmen dar, da lediglich die Verteilung der Hg-Spezies verschoben wird. Die eigentliche Abscheidung findet in anderen (bereits vorhandenen) Anlagenkomponenten statt. Als direkte Maßnahmen zur Hg-Minderung sind der Zusatz von Aktivkohle vor dem Staubabscheider bzw. die Installation von Aktivkohle(AK)-Filtern (z.B. vor/nach Wäscher) sowie der Zusatz von Additiven (Fällmittel oder Aktivkohle) in Nasswäschern anzusehen. Zu beachten ist stets der Verbleib der Hg-Frachten (und der Ad-

ditive), welche aus dem Abgas in andere Senken verschoben werden. In nachfolgenden Ausführungen soll auf die Details der einzelnen Minderungsoptionen eingegangen werden.

2. Hg-Oxidation durch Halogenidzusatz zur Feuerung

Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten wird bei dieser Maßnahme oft Bromid in Form von 52 %-iger CaBr_2 -Lösung der Verbrennung zugegeben. Prinzipiell eignen sich jedoch auch Chlorid- und Iodidsalzlösungen. Chloride müssen jedoch ca. 20-fach höher dosiert werden, um eine vergleichbare Oxidation zum Bromeinsatz (Dosier-Verhältnis $\text{mBr} : \text{mHg} > 300$) zu erzielen [1]. Iodid ist bei ähnlichen Einsatzmengen zum Bromid aufgrund von Kosten $> 20 \text{ €/kg}$ unwirtschaftlich.

Die wesentlichen Erfahrungen dieses Verfahrens stammen aus dem Bereich der (Sonder-) Müllverbrennung sowie aus US-Kohlekraftwerken mit chlorarmer PRB-Kohle (Powder River Basin). Hierbei wurden bereits Oxidationsgrade von $> 80 \%$ erzielt (siehe **Bild 2**).

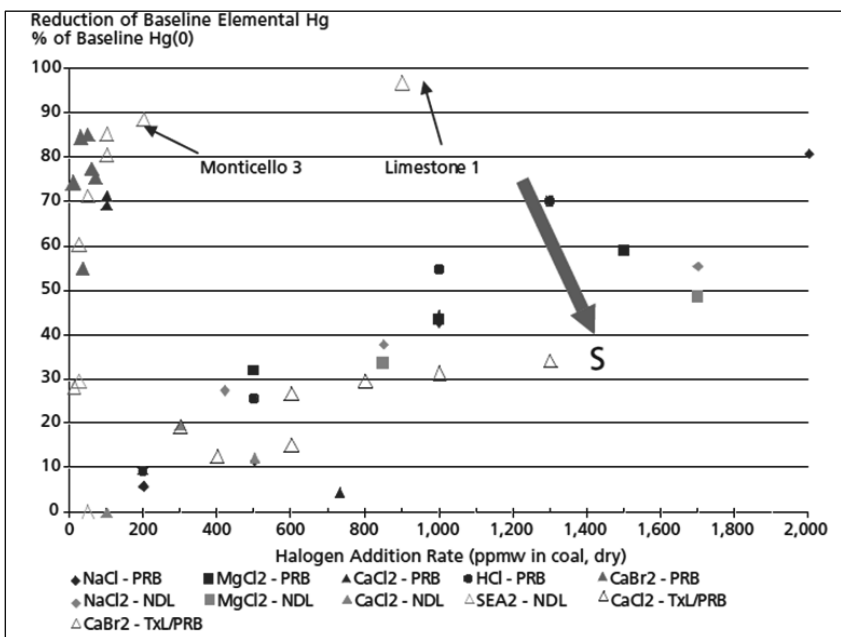
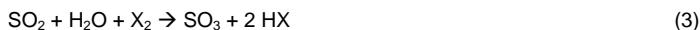


Bild 2: Prozentuale Hg-Oxidation in Abhängigkeit der Halogenid-Dosis für unterschiedliche Betriebsversuche an US-Kraftwerken

Das zugesetzte CaBr_2 wird in der Brennkammer in Br_2 überführt, welches auf dem Abgaspfad bei $<700^\circ\text{C}$ direkt mit Hg zu HgBr_2 reagiert. Laboruntersuchungen von Kanefke [2] zeigen, dass die Hg-Oxidation vorwiegend gemäß Gl.1 abläuft und die Reaktion nach Gleichung 2 nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die Br_2 zehrende Brom-Griffin Reaktion (Gleichung 3) ist thermodynamisch gehemmt, während eben die Cl_2 zehrende Chlor-Griffin Reaktion einen wesentlich höheren Chlorideinsatz für die Bereitstellung von reaktiven Cl_2 -Molekülen zum Ablauf der Reaktion entsprechend Gleichung 1 im Abgas verlangt [1],[2].



Die in der Feuerung zugesetzten Halogenide werden v.a. in nassen Wäschern mitabgeschieden ($>90\%$), sodass die Halogenid-Konzentration in Wasch- und Abwasser bis um das 10-fache ansteigen kann. Dies fördert theoretisch eine Hg-Einbindung durch Hg-Komplexierungsmechanismen in der Waschlösung.

Generell ist eine verbesserte Hg-Oxidation bei Brennstoffen mit geringen S-Gehalt und bei möglichst langen Verweilzeiten des Abgases im Temperaturfenster $<600^\circ\text{C}$ zu erwarten. Eine Schaltung mit SCR-DeNOx-Katalysator wird die Einsatzmengen an Halogeniden ebenfalls maßgeblich reduzieren.

Die Risiken bei zusätzlicher Halogenidzufuhr in die Verbrennung sind eine mögliche Korrosion v.a. an kalten Stellen (z.B. Luftvorwärmer) und bei hohen Redoxpotentialen im Wäscher eine mögliche Bildung von AOX. Die höheren Halogenid-Gehalte in der Waschlösung lassen eine stärkere Komplexierung und ggf. geringere Hg-Gipsbelastungen erwarten. Der apparative Aufwand zur Umsetzung des Verfahrens ist mit einem Vorlagebehälter und dem Dosierequipment für die Salzlösung überschaubar. Auf eine homogene Verteilung des Salzes im Feuerraum ist jedoch zu achten.

3. Katalytische Hg-Oxidation

An bestehenden SCR-DeNOx-Katalysatoren laufen neben der gezielt gewünschten Entstickung weitere Nebenreaktionen wie die Oxidation von SO_2 zu SO_3 , von VOCs, von Dioxinen/Furanen und eben auch von Hg^{el} ab. Um die aktiven Zentren (meist $<2 \text{ Ma.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$ auf TiO_2 -Grundkörper) herrscht demnach eine Konkurrenz der oben beschriebenen Reaktionen, sodass die Hg^{el} -Oxidation erst in den hinteren Kat-Lagen bei Stöchiometrieverhältnissen von

$n\text{NH}_3 : n\text{NO} < 0,3$ relevant wird. Katalysiert wird hierbei die Reaktion entsprechend Gleichung 2, wobei gemäß Langmuir-Hinshelwood HCl und Hg am Kat adsorbiert werden, HCl zunächst zu Cl_2 und dann mit Hg zu HgCl_2 reagiert. O_2 regeneriert anschließend die aktiven Zentren [3].

Über den Katalysator sind Hg-Oxidationsraten von 20-90 % in Abhängigkeit vom Halogenidgehalt des Abgases möglich. Zur Hg-Oxidation an üblichen $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ -Mischkatalysatoren sind HCl-Konzentrationen $>50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. $>10\text{mg}/\text{m}^3$ HBr erforderlich [4], siehe auch Bild 3.

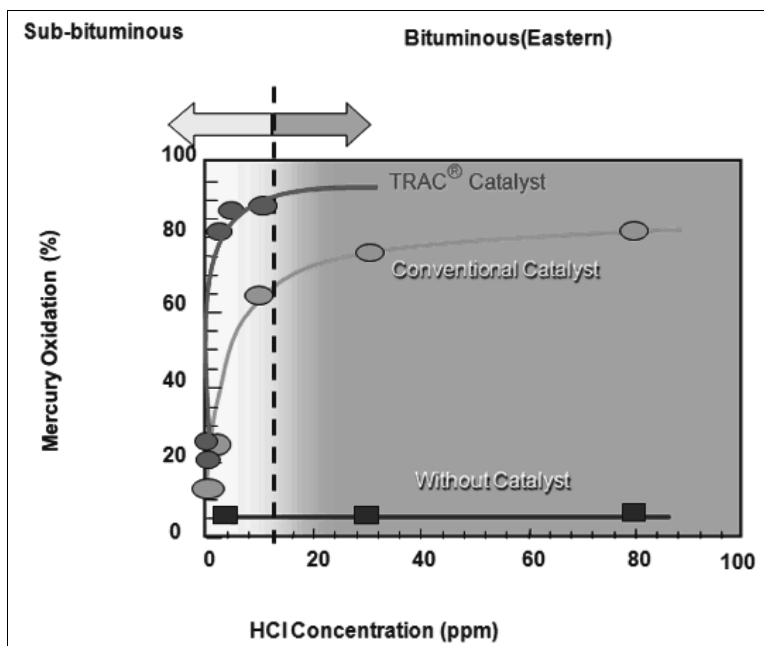


Bild 3: Einfluss des Katalysator-Typs und der Chlorid-Konzentration auf die Hg-Oxidation aus [5]

Speziell zur Hg-Oxidation entwickelte Kat-Typen (z.B. TRAC/Hitachi, Au-Kat/Johnson Matthey), für den Einbau als letzte Lage vorgesehen, erzielen auch bei geringeren Halogenidgehalt hohe Hg-Oxidationsraten. Neben den Halogenidgehalt nehmen die Prozesstemperatur (Optimum zwischen 200-370°C), die Area-Velocity (möglichst kleiner Quotient Abgasstrom zu Kat-Oberfläche), die Space-Velocity (möglichst kleiner Quotient Abgasstrom zu Kat-Volumen), der Gehalt an aktiver Komponente, die ablaufenden Konkurrenzreaktionen

und die Desaktivierung durch andere Nebenbestandteile im Abgas (insbesondere Verblockung durch Staub) Einfluss auf die Hg-Oxidation.

Als alternative Dotierungsmaterialien kommen Fe, Ce, sowie die Edelmetalle Pt, Pd, Au, Ag, Cu in Frage. Unter Laborbedingungen ($T=150\text{--}350^\circ\text{C}$) wurden teilweise Hg-Oxidationsraten $>90\%$ erzielt. Nach mehrmonatigen Dauereinsatz unter Realbedingungen fielen die Oxidationsraten mit 30-40 % dagegen deutlich ab [3]. Ist bereits ein DeNOx-Katalysator installiert, kann ein Austausch der letzten Kat-Lage gegen einen speziellen Hg-Kat die Hg-Abscheidung verbessern. Eine solche Maßnahme ist mit geringen Betriebskosten (kein Betriebsmittel erforderlich) aber erheblichen Investitionskosten gekennzeichnet.

4. Hg-Adsorption an Aktivkohle

Der Einsatz von kohlebasierenden Adsorbentien im Flugstromverfahren wird v.a. in den US-Kraftwerken angewandt, da viele Anlagen lediglich mit einer Staubabscheidung ausgestattet sind und das Potential der Hg-Abscheidung innerhalb der Rauchgaswäsche entfällt. Zur chemisorptiven Abscheidung der Hg^{el} -Spezies werden v.a. S oder Br dotierte AK-Qualitäten eingesetzt. Ohne entsprechende Dotierung beschränkt sich die Hg-Adsorption hauptsächlich auf die Hg^{ox} -Spezies. Abhängig von der Konzentration, der Verweilzeit, der Verteilung, dem Kornspektrum (spez. Oberfläche) von AK im Abgas, der Prozesstemperatur, dem S-Gehalt schwankt die Hg-Abscheideleistung dieser Maßnahme zwischen 10-95 %, vergleiche **Bild 4**.

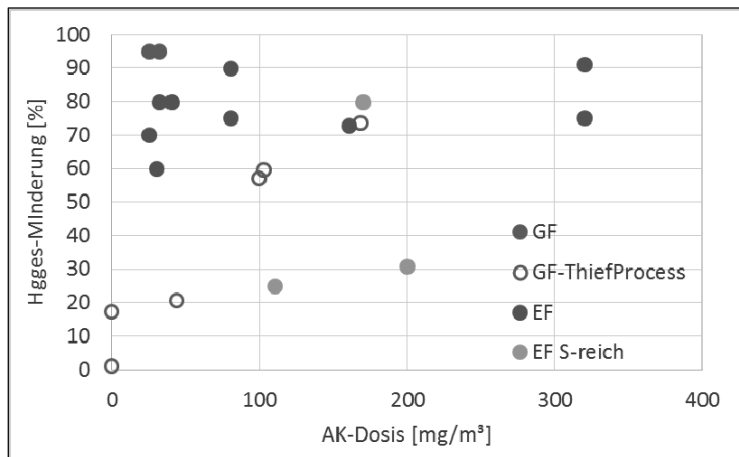


Bild 4: Hg-Abscheidung an Gewebe- (GF) und Elektrofiltern (EF) in Abhängigkeit der Aktivkohledosis im Großversuch

Gewebefilter ermöglichen eine wesentlich höhere „Trefferwahrscheinlichkeit“ von Sorbenz und Hg, sodass sich die Einsatzmengen auf 10-30 % des Elektrofilters beschränken. An einer Anlage mit Elektrofilter wird während der Flugphase etwa 90 % und während Verweilzeit auf der Elektrode ca. 10 % der Sorptionsleistung erbracht. Bei Verwendung des Gewebefilters entfaltet sich das hauptsächliche Abscheidopotential durch Aufbau eines Filterkuchens. Dies nutzt das Toxecon-Verfahren, indem dem Elektrofilter eine AK-Dosierung und ein extra Gewebefilter nachgeschaltet werden. Wie das **Bild 4** aufzeigt, erzielte in eine AK-Dosis von 50 mg/m³ eine 80 % Hg-Minderung über den Elektrofilter. Dem gegenüber steht ein anderes Beispiel, in der bei einer Dosierate von 200 mg/m³ eine Hg-Minderung um 30 % erzielt wurde. Insbesondere bei AK-Dosierung vor Elektrofilter ist auf eine homogene Verteilung (Auswahl des Dosierlanzensystems) der pulvrigen Adsorbentien im Abgas zu achten. Kontrovers wird die Bedeutung von SO₃ für die Hg-Adsorption diskutiert. Während Durham [6] von etwa 20 % geringeren Abscheideraten infolge 5 mg/m³ SO₃ berichtet, erklärt Wirling [7] verbesserte Hg-Abscheideleistungen an HOK-Qualitäten durch Selbstimpregnung mit SO₃. Weiterhin wird ab Abgastemperaturen >150°C von nachlassenden Abscheideleistungen berichtet [8], Hersteller bieten für Hochtemperatur-Anwendungen jedoch speziell entwickelte AK-Qualitäten (z.B. H-PAC/ Albemarle) an. Vorteil des zumindest am EF durch hohe Betriebskosten gekennzeichneten Verfahrens ist die Verkleinerung der Hg-Belastung im Gips. Der C-Gehalt in der Asche kann bei einer solchen Maßnahme jedoch um bis zu 5 % steigen, was ggf. bei der Weiterverwendung (REACH-Zertifizierung) berücksichtigt werden muss.

5. Hg-Stabilisierung in Rauchgaswäschern

Die unter den Kapiteln 2 und 3 aufgezeigten Maßnahmen bedingen ggf. weitere Maßnahmen zur stabilen Hg-Einbindung in Waschlösungen, da physikalisch gelöstes, oxidiertes Hg in wässrigen Lösungen durch Reduktionsreaktionen wieder in die Hg^{el}-Spezies überführt und re-emittiert werden kann. Weiterhin steht das physikalisch gelöste Hg stets im Gleichgewicht mit dem Abgas, sodass auch Hg^{ox} teilweise re-emittiert. Derartige Mechanismen können durch chemische Stabilisationsmaßnahmen (Komplexierung, Fällung und Adsorption) unterbunden werden.

5.1 Einsatz von Halogeniden (Komplexbildnern)

Bei der Komplexierung lagern sich Liganden an das Zentralatom (Hg), sodass sich ein dampfdruckloser Ionenkomplex ausbildet. Geeignet sind hierfür Halogenide und Cyanide

(z.B. als ungiftiges Blutlaugensalz) als Bindungspartner. Technisch kann dies durch eine höhere Eindickung (verminderte Wasserausschleusung), eine Wasser- oder Schlammrückführung oder eben durch den CaBr_2 -Zusatz zur Verbrennung (siehe Kapitel 2) realisiert werden. Bei derartigen Maßnahmen sind allerdings die Wasserbilanz des Standortes, die Abwasserqualität, die Korrosionsresistenz der Materialien innerhalb des Wäschers bzw. der Abwasseranlage und auch die Gipsqualität zu beachten.

Zur 60 %-igen Komplexierung des gelösten Hgs sind gemäß von Laborversuchen ein $n\text{I}:\text{nHg}$ -Verhältnis von 500 bzw. ein $n\text{CN}:\text{nHg}$ von 4000 erforderlich. Die Wirkung der Komplexierung ergibt sich für die unterschiedlichen Liganden in folgender Abstufung: $\text{I}^- > \text{Br}^- = \text{CN}^- > \text{Cl}^-$.

In technischen Lösungen liegen die potentiellen Bindungspartner für Hg nebeneinander vor, sodass auch mit der Ausbildung von Mischkomplexen (z.B. $[\text{HgBr}_2\text{I}_2]^{2-}$) zu rechnen ist [9]. Der Mechanismus der Komplexierung ist gegenüber den nachfolgend vorgestellten Mechanismen der Fällung und Adsorption als weniger chemisch stabil anzusehen. Unter reduktiven Betriebszuständen besteht das Risiko von Reduktionseffekten und einer Hg^{el} -Re-Emission [10].

5.2 Einsatz von sulfidischen Fällmitteln

Der Einsatz von an-/organischen, sulfidischen Fällmitteln ermöglicht Hg-Abscheideraten bis zu 90 % über Rauchgaswäscher. Zur Auswahl des geeigneten Fällmittels sollten stets Vorversuche im Labor erfolgen, da die Wirkung je nach Waschlösung differieren kann. Preiswertere, anorganische Fällmittel sind chemisch weniger stabil als die organischen Vertreter, was bei Anwendungen unter hohen Redoxpotentialen zu Rücklöseeffekten von Hg führen kann. Weiterhin bilden organische, großmolekulare Fällmittel größere Flocken aus, welche sich ggf. leichter von der Waschlösung abtrennen lassen. Üblicherweise lassen sich die Produkte mit Flockungshilfsmitteln in der Waschwasseraufbereitung leicht von der Lösung separieren. Nachteilig ist die zusätzliche Belastung des Gipses, welche durch eine effiziente Abtrennung der Feinteilfraktion reduziert werden kann. Eine Überdosierung an Fällmittel kann ebenso kontraproduktiv sein, da mit Dosierung das Redoxpotential verringert wird und der Sulfidgehalt steigt (Gipsqualität sinkt, Reduktionsrisiko von Hg steigt). Die Implementierung in die bestehende Anlagentechnik ist mittels Vorlagebehälter und entsprechender Flüssigdosierpumpen zu realisieren. Die Investitions- und Betriebskosten sind verhältnismäßig gering.

5.3 Einsatz von Aktivkohle im Wäscher

Mittels Aktivkohlezusatz ($d_{50} < 30 \mu\text{m}$) lassen sich mit 90 % Hg-Minderung über Wäscher vergleichbare Abscheideleistungen zum Fällmitteleinsatz erzielen. Betriebsversuche wurden durch die STEAG (Winkler, Riethmann) betrieben, wo mit $< 10 \text{ kg/h}$ mindestens zehnmal weniger Gas-Aktivkohle dosiert wurde als in der Flugstromanwendung [11]. V.a. die Chemisorption verbunden mit der Reduktion von Hg(II) zu Hg(I) in den Poren, ermöglicht eine Hg-Beladung bis $> 140 \text{ mg/g}$ [12]. Im sauren Milieu bei $\text{pH} < 4$, lässt die Effizienz der Aktivkohle allmählich nach [13]. Nachteilig ist bei Aktivkohlezusatz ohne Optimierung der Feinteilausschleusung aus dem Gips, die Verminderung des Gips-Weißgrades und dessen Hg-Belastung. Die Betriebsmittelkosten für die AK-Dosierung sind gering, die Bereitstellung der Anlagentechnik ist gegenüber der Fällmitteldosierung aufwändiger.

6. Wirtschaftliche Betrachtung der Hg-Minderungsmaßnahmen

Auf Basis von Betriebsversuchen zu den vorangegangenen Hg-Minderungsmaßnahmen wurde eine Abschätzung der Betriebsmittelkosten (reiner Materialeinsatz, ohne Energieeinsatz, Instandhaltungsaufwand usw.) erstellt. Die Investitionskosten zu den jeweiligen Verfahrenen können nur als grobe Orientierungswerte angesehen werden, da anlagenspezifische Gegebenheiten starken Einfluss auf die Kosten nehmen. Die Tabelle 1 zeigt den Überblick zu den wirtschaftlichen Kenndaten der Verfahren.

Tabelle 1: Wirtschaftliche Kenndaten der unterschiedlichen Verfahren (8000 Bh/a)

	Feuerung		Abgas			REA	
	Br (CaBr ₂)	Cl (CaCl ₂)	undot. AK/GF	dotiert AK / EF	Hg- Kat	TMT15	AK
Preis [€/kg]	2,31	0,09	1	2	5500	1,2	1
Dosis [mg/kg Kohle tr.]	25-50 (200)	1700	292	1458	-	40	17
Hg-Abscheidung [%]	80	60	80	80	85	75	80
spez. Kosten [€/MWh]	0,08-0,11 (0,22)	0,07	0,44	2,22	0,12	0,04	0,01
Investkosten [€/MW]	2200	2500	4500	4400	4000	1075	1075
Dosiertechnik [Mio.€]	1	1	2	2	2,11	1	1

Basierend auf Betriebsmittelkosten ist der Einsatz von Aktivkohle im Flugstromverfahren mit 0,44-2,22 €/MWh die teuerste Lösung zur Hg-Minderung. Für den Einsatz eines speziellen Hg-Kats wurden Kosten von 5.500 €/m³ für V₂O₅-dotiertes Katalysatormaterial bei 4-jähriger

Standzeit angesetzt, woraus sich 0,12 €/MWh ergeben. Am günstigsten schneidet die Kombination von Chlor-Dosierung zur Feuerung und Fällmittel oder AK-Dosierung zur REA ab.

Literaturverzeichnis

- [1] Vosteen,B.W.; Hartmann,T.C.; Berry,M.S.; Chlor und Brom in Kohlen und ihre Bedeutung für die Quecksilberabscheidung aus Abgasen von Kohlekraftwerken; Tagungsband Berliner Planungs- und Immissionsschutzkonferenz 19.-20.11.2012; Berlin
- [2] Kanefke,R.; Durch Quecksilberbromierung verbesserte Quecksilberabscheidung aus den Abgasen von Kohlekraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen; Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg; 2008
- [3] Presto,A.A.; Granite,E.J.; Survey of catalysts for oxidation of mercury in flue gas; Environmental, Science & Technology; 2006; 40:5601-5609
- [4] Cochran,J.; Klatt,A.; Mercury Oxidation Test program results; Presentation McIlvaine "Hot Topic Hour"; 14.04.2011
- [5] Hitachi; Trac Catalyst Technology - Product Brochure; <http://www.psa.mhps.com/> (Stand 13.02.2016)
- [6] Durham;M.D.; et. al.; Full-Scale evaluation of mercury control by injecting activated carbon upstream of ESPs; Presentation Air Quality IV in Arlington; 22-24.9.2003
- [7] Wirling,J.; Reduction in Mercury Emissions with Activated Lignite HOK; Veröffentlichung der Rheinbraun Brennstoff GmbH, Köln, 2000
- [8] O'Dowd,W.J.; et.al.; A technique to control mercury from flue gas: The Thief Process; Fuel Processing Technology; 2006; 84:1071-1084
- [9] Bittig,M.; Zum Einfluss unterschiedlicher Liganden auf die Quecksilberabscheidung in absorptiven Abgasreinigungsstufen; Dissertation Universität Duisburg-Essen; 2010
- [10] Schütze,J.; Quecksilberabscheidung in der nassen Rauchgasentschwefelung von Kohlekraftwerken; Dissertation Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg; 2013
- [11] Riethmann,T.; Untersuchungen zur Sorption von Quecksilber aus Verbrennungsabgasen und Nebenprodukten in Entschwefelungsanlagen; Dissertation Universität Stuttgart, 2013
- [12] Adams,M.D.; The mechanisms of adsorption of Hg(CN)₂ and HgCl₂ on to activated carbon; Hydrometallurgy; 1991; 26:201-210
- [13] Yardim,M.F.; Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural; Chemosphere, 2003, 52:835-841

Quecksilberemissionen aus Krematorien

Dr.-Ing. **Gebhard Schetter**, Schetter GmbH & Co. KG, Köngen

Kurzfassung

Da auch Krematorien als mögliche Quellen von Quecksilberemissionen in Frage kommen, sind sie in den Fokus der Aufsichtsbehörden gerückt. Einige Betreiber haben daher, meist auf freiwilliger Basis, im Zuge ihrer zu erfüllenden wiederkehrenden Emissionsmesspflichten diese auf die Abgasemissionen von Quecksilber ausgedehnt. Fundierte Informationen über den Eintrag über amalgambasierte Dentalfüllungen der Verstorbenen und damit der zu erwartenden Bandbreite liegen nicht vor. Dies ist jedoch Voraussetzung für die Auswahl und Dimensionierung möglicher Abgasreinigungstechniken sowie für die Definition und Festlegung von Emissionsgrenzwerten durch den Gesetzgeber.

Im Zuge eines an drei Krematorien unterschiedlicher Bauart durchgeführten umfassenden Untersuchungsprogramms wurden auch die Quecksilberkonzentrationen im Roh- und Reingas ermittelt. In diesem Beitrag werden die Ergebnisse der Untersuchung vorgestellt und die Möglichkeiten der Emissionsminderung aufgezeigt. Des Weiteren wird unter Einbeziehung von zur Verfügung stehender Literaturwerte versucht, eine Bewertung der Emissionen von Krematorien vorzunehmen und einen Vorschlag zur Limitierung des Quecksilberausstoßes zu entwickeln, der finanzierbare BAT-Technologien beinhaltet.

Abstract

Due to the fact that mercury emission from crematoria is seen as a significant source for ubiquitous distribution in the atmosphere, mercury is now in the focus of German Environmental Protection Agencies (EPA). On a predominantly voluntary basis mercury emission measurements were added to the emission monitoring program based on a non-continuous measurement post start-up of the cremation plant and thereafter at regularly three-year intervals. Substantiated information on the effect of amalgamated dental fillings of the deceased

is not readily available in literature. This information however is necessary in order to design flue gas cleaning systems behind crematoria as well as for implementation of an emission limit for such plants by the German EPA.

In the framework of a study in three differently designed crematoria also mercury measurements were done in the raw gas as well as in the cleaned gas. In this paper the results are presented and technical possibilities to adsorb these compounds from the flue gas are discussed. In addition and by using further data from literature the status quo of crematoria is evaluated and a proposal for limiting mercury emission is attempted regarding financeable best available technologies (BAT).

1. Einführung

Im Rahmen der OSPAR-Konvention zum Schutz der Meeresumwelt des Nordostatlantiks wurde Quecksilber in die Liste besonders zu beachtender Substanzen aufgenommen, da es in besonderem Maße toxisch und persistent ist und zudem zur Bioakkumulation neigt. Als Mitunterzeichner dieser sowie der MINAMATA-Konvention hat sich Deutschland verpflichtet, Quecksilberemissionen relevanter Quellen zu messen und den Eintrag in die Umwelt zu begrenzen.

Infolge möglicher Amalgambelastung der Verstorbenen wurden Krematorien als eine signifikante Emissionsquelle identifiziert. Daher wurden auch Krematorien in das OSPAR-Berichtswesen des Umweltbundesamtes (UBA) aufgenommen [1]. Diesen Recherchen zufolge wurde in 2005 durch die Krematorien in Deutschland insgesamt rund 36 kg Quecksilber emittiert. Im Zeitraum bis 2010 wurde eine Zunahme um 8 % auf 39 kg festgestellt, die ursächlich mit der gestiegenen Anzahl der Kremationen zusammenhängt. Zum Vergleich emittiert ein Steinkohlekraftwerk mit einer elektrischen Leistung von 2.000 MW rund 134 kg Quecksilber pro Jahr [2]. Auch wenn die für Krematorien geltende 27. Bundes-Immissionsschutz-Verordnung (27. BImSchV) keinen Grenzwert für Quecksilber enthält [3], besteht die Verpflichtung durch den Einsatz geeigneter Technologien (BAT – Best Available Technology – beste verfügbare Technik) Quecksilberemissionen zu vermeiden. Die in der aktualisierten Richtlinie VDI 3891 [4] angegebenen Bandbreiten der zu erwarteten Emissionswerte sind den Vorgaben der 27. BImSchV in Tabelle 1 gegenübergestellt. Weitere Angaben zu vereinzelt durchgeführten Quecksilbermessungen im Abgas von Krematorien findet man in [5]. Da derzeit jedoch keine gesetzliche Verpflichtung zur Quecksilberemissionsmessung besteht und insbesondere kaum Messwerte im Rohgas vorliegen, ist die Datenbasis

über den zu erwartenden Eintrag unzureichend und nur bedingt für eine zuverlässige Auslegung von Abgasreinigungstechniken tauglich.

Tabelle 1: Emissionsgrenzwerte für Krematorien und erwartete Bandbreite [4]

Komponenten ¹⁾		Emissionsgrenzwerte gemäß 27.BImSchV	Typische Bandbreite nach VDI 3891
Kohlenmonoxid	mg/Nm ³	50	5 ... 25
Gesamtkohlenstoff	mg/Nm ³	20	1 ... 10
Gesamtstaub	mg/Nm ³	10	1 ... 5
PCDD/PCDF ²⁾	ng I-TEQ/Nm ³	0,1	0,01 ... 0,1
Quecksilber	mg/Nm ³	kein Grenzwert	0,001 ... 0,05

Anmerkung: ¹⁾ Normzustand trocken; Sauerstoffbezug 11 %

²⁾ Toxizitätsäquivalent nach NATO-CCMS

2. Quecksilbereintrag in Krematorien und Transfer in die Gasphase

Wie in [5] ausführlich beschrieben, wird der Quecksilbereintrag nahezu ausschließlich über amalgambasierte Dentalfüllungen bestimmt. Anreicherungen im Blut der Verstorbenen sind für die Kremation vernachlässigbar. Einer älteren Studie der Universität Zürich zufolge [6] betrug die durchschnittliche Amalgammenge pro Verstorbenem 7,939 g (Minimum: 1,195 g; Maximum: 14,979 g). Berücksichtigt man ferner, dass die Amalgamprodukte üblicherweise einen Quecksilberanteil von nahezu 50 % aufweisen, so muss von einem durchschnittlichen Quecksilbereintrag von 4 g pro Kremation ausgegangen werden; in Einzelfällen können nach dieser Studie Werte bis zu 8 g auftreten. Selbst wenn man unterstellt, dass der Einsatz amalgambasierter Zahnfüllungen langfristig zurückgehen wird, so muss auch in naher Zukunft mit extremen Quecksilberspitzen gerechnet werden.

Aufgrund der niedrigen Siedepunkte von Quecksilber und seinen relevanten Verbindungen (Hg: 357 °C; HgCl₂: 302°C; HgO: 400 °C und Hg₂Cl₂: 383 °C) kann bei der Kremation davon ausgegangen werden, dass im ungünstigsten Fall praktisch die gesamte eingetragene Quecksilberfracht über den Gaspfad aus dem Ofen mitgeführt wird (Bild 1).

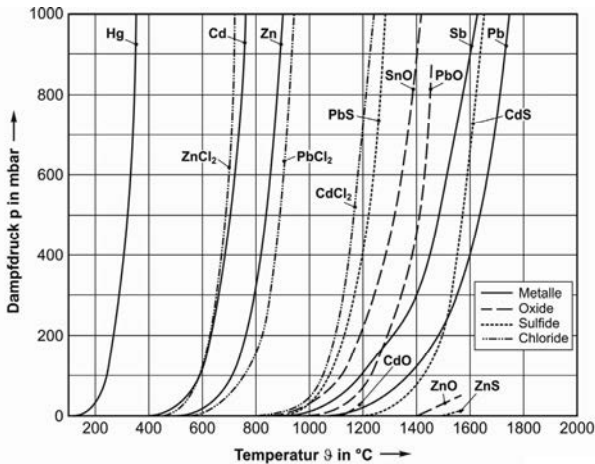


Bild 1: Dampfdruckkurven einiger Metalle, Oxide, Chloride und Sulfide (entnommen aus [7])

3. Rohgasuntersuchungen

Im Rahmen einer von der Deutsche Bundesstiftung Umwelt finanziell unterstützten Studie an drei Krematorien unterschiedlicher Bauart wurden die Quecksilberkonzentrationen im Rohgas vor der Abgasreinigung gemessen. Die Untersuchungen erstreckten sich auf gasbefeuerte Ofensysteme:

- Etagenofen (Krematorium Berlin-Baumschulenweg, Linie 3),
- Schwerer Flachbettofen (Krematorium München, Linie 5),
- Mittelschwerer Flachbettofen (Krematorium Pforzheim).

Die ausgewählten Mehrkammerofensysteme repräsentieren den Großteil der in Deutschland eingesetzten Ofensysteme [4], auch wenn altersbedingt, geringfügige konstruktive Ausführungsänderungen vorliegen. Die eigentliche Kremation findet im Etagen- wie auch im Flachbettofen jeweils in der Hauptbrennkammer statt. Beim Etagenofen steht der Sarg auf einem Rost, wohingegen beim Flachbettofen der Sarg auf einem Muffelboden platziert wird (Bild 2). Eine detaillierte Beschreibung der Ofensysteme findet man in [5]. Von Relevanz für den Transfer der eingetragenen Quecksilberfracht in das Abgas sind aufgrund der in Bild 1 angegebenen Dampfdruckkurven die Temperaturverhältnisse in der Hauptbrennkammer. Sie liegen bei allen Ofensystemen mindestens bei ca. 700 $^{\circ}\text{C}$ und werden bei Bedarf durch Stützfeuerung mittels Hauptbrenner sichergestellt.

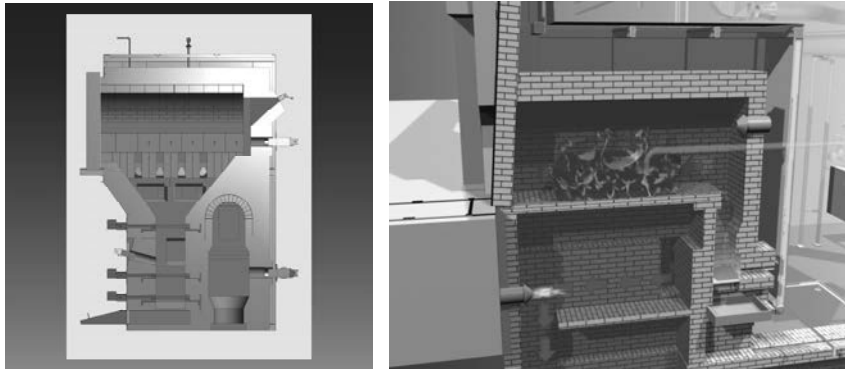


Bild 2: Kremationsofensysteme (Bildquellen: Etagenofen - IFZW GmbH;
Flachbettofen - H.R. Heinicke GmbH)

Um den Transfer beim Kremationsvorgang zu erfassen, wurden bei den vorgenannten Kremationslinien das Rohgas beprobt und analysiert (Bild 3). Dabei ergaben sich Stundenmittelwerte, die meist unter $0,1 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ lagen. In Einzelfällen wurden jedoch erhebliche Konzentrationen mit bis zu $1,71 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ festgestellt, die sich nur über den Eintrag erklären lassen, auch wenn die Messbedingungen im Rohgas bei beiden untersuchten Kremationslinien (unzureichende Ein- und Auslaufstrecken) als schwierig einzustufen waren.

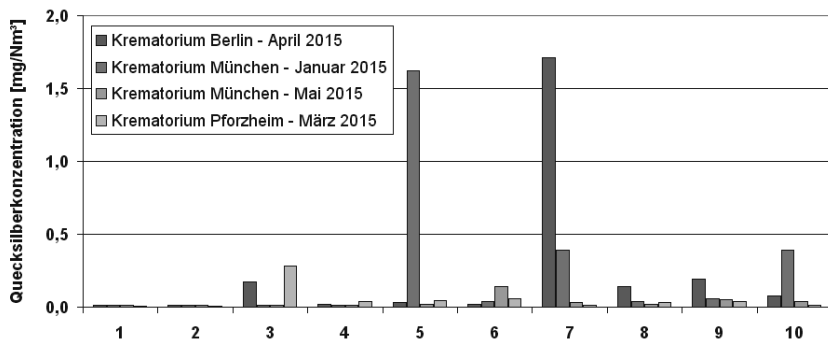


Bild 3: Gemessene Quecksilberkonzentrationen im Rohgas der untersuchten Kremationslinien (Stundenmittelwerte)

Um zu klären, ob ein nennenswerter Quecksilbertransfer in die verbleibende Urnenasche erfolgt, wäre diese zu untersuchen. Für derartige Untersuchungen fehlen die rechtlichen Vo-

raussetzungen, da die Asche des Verstorbenen nicht teilbar ist. Nach deutschem Recht dürfen demnach keine Proben für Analysen der Urnenasche entnommen werden. Bei der Reinigung der Ofenanlagen im Rauchgasfuchs durch den Kaminkehrer fällt jedoch Asche zur Entsorgung an, die mit Blick auf mögliche Quecksilbergehalte im Mittel weitgehend der Urnenasche entsprechen dürfte. Ersatzweise wird diese „Kaminkehrerasche“ mit der Filterasche aus den Gewebefiltern verglichen. Aus diesen analysierten Feststoffproben kann geschlossen werden, dass, wie nicht anders zu erwarten, der in der Urnenasche verbleibende Restgehalt an Quecksilber gegenüber dem Abgaspfad vernachlässigbar ist (Tabelle 2).

Tabelle 2: Analytierte Feststoffproben

Quecksilber [mg/kg]	Flachbettofen Messung 1	Flachbettofen Messung 2	Etagenofen
Kaminkehrerprobe	0,12	0,04	0,05
Filterstaubprobe	385	450	440

4. Reingasuntersuchungen

In den untersuchten Krematorien Berlin und München sind Schadgasadsorptionsverfahren installiert, die als Kugelrotorumlaufverfahren – System Lühr – nach dem Flugstromprinzip arbeiten (Bild 4).

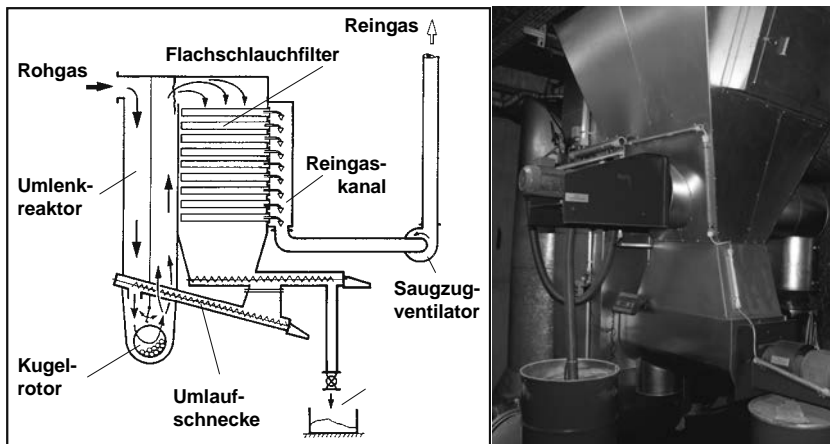


Bild 4: Kugelrotorumlaufverfahren (links: Schema [Quelle: Fa. Lühr]; rechts: Ausführung im Krematorium Berlin)

Das ungereinigte Rauchgas aus dem Ofen (Rohgas) tritt hierbei nach einer thermischen Konditionierung in einem Wärmetauscher sowie einer Grobstaubabscheidung in einem Zyklon in den Umlenkreaktor ein und wird dort mit Additiv, einer Mischung aus Kalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit 30 % Aktivkoks, gemischt. Schadgase, wie PCDD/F und Quecksilber, lagern sich an die Additive an und werden zusammen mit den ebenfalls mitgeführten Stäuben im nachfolgenden Gewebefilter abgeschieden. Zur Steigerung der Schadstoffbeladung des Additivs wird ein Teil der abgeschiedenen Filterstäube und des mit Schadstoffen angereicherten Additivs in den Kugelrotorlaufreaktor zurückgeführt; vgl. hierzu auch [5, Abschnitt 3.4].

Parallel zur den Rohgasbeprobungen erfolgten auch die Reingasuntersuchungen (Bild 5). Die dabei festgestellten Quecksilberkonzentrationen im Reingas lagen in den untersuchten Linien der Krematorien Berlin und München überwiegend im Bereich von 0,01 bis 0,05 mg/Nm^3 . Allerdings war auch festzustellen, dass bei deutlich erhöhten Rohgaskonzentrationen, wie dies beispielsweise bei den Proben 5 (Krematorium München, Januar 2015) und 7 (Krematorium Berlin, April 2015) der Fall war, erhöhte Quecksilberemissionen auftraten. Die ermittelten Quecksilberadsorptionsleistungen lagen bei den höheren Rohgaskonzentrationen in der Größenordnung von 80 bis 95 % und können als repräsentativ für die eingesetzten Verfahren der Schadgasadsorption nach dem Flugstromprinzip angesehen werden.

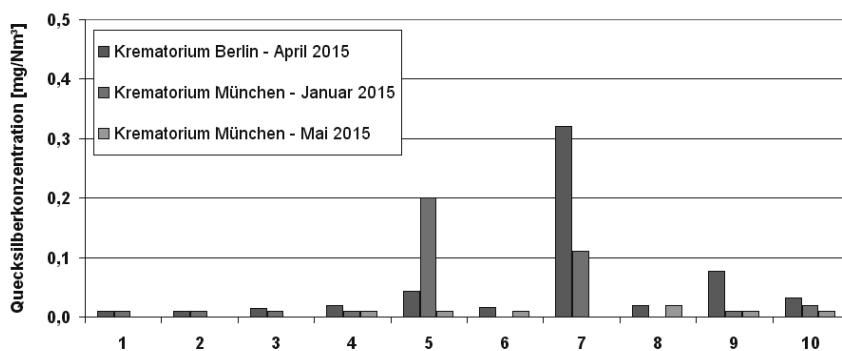


Bild 5: Gemessene Quecksilberreingaskonzentrationen der untersuchten Kremationslinien in Berlin und München (Stundenmittelwerte)

Die im Krematorium Pforzheim installierte Abgasreinigung älterer Bauart besteht aus einem Gewebefilter und einem Festbettadsorber. In der ersten Reinigungsstufe (Gewebefilter) erfolgt die Feinstaubabscheidung, die den Festbettadsorber vor Zusetzen mit Feinstäuben

schützen soll. Aufgrund beengter Platzverhältnisse ist der Adsorber als 3-Kammersystem ausgeführt, die vom Abgas parallel durchströmt werden (Bild 6). Als Adsorbens werden Aktivkohlepellets mit einem Gesamtvolumen von 2 m³ und einer Korngröße von 2 bis 8 mm eingesetzt.

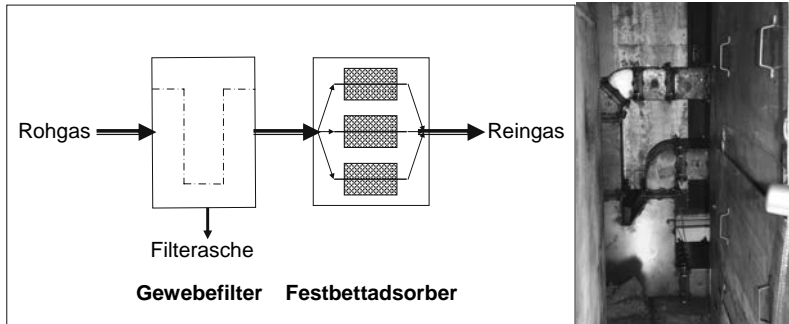


Bild 6: Festbettadsorber im Krematorium Pforzheim (links: Schaltung; rechts: Ausführung)

Die im Krematorium Pforzheim zeitgleich vor und nach der Abgasreinigungsanlage durchgeführten Quecksilbermessungen zeigten bei nahezu allen Beprobungen einen signifikanten Anstieg (Tabelle 3). Da zudem ungewöhnlich hohe Reingasstaubgehalte und PCDD/F-Konzentrationen im Reingas festgestellt wurden, kommen folgende Defekte in der Abgasreinigungseinrichtung in Frage:

- **Fehlerhafte Gewebefilterschläuche**, die einen hohen Staubanteil am Eintritt in den Adsorber nach sich ziehen,
- **Austrag schadstoffbelasteter Feinstäube** bei lokal hohen Rauchgasgeschwindigkeiten,
- **Bypassströmungen der Rauchgase**, seitlich oder oberhalb der Aktivkohleschüttungen,
- **Vollständige Beladung** eines oder mehrerer Adsorbersegmente (Schüttungen), so dass eine weitere Adsorption von Schadgasen behindert oder ganz unterbunden wird.

Über den Zustand des Adsorberrmaterials, den Befüllzustand der einzelnen Adsorbersegmente und den darin vorherrschenden Strömungsverhältnissen liegen keine Informationen vor, so dass alle vorgenannten Aspekte mehr oder minder gewichtig in Frage kommen. Zu berücksichtigen ist zudem der Umstand, dass durch die baulich bedingte Aufteilung des Adsorbers in drei Segmente eine ungleiche Strömungsverteilung zwischen den Segmenten

gegeben ist. Desorptionseffekte können nahezu ausgeschlossen werden, da die gemessenen Abgastemperaturen nach dem Festbettadsorber etwa zwischen 95 und 110 °C lagen.

Tabelle 3: Messergebnisse im Krematorium Pforzheim

Quecksilber		Staub	PCDD/F	
Rohgas [mg/Nm ³]	Reingas [mg/Nm ³]	Reingas [mg/Nm ³]	Rohgas [ng-TE/Nm ³] ¹⁾	Reingas [ng-TE/Nm ³] ¹⁾
0,008	0,034	5,7	2,21	1,35
0,007	0,040	4,4		
0,285	0,155	5,1		
0,039	0,147	4,7		
0,045	0,171	5,5		
0,056	0,119	5,5	0,58	0,75
0,010	0,116	5,9		
0,031	0,209	9,6		
0,038	0,133	8,8		
0,015	0,157	10,7		

¹⁾ PCDD/F: Angaben als Toxizitätsäquivalent

Die in bayerischen Krematorien vereinzelt durchgeführten Emissionsmessungen ergaben Quecksilberkonzentrationswerte zwischen 0,001 und 0,14 mg/Nm³ [5]. Auch in diesen Anlagen, bei denen überwiegend das Flugstromverfahren zur Anwendung kam, wurden in Einzelfällen erhöhte Emissionskonzentrationen festgestellt. Auch wenn keine Messergebnisse im Rohgas vorlagen, so lassen auch diese Messungen den Rückschluss zu, dass die erhöhten Emissionswerte auf einen erhöhten primärseitigen Eintrag zurückzuführen sind.

5. Ausblick vor dem Hintergrund einer Limitierung des Quecksilberemissionen

Zur sicheren Einhaltung der in der 27. BImSchV vorgegebenen Emissionsbegrenzungen haben sich adsorptive Abgasreinigungsverfahren ebenso wie die katalytische Filtration bewährt. Einen Überblick über den Stand der Technik bei Krematorien gibt Tabelle 4. Die Entwicklung dieser Verfahren orientierte sich vornehmlich an den gesetzlichen Vorgaben, insbesondere an der sicheren Einhaltung der PCDD/F-Emissionswerte von 0,1 ngTE/m_N³. So kam mit Blick auf die Zerstörung von PCDD/F die katalytische Filtration zum Einsatz. Auch wenn in Abhängigkeit vieler Faktoren über die adsorptive Wirkung der Filterstaubschicht bei der katalytischen Filtration in begrenztem Umfang Quecksilber (nach Herstellerangaben etwa 20 bis 80 %) abgeschieden wird, lassen sich die mit adsorptiven Verfahren erzielbaren Quecksilberabscheideleistungen nicht erreichen.

Tabelle 4: Abgasreinigungsverfahren im Überblick

Bewertungskriterium	Schadgasadsorption Flugstromverfahren	Schadgasadsorption Festbettadsorber	katalytische Filtration
Verfahrensprinzip	Schadgasadsorption und Abscheidung im Gewebefilter	Gewebefilter mit Festbett adsorber zur Schadgas-adsorption	Gewebefilter mit eingewobenen Katalysatoren
Umweltrelevanz ¹⁾ - Einfluss auf CO / C _{ges} - Staubabscheidung - Dioxine / Furane - Quecksilber ²⁾	kein hoch hohe Adsorption / Anlagerung in Filterstäube hohe Adsorption / Anlagerung in Filterstäube	leichter CO-Anstieg in Schüttung hoch hohe Adsorption / Anlagerung in Schüttung hohe Adsorption / Anlagerung in Schüttung	kein hoch katalytische Zerstörung sehr geringe Adsorption / Anlagerung in Staubpartikel
Betriebsaufwand - Wartung / Instandhaltung - Additivmanagement - Reststoffentsorgung	mittel (Additvidosierung) hoch hoch	gering (Temperaturüberwachung der Schüttung) mittel hoch	sehr gering entfällt mittel

Hinweise:

¹⁾ Basis: Emissionsgrenzwerte gemäß 27. BImSchV²⁾ kein Emissionsgrenzwert in der 27. BImSchV

Falls der Gesetzgeber einen Quecksilbergrenzwert festlegen sollte, können sich auch für die bereits seit mehreren Dekaden eingesetzten Adsorptionsverfahren weitere Anpassungen bzw. Nachrüstungen erforderlich werden. So stellt sich angesichts einiger Einzelfälle mit erhöhten Quecksilberkonzentrationen die Frage, wie bei der überwiegend eingesetzten Flugstromtechnik die Adsorptionsleistung verbessert werden kann. Nach [8] wird sie bei der Schadgasadsorption von der Oxidationsstufe des Quecksilbers in der Gasphase, d. h. elementares Quecksilber Hg(0) oder zweiwertiges Quecksilber Hg (II), bestimmt. Die Oxidationsstufe hängt ihrerseits von den Gaskonzentrationen an Halogeniden – im Abgas von Krematorien nahezu ausschließlich HCl – und Schwefeloxiden ab. Je größer das Verhältnis SO_x/HCl ist, desto höher ist der Anteil von Hg(0), wohingegen große HCl/SO_x -Verhältniszahlen mehr Hg(II), z. B. als HgCl_2 , erwarten lassen. Die derzeit üblicherweise verwendeten Kalk-Aktivkohlemischungen eignen sich in besonderem Maße für die Adsorption von PCDD/F und zweiwertigem Quecksilber. Zur Abscheidung (Chemisorption) von elementarem Quecksilber, bietet sich imprägnierte Kohle, z. B. mittels Schwefelsäure, an. Für die Dimensionierung und Optimierung der Schadgasadsorption und insbesondere für die Auswahl des einzusetzenden Additivs sind weiterführende Untersuchungen zu den SO_x - und HCl-Konzentrationen im Abgas erforderlich. Auch beim Einsatz von Festbettfiltern, die, je nach Beladungszustand, über eine meist ausreichende Aufnahmekapazität von kurzzeitig

erhöhten Quecksilberkonzentrationen verfügt, ist die Verwendung von imprägnierter Kohle zu prüfen.

Ungeachtet möglicher Optimierungsmaßnahmen bei der Quecksilberabscheidung wird sich der Gesetzgeber bei der möglichen Festlegung von Quecksilberemissionsgrenzwerten mit dem Umgang von erhöhten Emissionen in Einzelfällen auseinander setzen müssen. Eine Limitierung für Quecksilber in Analogie zur 17. BImSchV mit $0,03 \text{ mg/m}_N^3$ als Tagesmittelwert, respektive $0,05 \text{ mg/m}_N^3$ als Halbstundenmittelwert, würde angesichts der in dieser Arbeit vorgelegten Daten ein gravierendes Nachrüstungspotenzial bei den meisten Krematorien zur Konsequenz haben. Gerade mit Blick auf die Mitberücksichtigung von Quecksilberspitzenkonzentrationen in Einzelfällen, die bei der Kremation nicht auszuschließen sind, wäre im Fall einer gesetzlichen Quecksilberemissionsbegrenzung die Einführung eines Tagesmittelwertes, beispielsweise mit $0,05 \text{ mg/m}_N^3$, aus heutiger Sicht für Krematorien durchaus eine Anforderung, die nur mit einer funktionstüchtigen Abgasreinigungstechnologie unter Einsatz adsorptiver Verfahrenbausteine erreicht werden kann. Weitergehende Anforderungen, die nur mittels Festbettadsorber erreicht werden können, sollten vor dem Hintergrund der damit verbundenen hohen Investitionskosten und erforderlichen Sicherheitsvorkehrungen [9], kritisch hinterfragt werden, zumal der Abgasvolumenstrom mit ca. $2.000 \text{ m}_N^3/\text{h}$ pro Kremationslinie im Vergleich zu Anlagen der 17. BImSchV vergleichsweise gering sind.

6. Danksagung

Das dieser Arbeit zugrunde liegende Forschungsprojekt wurde durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) gefördert, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Gedankt sei auch den Verantwortlichen und dem Betriebspersonal der Krematorien in Berlin-Baumschulenweg, München und Pforzheim, sowie Herrn Dipl.-Ing Ingo Schmidt von der Firma Airtec GmbH. Dank gebührt ferner der IUTA e. V. für die Durchführung der Messungen unter schwierigen Messbedingungen.

7. Quellenverzeichnis

- [1] Umweltbundesamt: Quecksilberemissionen aus Krematorien in Deutschland; OSPAR-Bericht, 17.8.2010.
- [2] Umweltbundesamt: Daten und Fakten zu Braun- und Steinkohlen, ISSN 2363-829X, Sept. 2015.
- [3] 27. Bundes-Immissionsschutz-Verordnung (BImSchV): Verordnung über Anlagen zur Feuerbestattung, 19.03.1997, Beck-Texte, 9. Auflage, Nov. 2007.
- [4] VDI-Richtlinie 3891: Emissionsminderung - Anlagen zur Humankremation (Emission control - Human cremation facilities), Berlin: Beuth-Verlag, Juli 2015.
- [5] Schetter, G., Djeradi, B.: Handbuch für bayerische Krematorien, FVB-Verlag, ISBN 978-3-936057-38-6, 2013.
- [6] Matter-Grütter, C., Baillod, R., Imfeld, Th., Lutz, F.: Quecksilber-Emissionsmessungen in einem Krematorium, Schweizer Monatsschrift Zahnmedizin, S. 1023 – 1028, Vol. 105, Nr. 8, 1995.
- [7] Scholz, J., Beckmann, M. Schulenburg, F.: Abfallbehandlung in thermischen Verfahren: Verbrennung, Vergasung, Pyrolyse, Verfahrens- und Anlagenkonzepte: B.G. Teubner Verlag, ISBN 978-3-519-00402-1, 2001.
- [8] Bittig, M., Haep, S.: Quecksilberemissionen und Minderungsmöglichkeiten in Krematorien; in „Krematorium – Emission und Energie“, FVB-Verlag, ISBN 978-3-936057-45-4, 2014.
- [9] Esser-Schmittmann, W., Semmler, R.: Sicherheitstechnische Maßnahmen für Aktivkohlefilter; in „Krematorium – Emission und Energie“, FVB-Verlag, ISBN 978-3-936057-45-4, 2014.

Lösungsmittelverarbeitende Industrie in Österreich

Emissionsminderung und Emissionswerte

DI Dr. **Jakob Svehla**, Umweltbundesamt Österreich, Wien

Kurzfassung

Das Umweltbundesamt hat im Auftrag des österreichischen Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft eine Studie zur Oberflächenbehandlung mit organischen Lösungsmitteln erstellt. Die Studie dient als österreichischer Beitrag zur Überarbeitung des europäischen Referenzdokuments unter der IE-Richtlinie.

Aufbauend auf der Studie wird ein Überblick über die lösemittelverarbeitenden Branchen in Österreich (Verpackungsdruck, Bandblechbeschichtung, Wickeldrahtbeschichtung, Automobilserienlackierung, Klebeetikettenherstellung, Oberflächenreinigung, etc.) sowie die Produktionstechnologien geboten.

Insbesondere werden die erreichbaren Emissionswerte für gefasste Quellen und die diffusen Emissionen bzw. Gesamtemissionsgrenzwerte in Abhängigkeit der Branchen und der Minderungstechnologien präsentiert.

Schlagwörter: lösemittelverarbeitende Industrie, VOC-Emissionen, direkte und diffuse Emissionen, Emissionsminderungstechnologien für VOCs

1. Einleitung/Hintergrund

Gegenwärtig wird von der Technischen Arbeitsgruppe unter Leitung des Europäischen IPPC Büros in Sevilla das BVT-Merkblatt (Beste Verfügbare Technik) Oberflächenbehandlung unter Verwendung von organischen Lösungsmitteln (STS, Surface Treatment using Organic Solvents) [1] überarbeitet.

Dieser Informationsaustausch findet nach den Bestimmungen in der Industrieemissionsrichtlinie (IE-Richtlinie) und der zugehörigen Guidance-Dokumente statt [2]. Am Ende des Prozesses werden in den BVT-Schlussfolgerungen die besten verfügbaren Techniken sowie die damit assoziierten Emissionslevels (BVT-AELs) beschrieben. Nach Veröffentlichung der Schlussfolgerungen ist von den Behörden spätestens nach 4 Jahren sicherzustellen, dass Betriebe die unter die Bestimmungen der IE-Richtlinie fallen, die BVT-AELs einhalten.

Im Vergleich zum aktuellen BVT-Merkblatt (erstellt unter den Bestimmungen der IVU-Richtlinie) erhöht sich somit die rechtliche Verbindlichkeit des Dokumentes.

Das Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft hat zur Vorbereitung des Prozesses und zur Datensammlung für die Überarbeitung des Dokumentes das Umweltbundesamt beauftragt eine Studie zu erstellen [3], die zum einen die relevanten Einsatzgebiete von Lösungsmitteln in der Oberflächenbehandlung identifizieren soll. Zum anderen sollten die eingesetzten Produktions- und Emissionsminderungstechnologien den erreichten Emissionswerten (gefasst und diffus) gegenübergestellt werden.

In der Studie werden österreichische Anlagen beschrieben, die über eine Verbrauchskapazität von mehr als 150 kg organischen Lösungsmitteln pro Stunde oder von mehr als 200 t pro Jahr verfügen (Z 6.7, Anhang I; Industrieemissionsrichtlinie IE-RL, Nr. 2010/75/EU) und daher unter das Regime der Industrieemissionsrichtlinie fallen.

2. Branchen mit Lösungsmiteleinsatz in Österreich/ Produktionsprozesse und Emissionsminderungseinrichtungen

In folgenden Branchen werden die in der IE-Richtlinie festgesetzten Schwellenwerte überschritten:

- Bedrucken/Beschichten,
- Wickeldrahtbeschichtung,
- Bandblechbeschichtung,
- Lackieren von Fahrzeugen (Automobilserienlackierung, Nutzfahrzeuge),
- sonstige Einsatzbereiche von Lösungsmitteln zur Veredelung von bahnenförmigen Materialien (Beschichten, Lackieren und Kaschieren),
- Oberflächenreinigung.

Im Bereich **Bedrucken/Beschichten** verwenden die Betriebe Rotationstiefdruckverfahren und Flexodruck um Verpackungsmaterialien aus Polymeren und Papier sowie Spezialpapiere (z. B. Zigarettenpapier) zu bedrucken. Organische Lösungsmittel sind dabei Bestandteil der Farben. Sie werden beim Trocknungsvorgang abgesaugt und in Adsorptionsanlagen mit Lösungsmittelrückgewinnung (Adsorption) oder regenerativen thermischen Nachverbrennungen (RNV) aus dem Abluftstrom entfernt.

Wickeldrähte werden für die Herstellung von Transformatoren, Elektromotoren und Generatoren benötigt. Die Wicklungen müssen mit einer Isolierlackschicht und/oder Papier gegenei-

inander isoliert werden. Die Lacksysteme bestehen aufgrund der hohen Anforderungen an thermische Stabilität und Chemikalienbeständigkeit aus Polyvinylformal sowie Polyamidimid. Des Weiteren werden Polymere auf Epoxidbasis verwendet. Als Lösungsmittel kommen aromatisch-aliphatische Kohlenwasserstoffe (Phenol, Kresol, Xylol, Trimethylbenzol) und in geringeren Mengen stickstoffhaltige Lösungsmittel (z. B. N-Methyl-Pyrrolidon) zum Einsatz. Die Kupferdrähte werden in Lackiermaschinen in mehreren Durchgängen (Lackauftrag, Aushärtung, Kühlung) lackiert. Die Abluftströme der Lackieranlagen werden gefasst und in einer RNV behandelt.

Die **Bandblechbeschichtung** ist eine Technik zur Beschichtung eines Metallbandes mit organischen Materialien in einem kontinuierlichen Prozess. In Österreich werden kaltgewalzte, elektrolytisch oder feuerverzinkte Stahlbleche eingesetzt. Die Bänder werden einer chemischen Reinigung und Vorbehandlung unterzogen und anschließend mit einem Grundlack (Primer) und Rückseitenlack beschichtet. Nach erfolgter Trocknung durchläuft das Band den Coatraum, wobei über die Finish-Coater die Decklacke aufgebracht werden. Die Trocknung der Decklacke erfolgt in einem weiteren Trockenofen.

Die lösungsmittelbeladene Abluft aus den Trockenzonen wird in RNVs gereinigt. Durch die Vorbehandlung und Reinigung der Bleche fällt Abwasser an, das in Abwasserreinigungsanlagen vorgereinigt und indirekt eingeleitet wird.

In Österreich werden die **Automobilserienlackierung** sowie die **Lackierung von Fahrerhäusern und Nutzfahrzeugen** durchgeführt. Die Karossen/Fahrerhäuser werden nach der Vorbehandlung (Entfetten und Phosphatieren) durch eine kathodische Tauchlackierung geführt. Anschließend werden Füller und Decklacke aufgebracht, wobei nach der jeweilig aufgetragenen Schicht die Karossen/Fahrerhäuser durch Trockner geführt werden. Es kommen sowohl wasserverdünnbare sowie lösungsmittelhaltige Lacksysteme zum Einsatz. Die Abluftströme der Trockner werden in thermische Nachverbrennungen (TNV) geleitet und dort von der Lösungsmittelbeladung befreit. Die TNVs dienen dabei gleichzeitig als Energiebereitstellungsaggregate für die Erwärmung der Trocknerluft. Die Abluftvolumenströme der Spritzkabinen werden über Nassauswaschungen oder Trockenabscheider vom Overspray gereinigt. Abwasserströme aus der Vorbehandlung und der kathodischen Tauchlackierung werden in Vorbehandlungen vorgereinigt und indirekt eingeleitet.

Bahnenförmige Materialien aus Polymeren (z. B. PE-, PP- und PVC-Folien), Metallfolien, Vliese oder Papiere werden in Österreich durch Beschichten, Lackieren und/oder Kaschieren

(Verkleben) veredelt. Dabei wird ein lösungsmittelhaltiges Produkt (Lack, Kleber, Imprägnierung etc.) auf der Oberfläche aufgebracht und durch einen Trockner geführt. Die Trocknerabluft wird thermisch in RNVs oder TNVs behandelt und von Lösungsmitteldämpfen befreit. Eine andere Möglichkeit stellt die adsorptive Entfernung der Lösungsmittel aus den Abluftströmen dar. Die organischen Verbindungen können anschließend desorbiert und zurückgewonnen werden.

Organische Lösungsmittel, beispielsweise Ethanol, werden zur **Oberflächenreinigung** eingesetzt. Das zu reinigende Material durchläuft dabei ein lösungsmittelhaltiges Reinigungsbad, das insbesondere zur Entfettung der Oberfläche dient. Die Lösungsmitteldämpfe werden durch einen Wäscher geleitet und die wasserlöslichen organischen Verbindungen aus der Abluft ins Waschwasser überführt. Die entstehenden Abwässer werden indirekt eingeleitet.

3. Erreichbare Emissionswerte abhängig von Branchen und Minderungstechnologien

Die erreichbaren **VOC-Emissionswerte** in Anlagen zur Behandlung von Oberflächen mit Lösungsmittel unterscheiden sich je nach eingesetzter Minderungstechnologie. Prinzipiell sind die Emissionen bei Einsatz von thermischen Abluftreinigungssystemen niedriger als bei Adsorptionsanlagen. Die Wiederverwendung der Lösungsmittel ist aber nur bei Einsatz von Adsorptionsanlagen möglich.

In den Bereich Bedrucken/Beschichten, Bandblechbeschichtung und Veredelung von bahnenförmigen Materialien werden Emissionswerte bei Einsatz von RNV bzw. TNV von $< 10\text{--}20\text{ mg/Nm}^3$ erreicht. Bei der Wickeldrahtbeschichtung liegt der erreichbare Emissionswertebereich bei $< 10\text{--}15\text{ mg/Nm}^3$. In den restlichen Branchen betragen die Emissionswerte bei der Anwendung von thermischen Nachverbrennungstechnologien $< 10\text{ mg/Nm}^3$.

Adsorptionsanlagen erreichen Emissionswerte von $< 20\text{--}50\text{ mg/Nm}^3$. Es werden im Unterschied zu thermischen Nachverbrennungen keine NO_x - und CO-Emissionen bei der Abluftreinigung frei. Des Weiteren können die eingesetzten Lösungsmittel nach erfolgter Desorption und Reinigung wiederverwendet werden.

Die VOC-Emissionswerte, die im Bereich Lackieren von Fahrzeugen nach den Lackierkabinen emittiert werden, betragen $< 30\text{--}50\text{ mg/Nm}^3$. Die VOC-Emissionen werden in diesen Anlagenteilen durch Nassauswaschung oder Trockenabscheider gemindert.

Tabelle 1: Stand der Technik von Anlagen zur Behandlung von Oberflächen mit Lösungsmitteln, Emissionswerte

	Parameter	Stand der Technik – Emissionswerte (mg/Nm ³), HMW	Minderungsmaßnahmen, die eingesetzt werden können, um diese Werte zu erreichen
Bedrucken/ Beschichten	org. C	< 20–50	Adsorption
	org. C	< 10–20	RNV
	NO _x	< 50	bei therm. Abluftreinigung (TNV, RNV)
	CO	< 50	bei therm. Abluftreinigung (TNV, RNV)
Wickel- drahtbe- schichtung	org. C	< 10–15	RNV
	NO _x	< 150	bei therm. Abluftreinigung (TNV, RNV)
	CO	< 100	bei therm. Abluftreinigung (TNV, RNV)
Bandblech- beschich- tung	org. C	< 10–20 ³⁾	RNV
	NO _x	< 100	bei therm. Abluftreinigung (TNV, RNV)
	CO	< 50–100	bei therm. Abluftreinigung (TNV, RNV)
Lackieren von Fahr- zeugen	org. C	< 30–50	Nassauswaschungen oder Trocken- abscheider bei Lackierkabinen
	org. C	< 10	TNV, RNV bei Trocknern
	NO _x	< 100	bei therm. Abluftreinigung (TNV, RNV)
	CO	< 100	bei therm. Abluftreinigung (TNV, RNV)
Veredelung von bahnen- förmigen Materialien	org. C	< 20–50	Adsorption
	org. C	< 10–20	RNV, TNV
	NO _x	< 50 ¹⁾ –100 ²⁾	bei therm. Abluftreinigung (TNV, RNV)
	CO	< 50 ¹⁾ –100 ²⁾	bei therm. Abluftreinigung (TNV, RNV)
Oberflä- chenreini- gung ⁴⁾	org. C	< 75	Wäscher bei Einsatz von Ethanol
generell	Staub	< 3	falls erforderlich: Gewebefilter ⁵⁾

Alle Stand der Technik-Emissionswerte beziehen sich auf trockenes Abgas bei Normbedingungen (0 °C, 1.013 mbar) und dem Ist-Sauerstoffgehalt in den Abluftströmen.

¹⁾ bei Einsatz einer RNV

²⁾ bei Einsatz einer TNV

³⁾ kurzfristig z.B. bei Umstellung des Lacksystems und im Falle von kontinuierlicher Messung: 30 mg/Nm³.

⁴⁾ Reinigung von Glasoberflächen

⁵⁾ Anlagen in Österreich erreichen die Werte für Staubemissionen durch geeignete Betriebsweise ohne den Einsatz von Emissionsminderungstechnologien (Gewebefilter).

Kommen bei der Abluftreinigung thermische Nachverbrennungen (TNV oder RNV) zur VOC-Abscheidung zum Einsatz, entstehen bei der Verbrennung Stickstoffoxid- (NO_x) oder Kohlenmonoxid- (CO) Emissionen.

Im Bereich Bedrucken/Beschichten werden Emissionswerte von < 50 mg/Nm³ für CO und NO_x bei Einsatz einer RNV erreicht.

Mit regenerativen thermischen Nachverbrennungen bei Bandblechbeschichtungsanlagen werden NO_x -Emissionen von $< 100 \text{ mg/Nm}^3$ und CO Werte von $< 50\text{--}100 \text{ mg/Nm}^3$ erreicht.

Im Bereich der Lackieranlagen von Fahrzeugen werden thermische Nachverbrennungen (TNV) eingesetzt, die jeweils Emissionen von $< 100 \text{ mg/Nm}^3$ für NO_x und CO erreichen.

Bei der Veredelung von bahnenförmigen Materialien werden bei Einsatz von TNVs ebenfalls Emissionswerte von $< 100 \text{ mg/Nm}^3$ für NO_x und CO erzielt. Kommen RNVs bei der Abluftreinigung zur Anwendung, verringern sich die erreichbaren Emissionen von NO_x und CO auf 50 mg/Nm^3 .

Aufgrund der Verwendung von stickstoffhaltigen Lösungsmitteln bei der Wickeldrahtbeschichtung, die Stickstoffoxid-Emissionen bei der Nachverbrennung verursachen, betragen die erreichbaren NO_x -Werte $< 150 \text{ mg/Nm}^3$. Für CO werden Emissionswerte von $< 100 \text{ mg/Nm}^3$ erreicht.

4. Erreichbare diffuse Emissionen

Betriebe, die Lösungsmittel einsetzen müssen gemäß VOC-Anlagenverordnung (VAV) [4] jährlich eine Lösungsmittelbilanz erstellen, die neben der Ermittlung des gesamten Lösungsmitelesatzes auch zur Darstellung der Gesamtemissionen bzw. des diffusen Emissionsanteils¹ dient.

Der Anteil bezieht sich auf einen Zeitraum von einem Jahr. Die erreichbaren Werte für diffuse Emissionen werden in Tabelle 2 dargestellt.

¹ diffuse Emissionen laut Definition VOC-Anlagenverordnung: alle nicht in gefassten Abgasen einer VOC-Anlage enthaltenen Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen in die Luft, den Boden oder das Wasser, einschließlich der nicht erfassten Emissionen, die durch Fenster, Türen, Entlüftungsschächte und ähnliche Öffnungen sowie raumluftechnische Anlagen in die Umwelt gelangen, und jene flüchtigen organischen Verbindungen, die in einem von der VOC-Anlage hergestellten Produkt enthalten sind.

Tabelle 2: Stand der Technik von Anlagen zur Behandlung von Oberflächen mit Lösungsmitteln, Anteil diffuser Emissionen in % der eingesetzten Lösungsmittel

	erreichbare Werte für diffuse Emissionen in % der eingesetzten Lösungsmittel
Bedrucken/ Beschichten ¹⁾	< 10 %
Veredelung von bahnenförmigen Materialien ²⁾	< 10 %
Klebebeschichtungen	< 10 %
Bandblechbeschichtung	< 1 %
Oberflächenreinigung ³⁾	< 10 %

¹⁾ VAV, Anhang 2, Z. 1.3: Sonstige Rotationstiefdruckverfahren, Flexodruck, Rotationssiebdruck, Laminierung oder Klarlackauftrag, Rotationssiebdruck auf Textilien/Pappe

²⁾ VAV, Anhang 2, Z. 5: Sonstige Beschichtung einschließlich Metall-, Kunststoff-, Textil-, Gewebe-, Folien- und Papierbeschichtung

³⁾ Reinigung von Glasoberflächen.

Für die Branchen Lackieren von Fahrzeugen und bei der Wickeldrahtbeschichtung werden in der VOC-Anlagenverordnung keine Vorgaben gemacht. Stattdessen ist ein Gesamtemissionsgrenzwert vorgegeben, der sich aus den diffusen Emissionen sowie die Emissionen im Abgas in Bezug auf einen spezifischen Produktparameter (z. B. Fläche der lackierten Automobile) zusammensetzt. Der Gesamtemissionswert bezieht sich auf den Jahresdurchschnitt.

Tabelle 3: Stand der Technik von Anlagen zur Behandlung von Oberflächen mit Lösungsmitteln, Gesamtemissionsgrenzwerte.

	Gesamtemissionsgrenzwert
Wickeldrahtbeschichtung	VOC-Anlagen mit einem mittleren Drahtdurchmesser über 0,1 mm ¹⁾
	< 2 g/kg
	Gesamtemissionsgrenzwert Beschichtung von Neufahrzeugen ²⁾
	< 20 g/m ²
Lackieren von Fahrzeugen	Gesamtemissionsgrenzwert Beschichtung von neuen Fahrerhäusern ²⁾
	< 20 g/m ²
	Gesamtemissionsgrenzwert Beschichtung von neuen Nutzfahrzeugen ²⁾
	< 50 g/m ²

¹⁾ Der Gesamtemissionsgrenzwert errechnet sich aus der Gesamtmasse der emittierten organischen Verbindungen durch die beschichtete Menge Wickeldraht in kg und bezieht sich auf den Jahresdurchschnitt.

²⁾ Der Grenzwert für Gesamtemissionen ist laut VOC-Anlagenverordnung als Gesamtmasse der emittierten organischen Verbindungen je m² der Gesamtoberfläche des beschichteten Produkts angegeben und bezieht sich auf den Jahresdurchschnitt.

Bei der Wickeldrahtbeschichtung (Durchmesser über 0,1 mm) können Gesamtemissionswerte von < 2 g pro beschichtete Menge Wickeldraht in kg erreicht werden.

In der Automobillackierung werden Gesamtemissionswerte bei der Beschichtung von Neufahrzeugen und der Beschichtung von neuen Fahrerhäusern von $< 20 \text{ g/m}^2$ (bezogen auf die Gesamtoberfläche beschichtetes Produkt) erzielt. Für die Beschichtung von neuen Nutzfahrzeugen beträgt der erreichbare Gesamtemissionswert $< 50 \text{ g/m}^2$ beschichtetes Produkt.

- [1] Beste Verfügbare Techniken für die Oberflächenbehandlung unter Verwendung von organischen Lösemitteln, August 2007.
- [2] Industrieemissionsrichtlinie (IE-RL; RL Nr. 2010/75/EU): Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates vom 24. November 2010 über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung).
- [3] J. Svehla & G. Moser 2015: Anlagen zur Oberflächenbehandlung mit organischen Lösungsmitteln – Stand der Technik, REP-0545, Umweltbundesamt Österreich.
- [4] VOC-Anlagen-Verordnung (VAV; BGBl. II Nr. 301/2002 zuletzt geändert durch BGBl. II Nr. 77/2011): Verordnung des Bundesministers für Wirtschaft, Familie und Jugend zur Umsetzung der Richtlinie 1999/13/EG über die Begrenzung der Emissionen bei der Verwendung organischer Lösungsmittel in gewerblichen Betriebsanlagen.

Methanemissionen in der Lebensmittelproduktion – das *Carbon Footprint* Problem der klassischen Minderungstechnologien

Dipl.-Vollw. **Rolf Kurtsiefer**, KMA Umwelttechnik GmbH;

Dipl.-Ing. **Yury Aleksin**, Prof. Dr. **Ulrich Riebel**,

Lehrstuhl Mechanische Verfahrenstechnik BTU Cottbus-Senftenberg

Abstract

Die Abluft aus lebensmittelverarbeitenden Prozessen ist häufig gekennzeichnet durch eine komplexe Zusammensetzung verschiedener organischer Kohlenstoffverbindungen. Brat-, Räucher- oder Röstprozesse erzeugen eine Mischung aus fettiger, öliger oder teerhaltiger Abluft, die häufig stark geruchsbeladen ist und damit erhebliche Belästigungen für die umliegende Bewohnerschaft erzeugt. Gewerblich genutzte Produktionsanlagen sind daher heute meist mit entsprechender Abluftreinigungstechnik ausgestattet.

Naturgemäß orientieren sich die hier zum Einsatz kommenden Reinigungsverfahren nach den Vorgaben des BImSchG und der einschlägigen VDI-Richtlinien; daher kommen heute neben der klassischen Methode der Nachverbrennung (thermisch und katalytisch) fast ausschließlich Hybridfilter (kombinierte Elektrofilter/Wäscher-Anlagen) zum Einsatz. Hohe Energiekosten der Nachverbrenner, aber vor allem der negative *carbon footprint* haben allerdings in der Vergangenheit wiederholt die Frage aufgeworfen, ob der Einsatz einer Nachverbrennungsanlage, die ihrem Wesen nach dem ökologischen Ziel der Luftverbesserung dienen soll, zu rechtfertigen ist, wenn durch ihrem Betrieb gleichzeitig erhebliche neue Luftbelastungen erzeugt werden.

Auf der anderen Seite haben Hybridfilter insbesondere beim Einsatz an Räucheranlagen häufig mit dem Problem zu kämpfen, dass im Abgas stets ein gewisser Anteil an Methanemissionen vorliegt. Dieses wasserunlösliche Gas lässt sich im Hybridfilter nicht abscheiden und hat in der Vergangenheit bei derartigen Anlagen wiederholt zu einer Überschreitung des VOC-Grenzwertes von 50 mg geführt. Methan gilt zwar als unschädlich, was in der Wissenschaft zu einer Aufteilung der VOC's in *Methan* und *Non-methane volatile organic compounds* (NMVOCs) geführt hat; gleichwohl hat Methan aufgrund seiner geringen Reaktivität ein hohes Treibhausgas-Potential.

Der Vortrag vergleicht die Ökobilanz einer Nachverbrennungsanlage mit der eines Hybridfilters am Beispiel einer Räucherei. Er stellt zur Diskussion, ob die Emission von Methan bei der Grenzwertermittlung durch die Berücksichtigung von *Non-methane volatile organic compounds* neutralisiert werden sollte, um der nachteiligen Ökobilanz des Verbrennungsverfahrens Rechnung zu tragen.

Bei Räucher- oder Bratprozessen in der Lebensmittelindustrie entstehen komplexe Kohlenwasserstoffgemische, die als schwach konzentriertes Abgas aus den Produktionsanlagen entweichen. Viele dieser Kohlenwasserstoffe sind geruchsintensiv oder in hohen Konzentrationen gesundheitsschädlich, so dass hier in der Regel eine Abgasreinigung erforderlich wird. Nach den geltenden Vorschriften (VDI 2595, TA-Luft) muss ein gesetzlicher Emissionsgrenzwert von $50 \text{ mgC/m}^3_{\text{N}}$ an organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC) für die Summe der im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffverbindungen eingehalten werden.

Die heute üblichen Abgasreinigungsverfahren sind neben thermischen Verbrennungsanlagen insbesondere sogenannte Hybridfilter (Kombinationen aus Elektroabscheidern und Gaswäschern). Bei kleinen Räucheranlagen werden daneben auch katalytische Verbrennungsanlagen eingesetzt; allerdings besteht hier stets die Gefahr, das durch die im Abgas noch enthaltenen Teeraerosole und Aschebestandteile eine Verschmutzung und Inaktivierung des Katalysators stattfindet. Bei größeren Anlagen wird diese Technik daher nicht eingesetzt. Für die hier vorgestellte Ökobilanz wird eine katalytische TNV daher nicht in Betracht gezogen.

Die beiden verbleibenden Verfahren dienen dem gleichen Ziel, unterscheiden sich aber in ihrer Funktionsweise erheblich:

Während eine thermische Verbrennungsanlage das zu reinigende Abgas auf etwa $650 - 750^\circ\text{C}$ erhitzt und bei dieser Temperatur die Kohlenstoffverbindungen weitgehend oxidiert, verzichtet ein Hybridfilter völlig auf Verbrennungsprozesse, hier wird die Abluft in zwei Verfahrensschritten gereinigt: Im ersten Schritt erfolgt die Abtrennung der Partikelphase (Teerstoffe, Fette o.ä.) mittels Elektrofilter, in der zweiten Stufe die Abtrennung der Gasphase (VOC) durch einen Gaswäscher. Naturgemäß unterscheiden sich die beiden Verfahren stark hinsichtlich ihrer Energieverbrauchs. Während die thermische Nachverbrennungsanlage etwa $0,3 \text{ kW}$ Energie je m^3 Abgas benötigt (mit integrierter Wärmerückgewinnung etwa $0,15 \text{ kW/m}^3$), reicht dem Hybridfilter dazu weniger als ein Watt!

Beide Verfahren haben aber auch verfahrensspezifische Eigenheiten, die den Betrieb tangieren können:

Die thermische Verbrennungsanlage kann zwar den Grenzwert von 50 mg/m^3 sicher einhalten. Die Einhaltung dieses Wertes führt allerdings zu einem sehr hohen Einsatz von Primärenergie und zieht damit die Überschreitung des Grenzwertes für NO_x -Emissionen nach sich, der nach TA Luft, Nr. 5.2.4 bei $0,35 \text{ g/m}^3$ liegt.

Hybridfilteranlagen kämpfen dagegen häufig mit dem Problem, dass sich im Abgas der Lebensmittelproduktionsanlage Methangasanteile befinden. Im Hinblick auf die Bewertung der Methan-Emissionen ist zwar anzumerken, dass dieses Gas auch in der natürlichen Umwelt entsteht, und dass es keine direkten umweltschädlichen Wirkungen entfaltet. Jedoch ist das Methan neben dem CO_2 als eines der wichtigsten Treibhausgase nach dem Kyoto-Protokoll zu sehen. Methan kann weder mittels Elektrofilter noch mit Hilfe eines Wäscher oder eines Aktivkohlefilters abgeschieden werden. Nach dem heutigen Stand ist allein die Verbrennungsanlage fähig, Methan wirksam zu entfernen. Die Folge: unter bestimmten

Einsatzbedingungen wird beim Einsatz von Hybridfiltern der TOC-Grenzwert von 50 mg C/m³ aufgrund der im Abgas enthaltenen Methankomponente überschritten.

Wir haben es also mit einem Zielproblem zu tun: Die thermische Verbrennungsanlage schafft zwar sicher die Unterschreitung des 50 mg Grenzwertes, benötigt dazu aber gut 300 mal so viel Primärenergie wie ein Hybridfilter gleicher Größe. Was den Zielkonflikt noch komplexer macht: Methan hat einen um das 21-fache höheren GWP (Global Warming Potential in CO₂-Äquivalenten) Wert als CO₂. Um zu einer treffenden Beurteilung zu kommen, werden wir daher im Folgenden anhand eines typischen Einsatzfalles eine vergleichende Ökobilanz für die beiden Verfahren aufstellen. Ziel dieser Ökobilanz ist es, die beiden Abluftreinigungsverfahren auf ihren Energieverbrauch sowie auf die klimarelevanten Emissionen (CO₂, CH₄) zu untersuchen. Wir unterstellen im Einsatzbeispiel eine Räucherei, in der in 5 Heißeisbeutelanlagen Räucherware produziert wird. Die Abluftmenge beträgt 2.100 m³/h (1830 nm³/h) bei 40°C Rauchttemperatur.

Tabelle 1: Ausgangsdaten

Ausgangsdaten:	Eingang Filteranlage
Temperatur	40°C
Betriebsvolumenstrom	2100 m ³ _B /h
Normvolumenstrom	1830 m ³ _N /h

Erstellung einer Ökobilanz

Zur normierten Bewertung der Treibhauswirkung (Global Warming Potential, GWP) von verschiedenen Treibhausgasen werden die Emissionen in CO₂-Äquivalenten (GWP von CO₂ = 1) angegeben.

Neben den direkten CO₂-Emissionen müssen dazu auch die Emissionen an Methan im Reingas sowie die indirekten CO₂-Emissionen, die mit dem Verbrauch an Energie und Betriebsmitteln sowie der Entsorgung verbunden sind, bewertet werden.

Dabei wurden folgende übliche Werte zugrunde gelegt:

- CO₂-Äquivalent Methan: 21
- Für elektrische Energie gibt das Bundesamt für Mensch und Umwelt eine äquivalente CO₂-Emission von 161,65 kg bezogen auf 1 GJ_{el} an [4].
- Für den Wasserverbrauch werden die CO₂-Äquivalente abgeschätzt mit einem deutschlandweiten Gesamtverbrauch von 4,73 TWh/a bei einer Wasserversorgung der Haushalte und kleinen Gewerbe mit 3,7 Mrd. m³/a [7]. Daraus folgt ein Wert von 0,00073 kg CO₂/kgH₂O.
- Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass mit der Behandlung des Abwassers die Entstehung von CO₂-Äquivalenten verbunden ist. Der Energiebedarf der Abwasserbehandlung liegt zwischen 30 - 60 kWh/(Einwohner * Jahr) [7]. Bei einem durchschnittlichen Verbrauch von 126 ltr. je Einwohner und Tag ergibt sich der Energiebedarf zu ca. 1 kWh/m³. Bei der vorliegenden Abwassermenge (=Wasserverbrauch) werden somit für 1 kg Abwasser 0,00058 kg CO₂-Äquivalente erzeugt.

In der Tabelle 1 sind die für diese Bilanz relevanten Umrechnungsfaktoren zusammengefasst.

Tabelle 2: Umrechnungsfaktoren zur Bestimmung von CO₂-Äquivalenten

Herstellung/Aufbereitung für:	Umrechnungsfaktor	Einheit
NaOH	0,901	kg _{CO2} /kg _{NaOH}
Elektrische Energie	161,65	kg _{CO2} /GJ _{el}
Leitungswasser	0,00073	kg _{CO2} /kg _{H2O}
Abwasser	0,00058	kg _{CO2} /kg _{H2O}

Tabelle 3: Berechnete Abluftzusammensetzung der Abluft

	Massenkonzentration [g/m ³ _N]	Massenstrom [kg/h]
TOC, Gesamt	1,51	2,76
mC/Essigsäure	1,23	2,25
mC/Methan	0,27	0,49
VOC, Gesamt	3,45	6,31
Essigsäure	3,09	5,65
Methan	0,36	0,66

Die Verfahrensvarianten der Rächereiabgas-Reinigung:

• Rauchgasreinigung mittels Hybridfilter: E-Filter/Wäscher

Bei dieser in Kombination werden zwei Verfahrensschritte durchlaufen: Im E-Filter wird das Rächerei-Abgas befreit von flüssigen Teeren, festen Aschepartikeln und Kondenswasser. Anschließend erfolgt eine Gaswäsche im nachfolgenden basischen Wäscher. Die Funktionsweise der Wäsche basiert z. T. auf der physikalischen Absorption leicht wasserlöslicher Komponenten im Washwasser. Durch den hohen pH-Wert werden die Säuren neutralisiert. Dadurch werden weitere, auch weniger wasserlösliche Komponenten reaktiv umgesetzt und in Form von Salzen gebunden. Das beladene Washwasser kann in das kommunale Abwassersystem abgegeben werden.

Methan, das im Rächereiabgas z. T. in Grenzwert-überschreitenden Konzentrationen vorliegt, ist extrem gering wasserlöslich und kann durch Wäschen generell nicht entfernt werden.

• Rauchgasreinigung mittels thermischer Nachverbrennung TNV

Bei der thermischen Nachverbrennung werden die im Abgas enthaltenen VOCs mit dem ebenfalls vorhandenen Sauerstoff zur Reaktion gebracht und zu CO₂ und H₂O umgesetzt. Dies erfordert eine ausreichend hohe Temperatur. Der typische Bereich der Verbrennungstemperaturen liegt bei 600°C-1000°C.

Wenn der Energieinhalt der im Rohgas enthaltenen VOCs ausreicht, um eine stabile Verbrennung mit ausreichenden Verbrennungstemperaturen sicherzustellen, dann spricht man von einer autothermen TNV. Eine autotherme TNV erfordert allerdings VOC-Konzentrationen von ca. 10 g/m^3 und mehr. Dies ist bei Rächereiabgasen generell nicht gegeben.

Bei einer nicht-autothermen TNV, so auch bei der TNV von Rächereiabgasen, muss der Brennkammer über einen mit Erdgas oder Erdöl betriebenen Brenner zusätzliche Heizenergie zugeführt werden, was die Energie- und Ökobilanz der TNV entsprechend belastet.

Bei einer TNV mit Wärmerückgewinnung wird ein Teil der im Reingas enthaltenen Wärme zurückgewonnen, um das schadstoffbeladene Rohgas vorzuwärmen. Hierzu geht das Abgas zuerst durch einen Wärmetauscher. Anschließend gelangt das vorgewärmte Gas in die Brennkammer, in der die thermische Oxidation der VOCs bei $600\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ stattfindet. Der heiße Reingasstrom durchströmt anschließend den zweiten Kanal des Wärmetauschers, um seine Energie zum Teil an das nachströmende Rohgas abzugeben, der auf diese Weise vorerhitzt wird.

Anders als man vermuten könnte, ist bei der TNV keine vollständige Umsetzung der VOCs zu erwarten. Wie die VDI-Richtlinie 2595 (S. 18, S. 22) erläutert, besteht bei der TNV ein genereller Zielkonflikt zwischen der vollständigen Verbrennung der VOCs und der Bildung von NO_x . Es wird empfohlen, die Betriebsparameter einer TNV so einzustellen, dass die zulässige TOC-Emission von 50 mg/m^3 voll ausgeschöpft wird.

Daten zur Erstellung der Ökobilanzen

• 1. E-Filter/Wäscher-Kombination

In der Abbildung 1 sind eingehende und ausgehende Komponenten- und Energieströme der E-Filter/Wäscher-Reinigungskombination dargestellt.

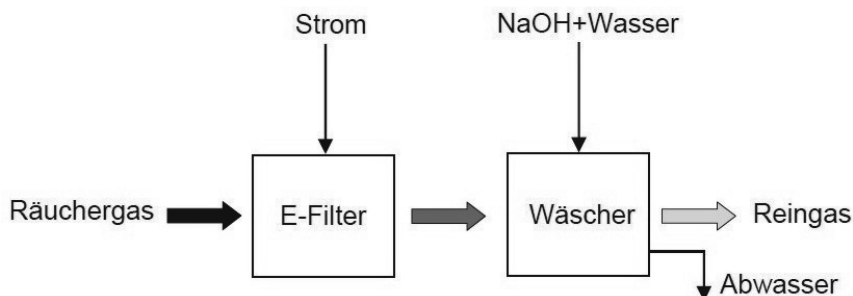


Abbildung 1: Energie- und Massenströme von Elektroabscheider und Wäscher.

Bei dieser Reinigungskombination werden außer Methan alle Schadstoffe entfernt bzw. in das Waschwasser überführt. Das Waschwasser muss wegen seiner Beladung regelmäßig ausgeschleust werden und kann aufgrund seines geringen Feststoffanteils in die Kanalisation ein-geleitet werden.

Der im Elektroabscheider anfallende Teer kann weiter verarbeitet oder als Sekundärbrennstoff eingesetzt werden.

Energieverbrauch und klimarelevante Emissionen entstehen in Form von Stromverbrauch durch den Elektroabscheider und den Wäscher, in Form des emittierten Rest-Methans sowie durch den Wasserverbrauch und die Abwasserbehandlung.

Für die Ökobilanzierung wird die Abgaszusammensetzung nach Tab. 3 zugrundegelegt. Die Verbrauchswerte wurden an einer realen Anlage durch Fa. KMA ermittelt. Die Umrechnung in CO₂-Äquivalente erfolgt mit den Faktoren aus Tab. 1.

In Tab. 4 werden die Ergebnisse zusammengefasst. Nach der Addition aller CO₂-Emissionen ergibt sich das gesamte CO₂-Äquivalent bei der E-Filter/Wäscher - Kombination zu 14,95 kg_{(CO2)/h}.

Tabelle 4: Verbrauch von Strom, Wasser/Abwasser und Natronlauge.

	Verbrauch	CO ₂ -Äquivalent in kg/h
Strom: E-Filter	700 W	0,408
Wäscher	300 W	0,175
Wasser (Wäscher)	100 kg/h	0,073
Abwasser (Wäscher)	100 kg/h	0,058
Natronlauge (Wäscher)	0,2 kg/h	0,182
Rest-Methan (0,36 g/m ³ _N)	0,658 kg/h	14,06
Summe CO₂-Äquivalente		14,96

• 2 Thermische Nachverbrennung (TNV)

In der Abbildung 2 sind die Komponenten und Energieströme der TNV dargestellt.

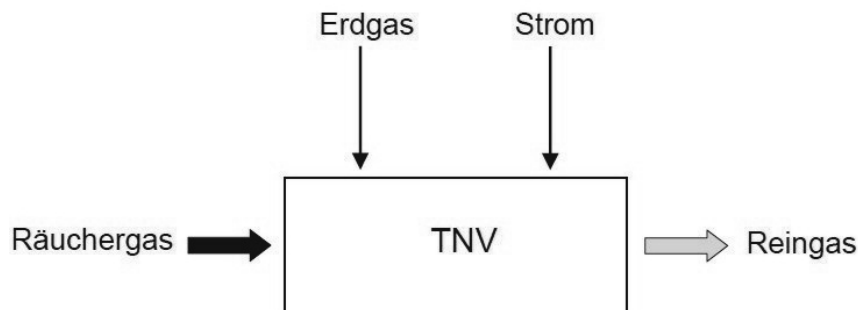


Abbildung 2: Energie- und Massenströme der Thermischen Nachverbrennung.

Bei der Berechnung der TNV hat die Annahme über die Verbrennungstemperatur einen entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis. Typisch sind Verbrennungstemperaturen (Brennkammertemperatur) von 750 °C.

Hier wird mit einer Temperatur von 750 °C am Brennkammereintritt gerechnet, die durch Zu-
feuern mit Erdgas erreicht werden muss. Durch die Reaktion der im Abgas enthaltenen VOCs
ergibt sich dann eine weitere Temperaturerhöhung um ca. 50 °C, so dass das behandelte Ab-
gas die Brennkammer mit ca. 800 °C verlässt.

Im Fall der TNV mit WRG kann durch die Wärmerückgewinnung eine Energieeinsparung
von 50 % realisiert werden, was die Wärmeverluste der Anlage mit einschließt. Die
Wärmerückgewinnung von 50 % wird auf die Temperaturdifferenz zwischen dem Rohgas (40
°C) und dem Brennkammer-Austritt (800°C) bezogen. Insofern ist der weiter unten in Tab. 8
angegebene Wert für die Abgastemperatur nach Wärmerückgewinnung ein fiktiver Wert, der
noch um die Wärmeverluste nach der Brennkammer zu vermindern ist.

Für die Bestimmung der Wärmekapazität bzw. der Enthalpie des Räuchergases wird
näherungsweise der Wert für Luft verwendet. Nach dem VDI-Wärmeatlas [5] beträgt die
mittlere Wärmekapazität des Räuchergases somit 1,06 kJ/kgK. Für den Gesamtvolumenstrom
folgt für die Erwärmung von 40°C auf 750°C der in Tabelle 5 berechnete Enthalpiebedarf.

Tabelle 5: Enthalpieerhöhung Rauchgas.

	Temperatur	Enthalpie-Luft
	[°C]	[kJ/kg]
Rohgas	40	15,11
Eintritt Brennk.	750	774,72
Enthalpiebedarf		759,61

Die für die Enthalpieerhöhung benötigte Energie wird durch Erdgas bereit gestellt. Zur
Berechnung des Erdgasbedarfs ist der Heizwert erforderlich. Je nach Herkunft des Erdgases
wird dessen Heizwert wesentlich durch den Methananteil (85 bis 99 Vol-%) bestimmt. Daher
kann der erforderliche Volumenstrom des Erdgases entweder etwas geringer oder höher sein.
Als günstigster Fall für eine CO₂-arme Verbrennung wird angenommen, dass das Erdgas
ausschließlich aus Methan besteht.

Mit dem Heizwert für reines Methan, 10,4 kWh/m³_N, ergibt sich der in Tabelle 6 dargestellte
Mindest-Erdgasbedarf.

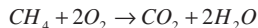
Tabelle 6: Erdgasbedarf bei der Aufwärmung auf 750 °C.

Enthalpiedifferenz	benötigte Energie		Heizwert (25°C)	Volumenstrom Erdgas
[kJ/kg]	[MJ/h]	[kW]	[kWh/m ³ _N]	[m ³ _N /h]
759,61	1777,25	493,68	10,4	47,47

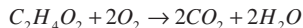
Durch die Verbrennung des Erdgases entsteht CO₂, das für die Ökobilanz zu berücksichtigen
ist. Gerechnet wurde mit dem Mol-Volumen von 25,7 l/mol (40 °C) und mit der molaren
Masse von CO₂ von 44,01 g/mol. Bei der Erwärmung des Räuchergases von 40 auf 750 °C
entstehen 93,2 kg/h CO₂.

Mit einer Wärmerückgewinnung (siehe unten) ergibt sich für den Erdgasverbrauch eine
Reduzierung um 25,59 m³_N/h auf 21,88 m³_N/h. Die CO₂-Emission verringert sich um 50,17
kg/h auf 42,98 kg/h.

Als nächster Schritt ist noch die Wärme- und CO₂-Entstehung bei der Verbrennung der VOCs aus dem Rohgas, d. h. von 3,09 g_{Essigsäure}/m³_N und von 0,36 g_{Methan}/m³_N zu betrachten. Die Hauptreaktionen während der Verbrennung von Methan und Essigsäure lassen sich durch die Gleichungen



und



zusammenfassen.

Durch die Verbrennung der VOCs entstehen zusätzlich 50,43 kJ je kg Rohgas, wodurch sich die Temperatur in der Brennkammer um ca. 50 K von 750 auf 800 °C erhöht. Für die Berechnung der Verbrennungsenthalpie werden die in Tab. 7 dargestellten Daten verwendet.

Tabelle 7: Betriebsdaten für die Berechnung der Verbrennungswärme aus VOCs bei Normbedingungen.

Parameter	Größe	Einheit
Verbrennungsenthalpie: Essigsäure	925,9	kJ/mol
Methan	890,8	kJ/mol
Spez. Wärmekapazität Luft	1,0059	kJ/kgK
Dichte Luft bei Normalbed.	1,27	kg/m ³

Der entstehende, zusätzliche Kohlendioxidstrom ist in der Tabelle 8 eingetragen.

Bei der RTNV wird aus dem Rauchgas, das somit 800 °C heiß ist, ein Teil der Energie zurückgewonnen, indem das Rohgas regenerativ vorgewärmt wird. Wie oben dargestellt, wird mit einer 50%igen Wärmerückgewinnung, bezogen auf die Temperaturspanne von 800 °C (Brennraum-Austritt) – 40 °C (Rohgas-Eintritt) gerechnet. Dies ergibt einen Enthalpiestrom von 266,06 kW, entsprechend einer Reduzierung des Erdgasverbrauchs für die Zufeuerung um 25,59 m³/h auf 21,88 m³/h und einer Reduzierung der entsprechenden CO₂- Erzeugung um 50,17 kg/h auf 42,98 kg/h.

Für die VOC-Restemission der TNV wird ein TOC von 50 mg/m³ Propanäquivalente angesetzt und in die entsprechende Methankonzentration umgerechnet. Die Auswirkung auf den Brenngasverbrauch wird vernachlässigt.

Die CO₂-Emissionen, die durch Verbrennung der im Räuchergas enthaltenen VOCs entstehen und die sich aus dem Rest-TOC-Gehalt ergeben, müssen ebenfalls berücksichtigt werden. Auch sie werden in die Tabelle 8 eingetragen.

Tabelle 8 gibt damit den Gesamtüberblick über die verschiedenen Enthalpieströme und alle signifikanten Quellen von realen oder äquivalenten CO₂-Emissionen.

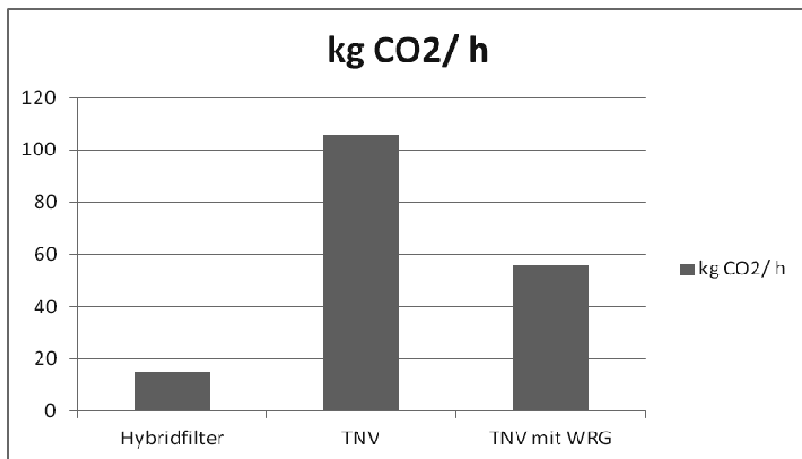
Tabelle 8: Betriebsparameter, Enthalpieströme und CO₂-Emissionen bei der TNV und bei der TNV mit WRG.

Parameter	Einheit	TNV	TNV mit WRG
Temperatur Rohgas	[°C]	40	40
Rohgas- Vol.Strom	[m ³ _N /h]	1830	1830
Rohgas-Massenstrom	[kg/h]	2339	2339
Enthalpie für Aufheizung von 40 °C auf 750 °C	[kJ/m ³]	846,31	846,31
Enthalpiestrom für Aufheizung	[kW]	493,68	493,68
Temperaturerhöhung durch VOC-Verbrennung	[°C]	50	50
Temperatur Brennkammer-Austritt	[°C]	800	800
Abgastemperatur nach WR	[°C]	800	380
Enthalpiestrom aus WR	[kW]	0	- 266,06
Erdgasverbrauch für Aufheizung	[m ³ _N /h]	47,47	47,47
Erdgasgutschrift aus WR	[m ³ _N /h]	0	25,59
Erdgasbedarf	[m ³ _N /h]	47,47	21,88
CO ₂ aus Erdgas-Zuführung	[kg/h]	93,15	42,98
CO ₂ aus VOC-Verbrennung	[kg/h]	10,12	10,12
CO ₂ -Äquivalent aus Rest-VOCs = Rest-Methan (50mg TOC)	[kg/h]	2,54	2,54
CO ₂ -Äquivalent Strom	[kg/h]	0,175	0,175
CO ₂ -Äquiv. Strom Elektrofilter	[kg/h]		0,408
Summe CO₂-Äquivalente	[kg/h]	105,98	56,22

Der Vergleich zeigt, dass durch die 50% ige Wärmerückgewinnung aus dem Abgasstrom der Erdgasverbrauch deutlich abnimmt und somit CO₂-Gesamt-Emission von **105,98** auf **56,22** kg/h reduziert wird.

Ökobilanzvergleich

Die Zusammenfassung der CO₂-Ströme bzw. Äquivalente für die betrachteten Reinigungskombinationen erfolgt in der nachfolgenden Tabelle.



Fazit

In der vergleichenden Bewertung der verschiedenen technischen Alternativen ergeben sich die folgenden Schlussfolgerungen:

1. Es ist keine Technik verfügbar, die in der Lage wäre, die TOC-Emissionen aus Abgasen in der Lebensmittelproduktion vollständig zu vermeiden.
2. Da die einzige umweltrelevante Wirkung von Methan-Emissionen in der Klimawirkung besteht, erscheint es angemessen, zum Vergleich der verschiedenen Varianten zur Behandlung von Abgasen in der Lebensmittelproduktion speziell den Aspekt der Emission klimarelevanter Gase zu betrachten.
3. Eine Ökobilanz unter Vergleich der Emission von CO₂ bzw. CO₂-Äquivalenten zeigt, dass die Abgasbehandlung mit der Kombination Elektrofilter/Wäscher die mit Abstand klimafreundlichste Lösung darstellt.

Dagegen erzeugt die Behandlung durch TNV bzw. TNV mit WRG ein Mehrfaches (das 4- bis 7-fache) an klimarelevanten Emissionen gegenüber dem Hybridfilterverfahren und ist damit die für die Umwelt ungünstigere Lösung. Dadurch werden letztlich die Klimaziele deutlich verfehlt. Wir plädieren daher dafür, bei der Behandlung von Abgasen aus Produktionsanlagen

der Lebensmittelproduktion auf eine Bewertung allein der nicht-methanhaltigen organischen Verbindungen (*Non-methane volatile organic compounds*) abzustellen. Nur damit ist sichergestellt, dass das Hybridfilterverfahren, das gemäß seiner Gesamt-Ökobilanz das mit deutlichem Abstand beste Verfahren darstellt, in der vorliegenden Form weiterhin bei allen Einsatzfällen zur Anwendung gelangen kann.

Technologische und wirtschaftliche Vorteile durch Einsatz von Konzentrations-Glättern bei der Reinigung von VOC-Abgasen

Dr. rer. nat. **S. Meyer**, Prof. Dr.-Ing. **O. Carlowitz**, **M. Napp**, M. Sc.,
TU Clausthal, Institut für Umweltwissenschaften;
Dipl.-Ing. **L. Rafflenbeul**, Rafflenbeul Anlagenbau GmbH, Langen

Kurzfassung

Schwankende VOC-Konzentrationen in der Abluft von Produktionsprozessen führen in den notwendigen Abluftbehandlungsanlagen zu erheblichen Investitions- und Betriebsmittelkosten. Konzentrations-Glätter können – bei richtiger Auslegung – einen Beitrag zur energieeffizienten Abluftreinigung leisten. Ausgehend von einer theoretischen Modellvorstellung werden die Ergebnisse aus Versuchen an einer Technikumsanlage vorgestellt und diskutiert. Anhand von Praxisbeispielen aus der Druck- und Beschichtungsindustrie sowie von industriellen Waschmaschinen kann gezeigt werden, dass der Einsatz von VOC-Konzentrations-Glättern wirtschaftlich vorteilhaft ist.

Abstract

Fluctuating VOC concentrations in the exhaust air of production processes lead in the necessary gas treatment plants to considerable investment and working capital costs. Concentration smoothers can – in case of a correct engineering – contribute to an energy-efficient exhaust air cleaning. Based on a theoretical model concept, results from experiments in a technical center are presented and discussed. Examples from the printing and coating industries and industrial washing machines show that the use of VOC concentration smoothers is economically advantageous.

1. Ausgangssituation

Organische Lösemittel wie Ethylacetat und Ethanol werden in verschiedenen Produktionsprozessen eingesetzt und mit der Abluft emittiert, wobei die Emissionen entsprechend der gesetzlichen Anforderungen aus dem Bundesimmissionsschutzgesetz [1] und den zugehörigen Verordnungen [z.B. 2] bzw. den Technischen Anleitungen [3] begrenzt sind. Ebenfalls sind die Anforderungen an die maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen der verschiedenen Einsatzstoffe einzuhalten [4].

Die Emissionen aus Produktionsprozessen können unterschiedliche Charakteristika aufweisen (Bild 1) [5]. Bei einer Wirbelschichttrocknung wird beispielsweise Schüttgut, das mit einer lösemittelhaltigen Flüssigkeit getränkt wurde, mit Luft getrocknet. In der Abluft findet sich zu Beginn dieses Chargenprozesses ein Lösemittelpeak wieder, der mit einem exponentiellen Konzentrationsabfall über die restliche Trocknungszeit abklingt. Ein ähnliches Emissionsverhalten tritt auch bei Sterilisierungsprozessen in der pharmazeutischen Industrie auf. Chirurgisches Nahtmaterial wird in einem (geschlossenen) Behälter in flüssiges Ethylacetat getaucht. Beim Öffnen des Behälters und beim Herausziehen des Gebindes entstehen gasförmige Emissionen.

Ein anderes Emissionsverhalten zeigt der Prozess des Tablettencoatings. Hierbei wird in einer Trommel eine pharmazeutisch wirksame Substanz durch die Zugabe einer lösemittelhaltigen Flüssigkeit oberflächenbehandelt, damit die Tablette ihre Wirkung im menschlichen Körper zeitverzögert entfalten kann. Die Emissionskurve kann hier durch ein längeres Plateauverhalten charakterisiert werden.

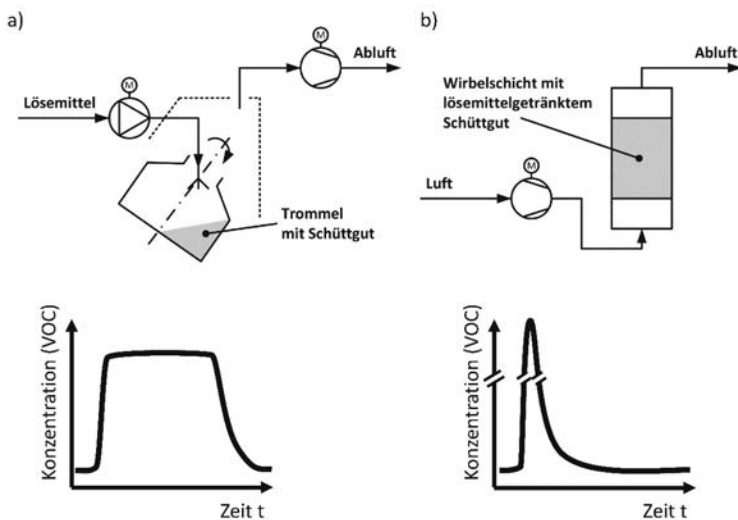


Bild 1: Produktionsprozesse und Emissionscharakteristika [5]

In klein- und mittelständischen Unternehmen werden zahlreiche Produktionsprozesse mit den oben dargestellten Emissionscharakteristika parallel und zeitlich unabhängig voneinan-

der betrieben, so dass die zu behandelnde Abluft einen weiten Schwankungsbereich sowohl hinsichtlich des Volumenstroms als auch der Konzentration von Lösemitteln aufweist.

Das Emittieren von Konzentrationsspitzen muss unter Berücksichtigung von sicherheitstechnischen Anforderungen an die Einhaltung der UEG (untere Explosionsgrenze) erfolgen. Die Auswahl eines Abluftreinigungsverfahrens und die Projektierung einer Anlage müssen diese Merkmale und Anforderungen berücksichtigen und sich an den maximal möglichen Zuständen orientieren.

Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass in Produktionsprozessen ggf. auch nur zeitweise organische Lösemittel eingesetzt werden. Weiterhin gilt, dass teilweise auch wässrige Stoffe eingesetzt werden, deren Emissionen keine Abgasreinigung erfordern.

2. Funktionsweise eines Glätters

2.1 Unterschiedliche Glättertypen

Grundsätzlich lassen sich die zeitlichen Verläufe unterschiedlicher Zustandsgrößen wie Konzentration, Temperatur, Druck etc. durch apparative Maßnahmen beeinflussen bzw. glätten. Das Abbrand-Verhalten von Feststoffen im Kaminofen (Batch-Prozess) führt zu einem charakteristischen Temperaturverlauf. Emissionen von Kohlenstoffmonoxid und organisch gebundenem Kohlenstoff sind wiederum von der jeweiligen Verbrennungstemperatur abhängig. Keramische Massen im Abgasstrang oberhalb der Brennkammer führen zu einer Vergleichmäßigung des Temperaturverlaufs und mindern den Schadstoffausstoß. Auch fluidische Glätter sind denkbar, indem ein Puffervolumen in Form eines Rührkessels in einer Rohrleitung positioniert wird.

2.2 Modellvorstellung für adsorptive Konzentrationsglätter

Das Modell des adsorptiven Glätters basiert auf einem kontinuierlich durchströmten Adsorber. In Abhängigkeit von der VOC-Konzentration in der Abluft und der Anzahl besetzter Plätze auf dem Adsorbens findet eine Adsorption bzw. eine Desorption der Lösemittel statt.

Nach [6] steht die Konzentration der Lösemittel in einem Gas im Gleichgewicht zum Besetzungsgrad der Sorptionsplätze auf der Oberfläche eines Adsorbers. Der Gleichgewichtszustand zwischen Bedeckungsgrad und Konzentration des Stoffes wird – bei konstanter Temperatur – als Adsorptionsisotherme beschrieben. Die einfachste theoretische Beschreibung stellt die Isotherme nach Langmuir dar, die auf folgenden Annahmen beruht [6]:

1. Monolage adsorbierter Moleküle an der Oberfläche
2. Idealisierte Oberfläche mit gleichwertigen Adsorptionsplätzen
3. Keine Wechselwirkung zwischen den Molekülen

Daraus resultiert ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den Molekülen in der Gasphase und dem Belegungsgrad der Adsorptionsplätze.

Damit ergeben sich die Ausdrücke

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{Ad} \cdot c \cdot N(1 - \theta) \quad (1a)$$

und

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_{De} \cdot N \cdot \theta \quad (1b)$$

mit

θ : Belegungsgrad der Oberfläche

k_{Ad} : Geschwindigkeitskonstante der Adsorption (Adsorptionskonstante)

k_{De} : Geschwindigkeitskonstante der Desorption (Desorptionskonstante)

c : Konzentration der Lösemittel in der Gasphase

N : Anzahl der Sorptionsstellen auf der Oberfläche

Für den Gleichgewichtszustand lässt sich hieraus wiederum die Langmuir-Isotherme herleiten:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} \quad (2)$$

mit

$$K = \frac{k_{Ad}}{k_{De}}$$

Die kontinuierliche Durchströmung des adsorptiven Glätters mit veränderlichen Konzentrationen führt jedoch nie zu zeitlich konstanten Ad- und Desorptionsbedingungen innerhalb des Glätters, so dass kein Gleichgewichtszustand entsprechend der Sorptionsisothermen erreicht wird.

Die im Folgenden vorgenommene Modellierung eines adsorptiven Konzentrationsglätters basiert auf nachstehend aufgeführten Annahmen:

1. Der Konzentrationsglätter ist homogen aufgebaut
2. Der Glätter stellt einen Kolbenströmer dar
3. Die Ad- und Desorptionskonstanten sind invariant, Wärmetönungen werden nicht betrachtet
4. Der Glätter wird durch eine Kaskadenschaltung von Rührkesseln beschrieben
5. Es wird nur eine Gaskomponente betrachtet

Für die Ad- und Desorptionsraten innerhalb eines Rührkessels gilt:

$$r_{Ad} = k_{Ad} \cdot c \cdot N \cdot (1 - \theta) \quad (3)$$

und

$$r_{De} = -k_{De} \cdot N \cdot \theta \quad (4)$$

wobei r_{Ad} und r_{De} die jeweiligen Ad- und Desorptionsraten sind. Die Austrittskonzentration der betrachteten Komponente in der Gasphase ergibt sich aus der Massenbilanz am Element. Der Modellansatz ist in Bild 2 visualisiert.

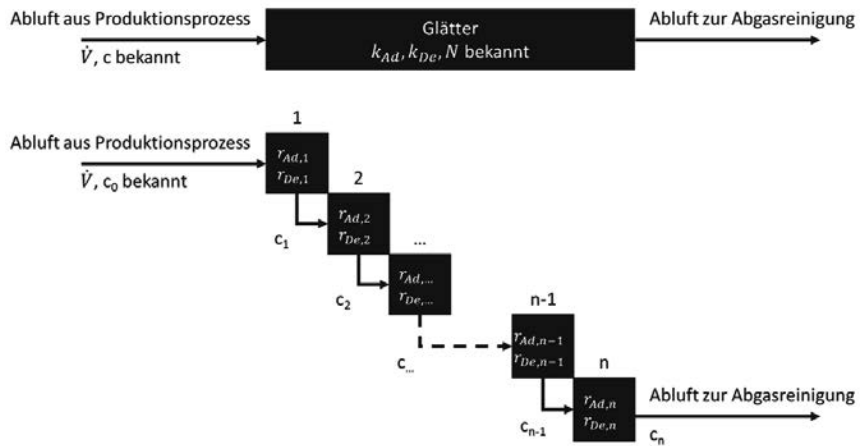


Bild 2: Mathematische Modellbildung eines adsorptiven Glätters

2.3 Modellierungsergebnisse für adsorptive Konzentrationsglätter

Der dargestellte Modellierungsansatz wurde für eine Beispielrechnung genutzt, um das Glätterverhalten darzustellen. Dazu wurde der Glätter in 20 nacheinander geschalteten Rührkesseln nachgebildet. Die Parametrisierung des Modells erfolgt anhand der Auslegungsgrößen der Versuchsanlage im Technikum des Instituts für Umweltwissenschaften der TU Clausthal:

- Volumenstrom: $100 \text{ m}_n^3/\text{h}$
- Lösemittelkonzentration: $(0 \dots 6) \text{ g/m}^3$

Die Ergebnisse der Modellierung sind in Bild 3 dargestellt. Die Konzentration am Glättereintritt in der Abluft führt dazu, dass der Glätter zunächst kontinuierlich beladen wird. Während sich das erste Element des Glätters (θ_1) sehr schnell bis zum Maximum belegt (Bild 3 enthält nur die Belegungsgrade θ der Elemente 1, 5, 10, 15 und 20), werden die weiteren Elemente erst zeitverzögert mit adsorbierten Lösemitteln beladen. Es zeigt sich weiter, dass zunächst kein Durchbruch erfolgt, sondern erst eine weitgehend vollständige Beladung des Glätters stattfindet. Dies zeigt sich auch am stetigen Anstieg des Beladungsgrades für den gesamten Glätter (θ_{gesamt}). Nach etwa (3000...3600) Sekunden findet ein Durchbruch

statt, so dass sich die Konzentrationen vor und nach dem Glätter angleichen. Es wird damit ein bewusstes Überfahren des Glätters erreicht. Anschließend wird die Eingangskonzentration mit einer Sprungfunktion getaktet (20 min. mit 1,5 g/m³, 2 min. mit 6 g/m³), um die charakteristischen Emissionen eines Batchprozesses nachzubilden. Nach insgesamt 6 Takten wird die Beaufschlagung mit Lösemitteln eingestellt.

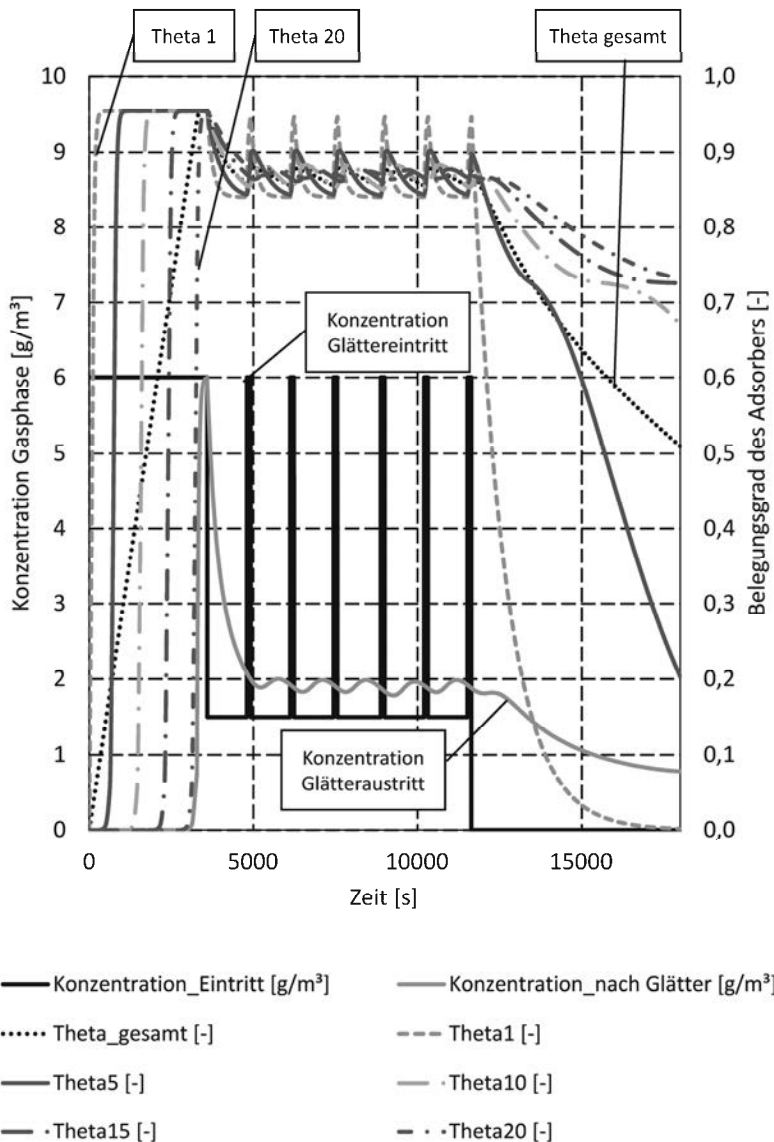


Bild 3: Modellierungsergebnisse für einen adsorptiven Glätter

(Anzahl der Sorptionsplätze: $5,5 \cdot 10^{20}$, Adsorptionsrate: 0,0035, Desorptionsrate: 0,0010)

Während des ersten Takts fällt die Konzentration der Abluft nach dem Glätter von 6 g/m^3 auf 2 g/m^3 ab. Es zeigt sich im ersten Glätterelement eine schnelle und deutliche Abnahme des Beladungsgrades. In den weiteren Elementen ist diese geringer. Durch die Konzentrationspeaks von 6 g/m^3 werden die Speicher der Glätterelemente immer wieder aufgefüllt. Dies ist bei den vorderen Elementen (θ_1 , θ_5) deutlicher zu sehen als bei den hinteren Elementen. Gleichzeitig ergibt sich für die Konzentration der Abluft nach dem Glätter eine deutliche Reduzierung der Schwankungsamplitude. Nach 3 Stunden wird die Taktung eingestellt und der Glätter mit Frischluft weiter durchströmt. Dies führt zur Desorption der adsorbierten Lösemittel. Im ersten Element nimmt der Beladungsgrad schnell ab und nähert sich asymptotisch der Abszisse. Die hinteren Elemente halten noch relativ viele Lösemittel zurück und geben diese nur zeitversetzt ab, so dass die Konzentration nach dem Glätter in der Abluft nur sehr langsam fällt.

Das Verhalten des Adsorbers bei der Beladung – wie es in Bild 3 gezeigt ist – entspricht den Modellierungsergebnissen von [7]. Dort wurden Ad- und Desorptionsverhalten von Rotoradsorbern bei verschiedenen Betriebszuständen simuliert.

3. Technikumsversuche

3.1 Versuchsaufbau

An einer Versuchsanlage im Technikum des Institutes für Umweltwissenschaften konnten in einer Versuchskampagne verschiedene Adsorbermaterialien auf ihre Glättereignung untersucht werden. Ein vereinfachtes Schema ist in Bild 4 dargestellt [5].

Luft wird im Wärmeübertrager W-1 temperiert und durch den Ventilator VU-1 zur Lösemitteldosierung Y-1 gefördert. Dort erfolgt die Zufuhr von Lösemitteln mittels einer Zweistoffzerstäubung. Ein Tröpfchenmitriss wird durch einen in Y-1 integrierten Demister verhindert. Das auf diese Weise erzeugte Rohgas durchströmt anschließend das Glättermaterial und wird fortgeleitet. Die Versuchsanlage ist mit Messstellen vor und nach dem Glätter (TIR1, QIR1 bzw. TIR2, QIR2) ausgerüstet, um Konzentrations- und Temperaturverläufe zu erfassen.

3.2 Versuchsergebnisse

In Bild 5 ist ein Konzentrationsverlauf dargestellt, dem folgende Randbedingungen zugrunde liegen:

- Volumenstrom \dot{V} von $108 \text{ m}_n^3 \cdot \text{h}^{-1}$
- Anströmgeschwindigkeit v des Glätters von $0,4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- Rohgastemperatur $\vartheta_{\text{Rohgas}}$ von 20°C
- Lösemittel: Ethylacetat

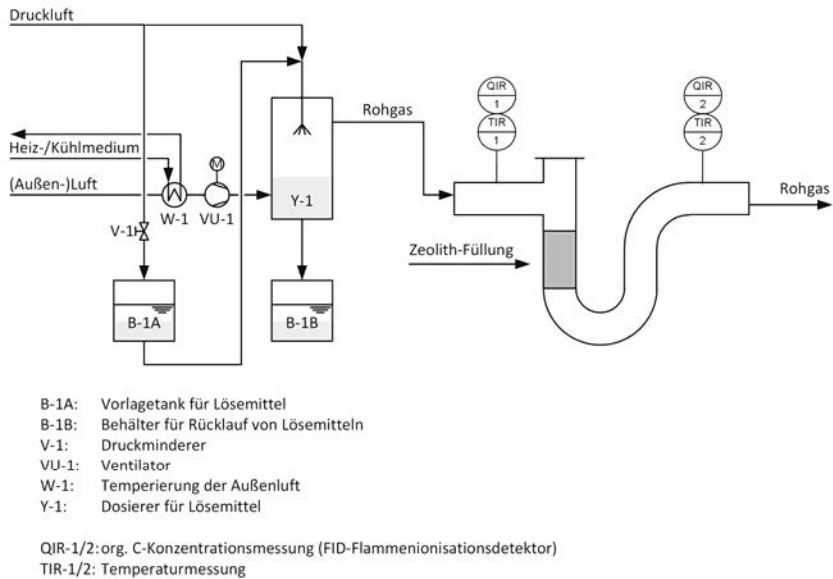


Bild 4: Verfahrensschema der Versuchsanlage im Institut für Umweltwissenschaften

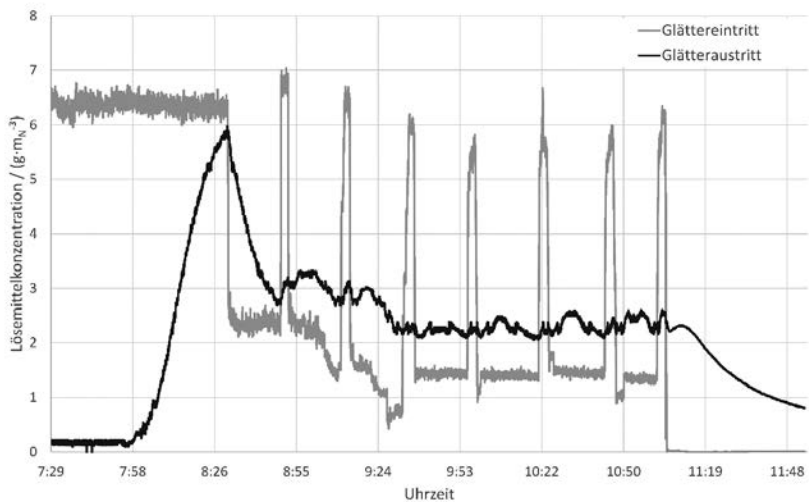


Bild 5: Versuchsergebnisse zur adsorptiven Glättung

- Lösemittelpeak von jeweils 6 bis 7 Minuten mit einer Konzentration c von $(6...7) \text{ g} \cdot \text{m}_n^{-3}$ und einer Dosierpause von 20 Minuten (Konzentration c von $(1...2) \text{ g} \cdot \text{m}_n^{-3}$)
- Volumen V der Glätterschüttung von 9,5 L
- Zeolith HCZB 150E der Firma Clariant

Zu Beginn des Versuchs wurde der Zeolith mit Ethylacetat gesättigt, so dass sich die gemessenen Konzentrationen vor und nach dem Glätter (Messpunkte QIR-1 und QIR-2) weitestgehend angenähert hatten. Anschließend erfolgte die Taktung der Dosierung. In der ersten Konzentrationspause fiel die Lösemittelkonzentration c nach dem Glätter kontinuierlich auf einen Wert von ca. $2 \text{ g} \cdot \text{m}_n^{-3}$ ab. Dieser Wert stieg während der folgenden Lösemitteldosierung nur geringfügig an. Bei der zweiten Dosierungspause lag die Konzentration c nach dem Glätter zwischen 2,7 und $1,8 \text{ g} \cdot \text{m}_n^{-3}$. Dieser Verlauf war auch für die weiteren Takte reproduzierbar.

3.3 Diskussion der Ergebnisse aus den Technikumsversuchen

Der adsorptive Glätter wird zunächst mit Lösemitteln beladen, so dass der Zwischenspeicher im Adsorber gefüllt ist. Bei der anschließenden Taktung der Beladungsspitzen zeigt sich, dass die Amplitude vor dem Glätter von 1 bis $7 \text{ g} \cdot \text{m}_n^{-3}$ auf 1,7 bis $2,8 \text{ g} \cdot \text{m}_n^{-3}$ reduziert wird. Dies entspricht einer Reduzierung um über 80 %.

In Zeiten einer relativ geringen Beladung vor dem Glätter erfolgt eine Desorption, so dass der Volumenstrom angefettet wird. Es kann weiter gezeigt werden, dass Konzentrationsspitzen vor dem Glätter verlässlich adsorbiert werden und damit nicht auf eine nachgeschaltete Abgasreinigungsanlage durchschlagen. Die Glättung ermöglicht somit, die gesamte Abgasreinigungsanlage energieeffizienter zu gestalten [5].

4. Beispiele aus der Praxis und wirtschaftliche Vorteile

Molekularsiebe werden zur Abluftkonditionierung in Anwendungen mit instationären Abluftparametern wie Schadstoffkonzentration und Volumenstrom eingesetzt. Der Primärenergiebedarf und damit die Wirtschaftlichkeit einer nachgeschalteten Anlage, beispielsweise einer Thermischen Nachverbrennung, kann zwar auf einen typischen Betriebspunkt optimiert werden; in Abhängigkeit der Dynamik der zugeführten Abluft, also der Schwankungsweite zwischen maximaler und minimaler Konzentration, wird dieser im Regelbetrieb allerdings nicht eingehalten – falls überhaupt erreicht.

Weiterhin wirkt sich die Berücksichtigung der Dynamik einer Konzentrationsganglinie auf die Dimensionierung der Anlagengröße aus, um sekundären Anforderungen an das Reinigungssystem zu genügen. So erfordern bspw. bereits nur kurz auftretende Konzentrationsspitzen

die Möglichkeit zur Beimischung von Verdünnungsluft, um den sicherheitstechnischen Grenzwert zur unteren Explosionsgrenze (25 % UEG) sicher zu unterschreiten. Die Konsequenz ist, dass eine theoretisch definierte, optimale Anlagengröße oft gar nicht ausgeführt werden kann und/oder hinsichtlich praktischer Nutzung nur während weniger Betriebsstunden im wirtschaftlich angestrebten Betrieb befindlich ist.

Vorgesaltete Molekularsiebpuffer reduzieren die Dynamik der Lösemittelganglinie und minimieren insbesondere die über nur wenige Minuten auftretende Spitzenwerte effektiv. Damit wird die Wirtschaftlichkeit von ausgeführten Reinigungsanlagen in folgenden Punkten gesteigert:

- Schwankungen in der Lösemittelganglinie werden homogenisiert und ein nachgeschaltetes Abluftreinigungssystem wird in einem quasistationären Betriebszustand betrieben. Dies ermöglicht kleinere Anlagen und reduzierte Kosten im Zustandswechsel. Die Abluftreinigung erfolgt in einem schmalen Band um den optimalen Anlagenbetriebspunkt.
- Peakwerte werden reduziert. Dies erlaubt im Regelfall eine Reduktion der zu behandelnden Abluft. Einerseits können sicherheitstechnisch sonst erforderliche Verdünnungsschritte eingespart werden. Andererseits erreichen Aufkonzentrationssysteme so oft überhaupt erst eine Wirtschaftlichkeit, indem ein zwei- bis dreifach höherer Aufkonzentrationsfaktor gewählt werden kann.
- Im Molekularsiebpuffer gespeicherte Lösemittel werden in Phasen geringer Eingangskonzentration, bspw. bei Auftragswechseln oder in Pausenzeiten, freigesetzt. Diese stehen der Verbrennungsanlage als Energieträger zur Verfügung und der Primärenergiebedarf zur Reinigung wird abgesenkt.

In der Praxis können Verbrennungsanlagen beispielsweise um den Faktor 10 kleiner ausgeführt werden. Alleine damit gelingen bereits eine weitgehende Kompensation der zusätzlichen Investitionskosten sowie eine Reduzierung des Wartungs- und Instandhaltungsaufwands. Eine mögliche Amortisation gegenüber einer konventionell arbeitenden Verbrennungsanlage begründet im Regelfall die wirtschaftliche Sinnhaftigkeit.

Unter Einbezug des Wärmerückgewinnungspotentials von auf gleichmäßig hohem Niveau bereitgestellter Abluftkonzentration werden Amortisationszeiten von unter zwei Jahren erreicht.

Molekularsiebanlagen werden für Abluftvolumina von einigen Tausend Kubikmetern pro Stunde ebenso eingesetzt wie für Großanlagen mit weit über 100.000 m³/h. Im Folgenden wird der wirtschaftliche Nutzen anhand von zwei typischen, bereits realisierten Anlagen dargestellt.

4.1 Molekularsiebe in der Druck- und Beschichtungsindustrie

Der Status quo der Abluftreinigung in der Druck- und Beschichtungsindustrie ist der Einsatz von regenerativen Nachverbrennungsanlagen (Regenerative Thermal Oxidizer, RTO) zur thermischen Umsetzung von Lösemittelbestandteilen in der Abluft. Die hierbei gegebenen Grenzen der Wirtschaftlichkeit liegen in – im Vergleich mit anderen Reinigungsverfahren – hohen Investitionskosten und Raumbedarf. Oft gelingt eine Dimensionierung derart, dass zeitweise ein Betrieb ohne zusätzliche Primärenergie möglich wird und die Verbrennung durch eine ausreichend hohe Eingangskonzentration an organischen Schadstoffen aufrechterhalten wird (autothermer Betrieb). In Phasen geringerer Eingangskonzentration sowie während der An- und Abfahrprozesse ist jedoch Fremdenergie erforderlich, so dass eine thermisch arbeitende Abluftreinigung im Regelfall als Kostenverursacher in einer betrieblichen Bilanz erscheint.

Die thermische Umsetzung der Lösemittel erfolgt in einer Brennkammer bei Temperaturen oberhalb von 800 °C. Zur Erzielung eines thermischen Wirkungsgrads von > 90 % wird das ausströmende Reingas in periodisch wechselnder Richtung über keramische Wärmespeicher geführt, in denen die Wärme zurückgehalten wird.

Das interne Rückgewinnungspotential der RTO ist durch die Hersteller ausgereizt und für ideale, stationäre Zustände werden Wirkungsgrade von 97 % garantiert. Unter realen Bedingungen ist dies jedoch nicht zu erreichen. Für Anlagenbetreiber ist dies anhand der messbaren Kamintemperatur leicht nachvollziehbar. Bei einer Brennkammertemperatur von 820 °C und einer Zulufttemperatur von 20 °C dürfte diese lediglich bei 40 °C liegen, sie befindet sich in der Praxis jedoch oft über 70 °C. Abstrahlverluste sowie An- und Abfahrprozesse verschlechtern den Wirkungsgrad weiter.

Im Folgenden wird das Rückgewinnungspotential einer Druckerei bewertet. Eine Steigerung der Effizienz durch Aufkonzentrationssysteme ist offensichtlich und wird am Beispiel konkretisiert. Der technisch erzielbare Aufkonzentrationsfaktor ist jedoch durch Spitzenwerte begrenzt.

Sachlage

Die im Folgenden vorgestellte Referenzumsetzung wurde bei einer Flexodruckerei in Deutschland installiert. Die Produktionsabluft stammt von mehreren Druck- und Kaschiermaschinen. Als Lösemittel werden branchentypisch überwiegend Ethanol und Ethylacetat eingesetzt.

Ein Teil der Abluft wird dabei bereits an den Druckmaschinen aufkonzentriert und erreicht eine mittlere Lösemittelkonzentration von 12 g/m^3 (ca. $10.000 \text{ m}^3/\text{h}^1$). Den größeren Anteil stellen jedoch gering konzentrierte Emissionen mit $2,2 \text{ g/m}^3$ von weiteren Druckmaschinen und der Raumabluft (ca. $100.000 \text{ m}^3/\text{h}$). Weitere Emissionen aus der Kaschierung tragen $25.000 \text{ m}^3/\text{h}$ bei $4,6 \text{ g/m}^3$ bei.

Zwei vorhandene RTOs mit einer Kapazität von jeweils $40.000 \text{ m}^3/\text{h}$ boten für die geplante Ausbausituation keine ausreichende Reserve, so dass im Zuge weiterer Produktionserweiterungen eine Modernisierung der Abluftreinigung projiziert wurde. Zukünftig soll die gegebene Produktionsabluft zuzüglich einer Erweiterungsreserve mit insgesamt $160.000 \text{ m}^3/\text{h}$ erfassbar sein. Weiterhin waren Energierückgewinnungspotentiale zu ermitteln und in einer wirtschaftlichen Form technisch auszuführen.

Rückgewinnungspotential

Die gegebene mittlere Konzentration von $3,6 \text{ g/m}^3$ stellt bei einem mittleren Heizwert der Lösemittel von 27 MJ/kg eine Wärmeenergie von rund 100 kJ/m^3 .

Bereits vor der Produktionserweiterung steht ein Potential von

$$P_{\text{therm,gesamt}} = 135.000 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot 3,6 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \cdot 27 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} = 3,6 \text{ MW}$$

zur Verfügung. Nach Abdeckung des Eigenbedarfs der Abluftreinigung kann dieses über eine Rückgewinnung in der Produktion nutzbar gemacht werden.

Die mittleren Kamintemperaturen liegen auch bei geringer Lösemittelfracht bei ca. 80°C . Hieraus kann die spezifische Wärmemenge pro Kubikmeter abgeschätzt werden, die für einen autothermen Betrieb erforderlich ist.

$$\begin{aligned} \Delta Q_{\text{autotherm}} &= (T_{\text{Kamin}} - T_{\text{Abluft}}) \cdot \frac{c_{\text{Luft}}}{\rho_{\text{Luft}}} \\ &\cong 60 \text{ K} \cdot \frac{1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}}{1,2 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 50 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3} \end{aligned}$$

mit

c_{Luft} : Wärmekapazität der Luft

ρ_{Luft} : Dichte der (trockenen) Abluft

Dies entspricht zuzüglich von Abstrahlungsverlusten einem autothermen Betrieb ab ca. 2 g/m^3 . Unter diesen Voraussetzungen verbleibt eine maximale Leistungsreserve:

¹ Angaben des Volumenstroms erfolgen stets in Normkubikmetern

$$P_{\text{therm,direkt}} = 135.000 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot \left(3,6 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} - 2 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \right) \cdot 27 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} = 1,6 \text{ MW}$$

Die Leistung steht jedoch nicht kontinuierlich zur Verfügung, sondern variiert mit der zugeführten Abluftkonzentration. Für die Dimensionierung einer Wärmerückgewinnung ist ein Kompromiss zwischen Investitionskosten und Anteil der nutzbaren Wärmeleistung zu treffen. Ein am Maximalwert orientiertes System zur Erfassung der gesamten Überhangwärme wird jedoch im Regelbetrieb nicht ausgelastet und ist daher unwirtschaftlich.

Aufkonzentration der Abluft

Die technische Ausführung sieht eine Aufkonzentration der Abluft über einen Radadsorber vor. Damit werden die folgenden Effekte erzielt:

- Reduzierung des Abluftvolumens durch Überführung der gering konzentrierten Lösemittel in einen kleineren Volumenstrom mit hoher Konzentration. Das verbleibende zu behandelnde Abluftvolumen sinkt um den Aufkonzentrationsfaktor. Da der Massenstrom der Lösemittel unverändert bleibt, steigt die Lösemittelkonzentration im gleichen Maß. Der Maßgabe, trotz Produktionserweiterung ohne eine zusätzliche Verbrennungsanlage auszukommen, kann entsprochen werden.
- Der Anteil rückgewinnbarer Energie steigt mit der zur Verbrennungsanlage geführten Konzentration. Die gleiche Primärenergie des Lösemittelmassenstroms verteilt sich auf ein geringes Luftvolumen, so dass der Eigenbedarf der Reinigung zur Aufrechterhaltung des autothermen Betriebs sinkt. Ein Konzentrationsverhältnis c wirkt auf die Abschätzung des Rückgewinnungspotentials in Näherung:

$$\begin{aligned} P_{\text{therm,konz}} &= \frac{1}{c} \cdot 135.000 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot \left(c \cdot 3,6 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} - 2 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \right) \cdot 27 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \\ &= 135.000 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot \left(3,6 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} - \frac{1}{c} \cdot 2 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \right) \cdot 27 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \end{aligned}$$

Die Aufkonzentration reduziert den Verlustterm der Gleichung und bestimmt damit die für eine Sekundärnutzung zur Verfügung stehende Wärmeenergie. Der Verlauf der Konzentration und der kalkulatorisch rückgewinnbaren Leistung ist über den verbleibenden Volumenstrom in Bild 6 dargestellt.

Die Grenze einer Aufkonzentration ist mit der andauernden thermischen Belastbarkeit der Verbrennungsanlagen und des auch kurzfristig nicht zu überschreitenden sicherheitstechnischen Grenzwerts von 25 % UEG gegeben.

Die vorhandenen Verbrennungsanlagen ermöglichen eine Beaufschlagung mit Lösemittelkonzentrationen bis 10 g/m^3 . Infolge von eingangsseitig auftretenden Spitzenkonzentrationen

von bereits 7 g/m^3 ist eine Aufkonzentration bis zum Faktor von 1,4 ($96.000 \text{ m}^3/\text{h}$) möglich. Unter Einsatz von Molekularsiebpuffern zur Reduzierung der Emissionsspitzenwerte kann um den Faktor 2,5 ($54.000 \text{ m}^3/\text{h}$) aufkonzentriert werden. Ausgehend von einer Kapazität von $80.000 \text{ m}^3/\text{h}$ in den RTO-Anlagen und einem angestrebten Ausbauziel mit einem Abluftvolumenstrom von $160.000 \text{ m}^3/\text{h}$ kann ab einem Konzentrationsfaktor von 2 auf eine zusätzliche Verbrennungsanlage verzichtet werden.

Die maximal erreichbare Überhangwärme in der Verbrennung ist damit bei Volllast auf $2,3 \text{ MW}$ ohne Molekularsieb bzw. auf $2,9 \text{ MW}$ mit Molekularsieb steigerbar. Für die Aufkonzentration ist hierfür ein Eigenbedarf von 500 kW zu berücksichtigen. Über ein Rückgewinnungssystem können im Mittel ca. 600 kW bzw. $1,2 \text{ MW}$ für die Produktion nutzbar gemacht werden.

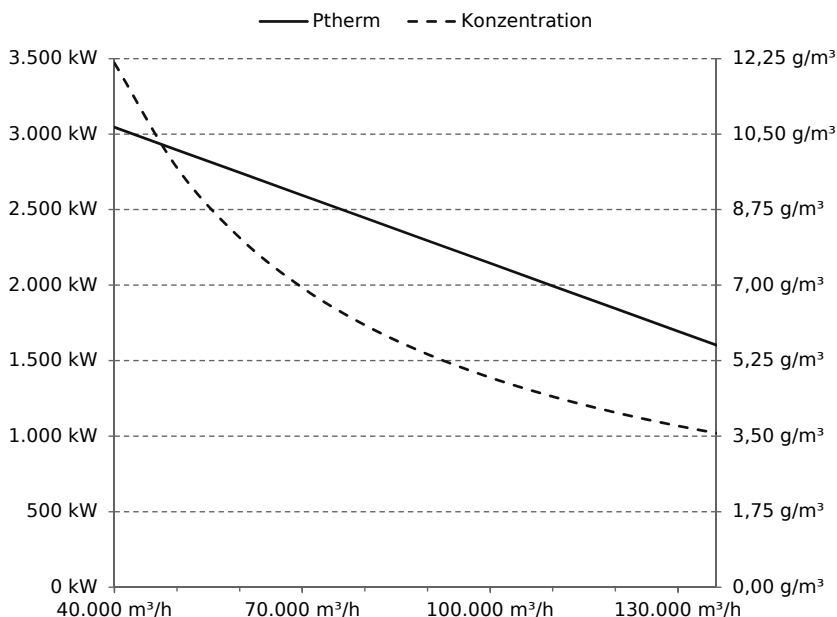


Bild 6: Verlauf der Lösemittelkonzentration und rückgewinnbaren Leistung bei Reduzierung des Abluftvolumens über ein Aufkonzentrationssystem

Technische Auslegung des Gesamtsystems

Der wirtschaftliche Nutzen der Molekularsiebglätter und der Aufkonzentration ist für unterschiedliche Produktionsbereiche individuell bestimmbar und damit spezifisch bewertbar. Während Investitions- und Betriebskosten der Vorbehandlung weitgehend unabhängig von der Lösemittelbeladung sind, ist der Nutzen der Aufkonzentration für die niedrig beladene Abluft proportional höher. Über eine Aufteilung der Emissionsquellen in getrennte Abluftnetzwerke ist damit eine Optimierung der spezifischen Investitionskosten möglich.

Im vorliegenden Fall gelingt es, eine der zwei vorhandenen RTO-Anlagen mit Abluft mittlerer Beladung zu zwei Dritteln auszulasten. Die Anlage wird damit weitgehend autotherm betrieben, aber das Rückgewinnungspotential ist gering. Der Installationsaufwand für eine Wärmerückgewinnung ist damit auf nur eine RTO-Anlage begrenzt. Durch eine weitere Unterteilung in Emissionsquellen mit gering konzentrierter Abluft ($< 2\text{g/m}^3$) und hoch konzentrierter Abluft wird die Aufkonzentration über das Adsorberrad für ein Teilvolumen von max. $100.000\text{ m}^3/\text{h}$ errichtet. Die weitere Abluft wird direkt zur Verbrennung geführt (Bild 7, 8).

Damit werden an zwei Stellen Einsparungen realisiert:

1. Da nicht mehr die Beladung der Gesamtabluft für die Auslegung der Aufkonzentration maßgeblich ist, sondern die der gering konzentrierten Quellen, kann ein höherer Aufkonzentrationsfaktor gewählt werden. Die spezifischen Kosten der Aufkonzentration werden gesenkt.
2. Ein insgesamt geringeres Volumen wird über die Molekularsiebstufe und die Aufkonzentration geführt. Beide Systeme werden kleiner ausgeführt. Eine geringfügig geringere Wärmeausschleusung wird durch eine ebenfalls geringere Wärmeleistung zur Desorption und geringere elektrische Leistung der Ventilatoren kompensiert.

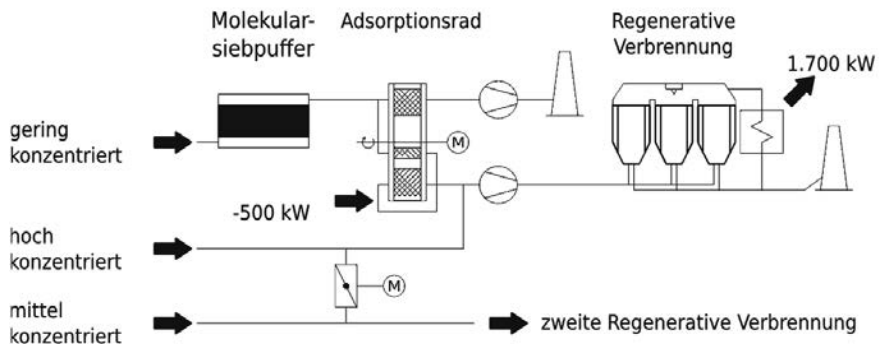


Bild 7: Eine Aufteilung der Volumenströme nach Lösemittelkonzentration ermöglicht eine optimierte Ausführung der Aufkonzentration (Duplex-Station) aus Molekularsiebpuffer und Adsorptionsrad

Bewertung der Wirtschaftlichkeit

Zur Reinigung des Gesamtvolumens nach dem Ausbau stand die Errichtung der Duplex-Anlage unter Beibehaltung der bisherigen RTOs zur Wahl. Für die Alternativlösung wäre eine dritte RTO erforderlich gewesen. Aus dem zugrunde gelegten Abluftprofil ist für deren Betrieb ein mittlerer Primärenergiebedarf von 130 kW ableitbar.

Demgegenüber steht bei Beibehaltung der beiden vorhandenen RTO-Anlagen und der ausgeführten Aufkonzentration über die Duplex-Einheit ein geringer Energiebezug von 14 kW, der im Wesentlichen in An- und Abfahrprozessen begründet ist.



Bild 8: Ausführung einer Duplex-Anlage zur vorherigen Aufkonzentration mit ausgeführter Wärmerückgewinnung

Die Investitionskosten liegen für Variante 2 (Duplex-Anlage inklusive Wärmerückgewinnung) etwa doppelt so hoch wie für die dritte RTO ohne Wärmerückgewinnung. Allerdings sind die Einsparungen in der Wärmebereitstellung in der Produktion erheblich. Nach Berücksichtigung der Kosten für zusätzlichen Strombedarf und Wartung in beiden Szenarien bleibt gegenüber Variante 1 ein Betriebskostenvorteil von über 700.000 € pro Jahr (Tabelle 1).

Zusammenfassung

Durch die Verwendung von Molekularsieben zur Glättung der Lösemittelganglinie und zur Aufkonzentration gelingt die Abluftreinigung nicht nur kostenneutral, sondern mit Einsparungen in der Wärmebereitstellung für die Produktion. Eine Amortisation gelang in Bezug auf die Alternativvariante in deutlich unter zwei Jahren.

Tabelle 1: Gegenüberstellung der thermischen Bilanz der Variante, Erweiterung um eine dritte RTO bzw. Errichtung einer Duplex-Anlage

	Variante 1: Dritte RTO	Variante 2: Duplex-Anlage
<i>Beschreibung</i>	Eine dritte Verbrennungsanlage wird zur Erfassung des vergrößerten Abluftvolumens errichtet	Ein Duplex-System bestehend aus Molekularsieb und Radadsorber wird unter Beibehaltung beider Verbrennungsanlagen installiert.
Investition (inkl. erforderlicher Umbauten)	~ 1.000.000 €	~1.900.000 €
<i>Wärmerückgewinnung</i>	0 kW	-1.700 kW
<i>Eigenbedarf Desorption</i>	0 kW	500 kW
<i>Saldo Rückgewinnung</i>	0 kW	-1.200 kW
Einsparung Thermalölerwärmung	- €	- 730.000 €
<i>nicht substituierbarer Energiebedarf Verbrennung</i>	130 kW	20 kW
Gaskosten Verbrennungsanlage	90.000 €	14.000 €

Von im Ausbau gegebenen 160.000 m³/h Abluft werden durch konzentrationsabhängige Aufteilung 60.000 m³/h direkt zu den Verbrennungsanlagen geführt. Die verbleibenden 100.000 m³/h sind so gering konzentriert, dass sie über die Duplex-Anlage auf < 20.000 m³/h aufkonzentriert werden können.

Eine Aufkonzentration ohne vorherige Glättung wäre nicht ausreichend, da die verbleibende Luftmenge aufgrund des geringeren Aufkonzentrationsverhältnisses nicht über die beiden vorhandenen Reinigungsanlagen gereinigt werden könnte. Im ersten Betriebsjahr konnte die kalkulierte Wärmeleistung an der Anlage bestätigt werden.

4.2 Molekularsiebe nach Waschmaschinen

Industrielle, mit Lösemitteln betriebene Waschmaschinen belasten ein Abluftreinigungssystem mit unregelmäßigen Konzentrationsspitzen. Am Ende eines Waschvorgangs erfolgt eine Absaugung der lösemittelhaltigen Abluft aus dem Innenraum der Waschmaschine. Dabei sind Konzentrationen im Explosionsbereich der Regelfall. Über aufwändige sicherheitstechnische

nische Verschaltungen ist daher die Vorlage einer Verdünnungsluft gängige Praxis. Eine nachgeschaltete Abluftreinigung muss in solchen Fällen ein Vielfaches der anfallenden Abluft reinigen. Durch das erhöhte Volumen steigt der Energiebedarf zur Reinigung und nachgeschaltete Anlagen müssen vergrößert ausgeführt werden. Ist die Abluftreinigung bereits an ihrer Kapazitätsgrenze, ergeben sich unmittelbar Beeinträchtigungen für die Produktion. Die Zuleitung der Waschmaschinenabluft müsste mit der sonstigen Produktion koordiniert werden. Dies ist praxisfern oder kostenintensiv.

Eine Alternative ist die Vorschaltung eines Molekularsiebpuffers zur Glättung der kurzzeitigen Peaks. Im Nachfolgenden wird ein Beispiel einer erfolgreichen Glättung der Abluft einer Waschmaschine der Fa. Renzmann geschildert. Deren Innenraum wird nach einem Waschvorgang in zwei Zyklen abgesaugt. Im ersten Schritt der Absaugung wird über eine Frischluftklappe Verdünnungsluft zugeleitet. In der zweiten Phase der Absaugung wird direkt aus dem Innenraum der Waschmaschine abgesaugt. Bild 9 zeigt den Verlauf der Lösemittelganglinie vor und nach dem Molekularsieb. Die Spitzenwerte liegen dabei deutlich oberhalb der 25 % UEG-Grenze.

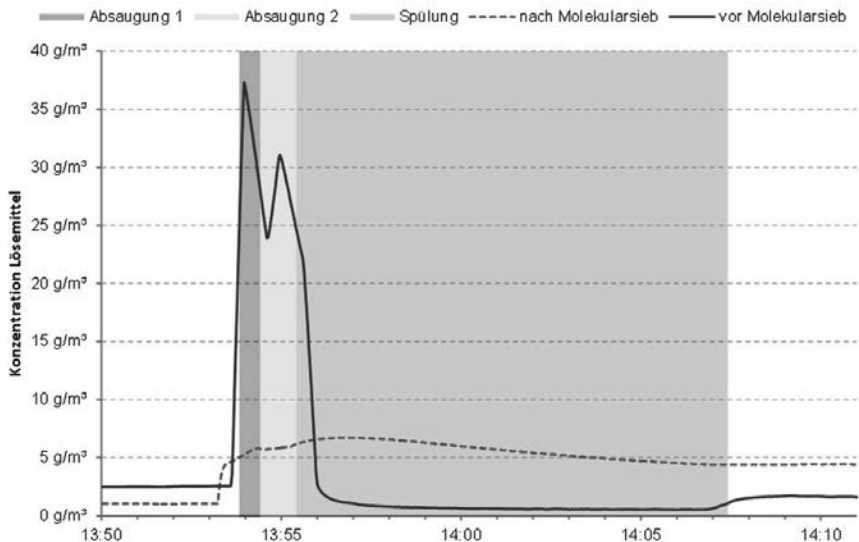


Bild 9: Ganglinie der Lösemittelkonzentration aus der Absaugung einer Waschmaschine vor und nach dem Molekularsiebpuffer

Nach dem Molekularsiebglätter sind die Peaks nicht mehr zu erkennen. Die Konzentration überschreitet die 7 g/m^3 -Grenze nicht. Anstelle eines kurzen Anstiegs der Konzentration ist nun eine kontinuierliche Abführung der Lösemittel gegeben. Im Anschluss an beide Absaugphasen wird das Molekularsieb ca. 12 Minuten mit Frischluft gespült. Der Volumenstrom beträgt $2.000 \text{ m}^3/\text{h}$ in Phase 1 mit Verdünnungsluft und $1.000 \text{ m}^3/\text{h}$ in Phase 2 und während des Spülens.

Der Molekularsiebglätter bietet die folgenden Vorteile:

- Um die Maximalkonzentration im gleichen Maß zu reduzieren, wäre eine Verdünnung um den Faktor 10 auf $10.000 \text{ m}^3/\text{h}$ erforderlich. Dieses Volumen würde spontan, jedoch nur für kurze Zeit anfallen und die Abluftreinigung belasten.
- Die nach dem Molekularsieb gegebene homogene, kontinuierliche Konzentration von ca. 5 g/m^3 stützt den autothermen Betrieb der nachgeschalteten Verbrennungsanlage.
- Das Molekularsieb erhöht die Sicherheit wesentlich, da es als Flamm Sperre zwischen der Waschmaschine und den anderen Produktionsbereichen steht. Selbst bei einer Fehlbedienung oder dem Ausfall einer Sicherheitsschaltung ist eine Überschreitung von kritischen Konzentrationswerten hinter dem Molekularsiebglätter nicht möglich.
- Eine regelungstechnische Verschaltung mit einer Verdünnungsluftvorlage oder Abstimmung mit anderen Produktionsbereichen ist nicht erforderlich.
- Das Molekularsieb kann nachträglich und an beliebiger Stelle zwischen der Waschmaschine und der Zuführung in die Sammelleitung verbaut werden. Bild 10 zeigt den Molekularsiebglätter des Beispiels auf einer Bühne.



Bild 10: Molekularsieb zur Glättung von Lösemittelganglinien nach einer Waschmaschine

5. Fazit

Über Molekularsiebglätter ist eine Modifikation der Konzentrationscharakteristik industrieller Abluft möglich. Darüber kann in vielen Fällen ein homogener Ganglinienverlauf der Lösemittekkonzentration erzielt werden. Verbrennungsanlagen werden nahezu stationär betrieben und unterliegen nicht den gleichen Temperaturschwankungen wie direkt betriebene Verbrennungsanlagen.

Aufgrund der Glättung werden sicherheitskritische, im Explosionsbereich liegende Konzentrationen entweder direkt verhindert oder durch eine Verzögerung des Anstiegs hinter einem Molekularsiebglätter ein ausreichendes Zeitfenster zur regelungstechnischen Intervention geschaffen.

In Fällen, in denen eine Aufkonzentration sinnvoll ist, kann die Effizienz von Adsorptionsrädern wesentlich gesteigert werden, wenn auftretende Schwankungen in der Abluft zuvor über einen Molekularsiebglätter homogenisiert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24. Juli 2002.
- [4] L. Brauer: Auer Technikum, Auergesellschaft GmbH, H. Hennemann GmbH & Co., Berlin, 1988.
- [5] S. Meyer, O. Carlowitz, M. Napp, M. Poertner, M. Pfutterer, K.-H. Dammeyer: Erhöhung der Energieeffizienz von Abgasreinigungssystemen durch zeolithische Glätter. Chemie Ingenieur Technik 2016. DOI: 10.1002/cite.201500131.
- [6] P. W. Atkins: Physikalische Chemie. Dritte korrigierte Auflage, Wiley-VCH, 2001.
- [7] G. Konrad, G. Eigenberger: Rotoradsorber zur Abluftreinigung und Lösungsmittel-Rückgewinnung. Chemie Ingenieur Technik (66) 1994, Nr. 3, S. 321-331.

Die Neue Fotooxidation in der Abluft

Wirtschaftliche VOC-Reduktion für niedrige bis mittlere Konzentrationen

Frank Seitz, IBL Umwelt- und Biotechnik 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 zeigt bereits heute Möglichkeiten, diesen vielfältigen Anforderungen zu genügen.



Bild 1: Ethanolabbau bei Lohnfertigung von Medikamenten, bis 18.000m³/h, Schweiz

1. Grundlagen

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. UV-Strahlung kann in UV-A, UV-B, UV-C und VUV unterschieden werden. VUV (Vakuum-UV, auch fernes UV) ist die Strahlung < 200 nm und damit die energiereichste Form, welche für technische Abluftreinigungsprozesse zur Verfügung steht. 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 (Bild 2). D. h., das Absorptionsmaximum des Schadstoffs und das Emissionsmaximum der Lampe sollten idealerweise zusammenfallen. Dieser Reaktionsprozess wird Fotolyse genannt. Man kennt für nahezu alle Verbindungen und funktionellen Gruppen diese Maxima. Sie hängen von den beteiligten chemischen Bindungstypen ab.

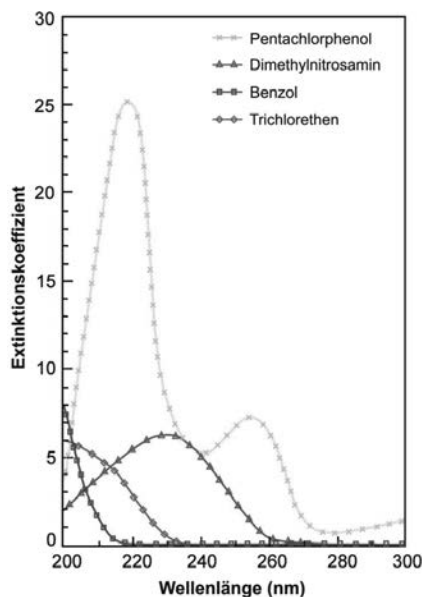
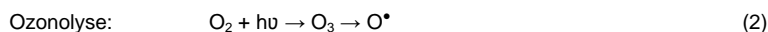
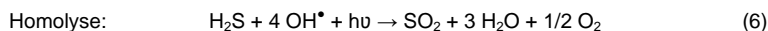
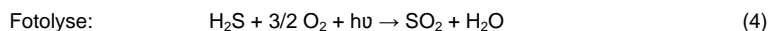


Bild 2: Absorptionsspektrum von beispielhaften VOC-Komponenten [1]

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:



Im Falle von nichtorganischen Verbindungen (z.B. H_2S) bzw. substituierten Kohlenwasserstoffen laufen ähnliche Oxidationsreaktionen (hier stellvertretend zum SO_2) ab:



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 Technik

Man unterscheidet abhängig vom Fülldruck zwei Haupttypen von Strahlern: Niederdruckstrahler (ND) und Mitteldruckstrahler (MD). Niederdruckstrahler weisen Fülldrücke < 1 bar auf, womit sich diskrete Emissionslinien bei 185 nm und 254 nm erzeugen lassen (Bild 3). Diese Lampen werden gewöhnlich für die Desinfektion genutzt und sind in der ganzen Welt als Massenprodukt mit Leistungsklassen von 10 bis 400 W erhältlich. Diese Klasse der Strahler kann durch gezielte spezifische Modifikationen auch zur Geruchselimination eingesetzt werden. Vorteil bei diesen Systemen ist die generell sehr hohe prozentuale Ausbeute an UVC-Leistung.

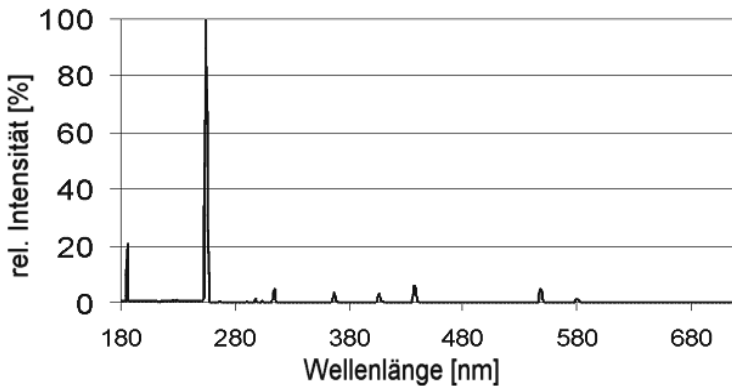


Bild 3: Emissionsspektrum eines typischen Niederdruckstrahlers [2]

Der Fülldruck von Mitteldruckstrahlern beträgt 1 bis 10 bar, womit quasikontinuierliche Emissionsspektren und Leistungen von 1.000 W bis 32.000 W auf engstem Raum zu realisieren sind (Bild 4). Durch die Möglichkeit der Anpassung der Emissionsspektren an die Absorptionsspektren der Schadstoffe hat man es somit immer mit einem speziell entwickelbaren Produkt zu tun. Die Vorteile dieser in den letzten Jahren weiterentwickelten Lampen sind hohe Energiedichten und VUV-Ausbeuten, lange Lebensdauer, polychromatische Emissionen und geringe Betriebskosten.

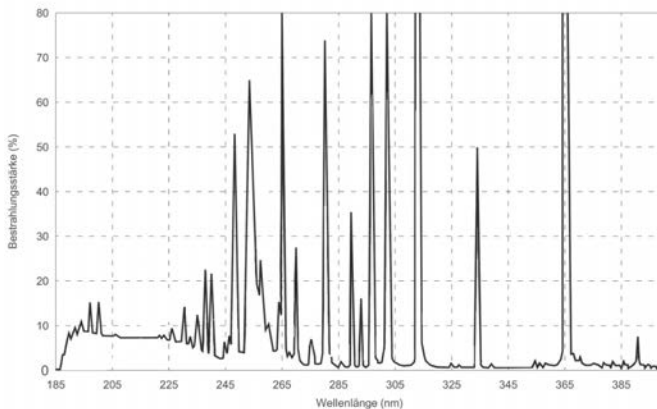


Bild 4: Emissionsspektrum eines typischen Mitteldruckstrahlers [3]

Das zu bestrahlende Abgas, wird mit einer Verweilzeit von wenigen Sekunden durch den UV-Reaktor geführt. Dabei durchströmt es die Behandlungsstrecke im UV-Reaktor entlang speziell angeordneter UV-Strahler mit hohem Wirkungsgrad. Die UV-Strahler im Reaktor bauen durch ihre Anordnung ein homogenes Strahlungsfeld auf. Die UV-Oxidations-Anlagen *uviblox[®] GPT* werden für kontinuierlich oder diskontinuierlichen Einsatz konzipiert. Zur stufenlosen Regelung der Anlagenleistung können externe Online-Messungen oder andere Prozessparameter integriert werden.

Auf diese Weise reinigt die UV-Oxidation Luft ohne Rückstände. UV-Oxidations-Anlagen *uviblox[®] GPT* bewähren sich seit Jahren erfolgreich: z.B. zur Behandlung von Abluft und bei der Eliminierung von Geruchsemissionen. Die UV-Oxidations-Anlagen *uviblox[®] GPT* bieten durch Konstruktion und Ausführung eine Reihe entscheidender Vorteile. Der modulare Aufbau der Anlagen ermöglicht die Anpassung direkt auf spezielle Bedürfnisse des Betreibers. Die Einbindung in bestehende Anlagen und Einrichtungen kann durch Anschlüsse nach Kundenwunsch und in verschiedenen Einbaulagen bei geringstem Platzbedarf erfolgen. Reinigungs- und Wartungsarbeiten können ohne Zeitverlust von Mitarbeitern des Anlagenbetreibers selbst durchgeführt werden. Die Anlagen bestehen aus standardisierten, robusten Großserienbauteilen und erhöhen durch Ihre bewährte Zuverlässigkeit die Verfügbarkeit der Anlagen. Die Instandhaltungskosten sind niedrig. Die UV-Anlagen sind wartungsarm und leicht zu bedienen.

2. Verfahrensprinzipien

2.1 Direkte Fotooxidation (DF)

Bei der Direkte Fotooxidation (DF) wird der Abluftstrom im direkten Durchfluss mit UV-Licht und optional nachgeschaltetem Katalysator behandelt (Bild 5). Die hierdurch entstehende Abwärme wird mittels rekuperativem Wärmetauscher zur Aufwärmung der schadstoffhaltigen Rohluft genutzt. Der notwendige Leistungseintrag für die Oxidationsreaktion wird minimiert.

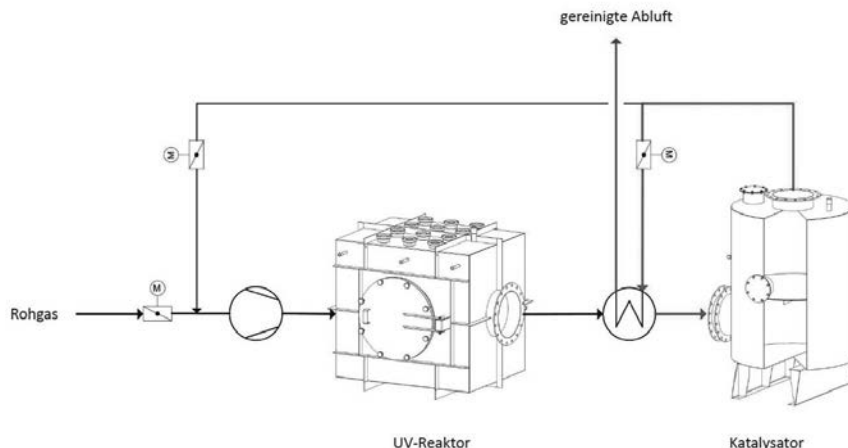


Bild 5: Fließschema Direkte Fotooxidation (DF)

Ein Teil der Schadstoffe wird direkt durch Fotolyse in der UV-Stufe abgebaut. Durch Ozonolyse und Homolyse werden im weiteren Verlauf bis in die Katalysatorstufe hinein weitere VOC mineralisiert. Desweiteren bewirkt die UV-Bestrahlung durch Anregung der VOC-Moleküle eine Herabsetzung der erforderlichen Aktivierungsenergie für das System VOC-Katalysator, d.h., der Temperaturarbeitsbereich des Katalysators wird nach unten ausgedehnt. Das führt zu geringerem Heizbedarf (Betriebskosten) und Energieaufwendungen sowie einer Reduktion der erforderlichen Kontaktzeiten und damit Katalysatormengen (Investkosten). Umgekehrt wird hierdurch die Effektivität des Katalysatorstufe massiv erhöht.

Das Verfahren der Direkten Fotooxidation mit nachgeschalteter katalytischer Oxidation ermöglicht somit Einsparungen an Invest- sowie Betriebskosten gegenüber einer gewöhnlichen KNV von ca. 25 bis 75%. Diese Verfahrenskonzeption kommt meist bei hohen gleichbleibenden VOC-Konzentrationen (wie auch nach Aufkonzentrierung) zum Einsatz. Bevorzugt dann, wenn eine (nahezu) autotherme Betriebsweise möglich ist oder die Volumenströme so klein sind, dass größerer apparatechnischer Aufwand nicht lohnt.

2.2 Regenerative Fotooxidation (RF)

Sind die Schadstoffkonzentrationsverläufe dagegen schwankend und/oder auf niedrigem Niveau, so empfiehlt sich das Verfahren der Regenerativen Fotooxidation (RF). Hierbei werden die Luftströme über eine Adsorptionsstufe geführt, die Schadstoffe abgeschieden. Der gereinigte Luftstrom emittiert mit Restkonzentrationen gemäß der zulässigen Grenzwerte. Das Adsorptionsmittel wird dann regelmäßig in einem separaten Kreislauf regeneriert, entweder periodisch mit Adsorptionsfiltern (AF) oder kontinuierlich bei Adsorptionsrädern (AR). Die beiden Varianten bedienen unterschiedliche Einsatzbereiche. Durch die gleichmäßige Aufkonzentrierung lassen sich bei der Regenerativen Fotooxidation genauso wie bei der Direkten Fotooxidation die Betriebskosten durch geringere Katalysatormengen und –temperaturen gegenüber einer KNV mit ca. 25 bis 75% deutlich reduzieren. Darüber hinaus lassen sich durch die wesentlich kleineren Regenerationsluftströme auch kleinere platzsparende Reinigungsmodule realisieren, was zusätzlich zu weiteren Einsparungen bei Invest und Betrieb führt.

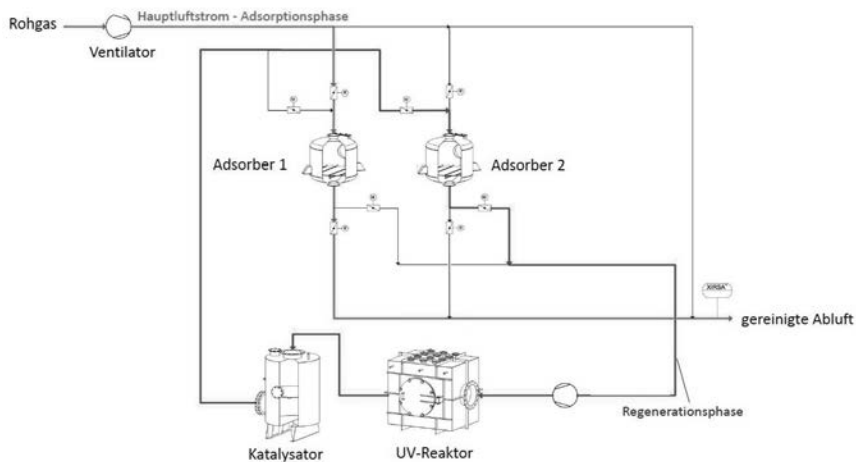


Bild 6: Fließschema Regenerative Fotooxidation mit zweistraßiger Adsorptionsfiltration (RF-AF) für Dreischichtbetrieb

Regenerative Fotooxidation mittels Adsorptionsfilter (RF-AF)

Bei der Regenerativen Fotooxidation mittels Adsorptionsfilter wird der VOC-belastete Hauptstrom wechselweise über zwei parallele Adsorptionsstufen (bei 24h-Betrieb) geführt (Bild 6). Hierbei werden die schwankenden VOC-Frachten mit hohen oder niedrigen Schadstoffkonzentrationen komplett auf < Emissionsgrenzwert durch Adsorption mittels geeignetem Adsorptionsmittel abgeschieden. Die austretende Abluft erfüllt dauerhaft die geforderten Reinluftgrenzwerte.

Bereits vor Erschöpfung des Adsorptionsmittels wird auf die zweite parallele frische Adsorptionsstufe umgeschaltet. Die erste Stufe geht in eine UV-Betriebsphase im Regenerationskreislauf. Dieser Kreislauf wird mittels Gebläse betrieben. Die Kreislauluft wird hierbei über eine UV-Stufe und anschließend über eine Katalysatorstufe geführt, bevor sie zurück in die Adsorptionsstufe gelangt. Durch den Energieeintrag der UV-Strahlung erwärmt sich die Kreislauluft bis auf Betriebstemperaturen, die für die Desorption und Regeneration des Adsorptionsmittels sowie für den Betrieb der Katalysatorstufe erforderlich sind. Bei erhöhten Mediumtemperaturen werden die zuvor adsorbierten organischen Schadstoffe wieder aus der Adsorptionsstufe unter definierten Bedingungen schnell und gleichmäßig ausgetrieben und mit dem Kreislaufabluftstrom der UV-Fotooxidation mit nachgeschalteter Katalyse zugeführt. Hier werden diese dann abgebaut bis zur vollständigen Mineralisierung (CO_2 , H_2O). Durch diese Verfahrensweise lassen sich konstante und hohe VOC-Konzentrationen einstellen, welche die Effektivität der UV-Stufe drastisch erhöhen. Die schnelle Desorption führt zu deutlich kürzeren Regenerationszeiten gegenüber den Adsorptionszeiten. Nach Unterschreiten eines vorgegebenen Konzentrationswertes wird die UV-Stufe abgeschaltet. Die Adsorptionsstufe wird heruntergekühlt und steht dann regeneriert erneut für den Adsorptionsbetrieb im Standby bereit. Gewöhnlich werden die Systeme je nach Rohluftkonzentration für eine Regenerationsdauer von 15-35% der Adsorptionszeit ausgelegt.

Gegenüber der direkten Fotooxidation lassen sich durch diese Verfahrensweise enorme Einsparungen an Betriebsmitteln wie elektrischer Strom, Lampen und Katalysator erzielen. Neben der erhöhten Effektivität werden die wertintensiven Komponenten wie UV-Lampen und das eingesetzte Katalysatormaterial vor Belagsbildung, Vergiftung und Verblockung durch Aerosole, Stäube und sonstige aggressive Inhaltsstoffe im Hauptstrom geschützt. Dieses Verfahrensvariante kommt meist dann zum Einsatz, wenn sehr lange Standzeiten erwartet werden oder sogenannte Hochsieder-VOC eine Desorptionstemperatur von > 200°C erfordern. Für den Fall, dass zwischen den Betriebszeiten ausreichende Stillstandszeiten (z.B.

1- oder 2-Schichtbetrieb) zur Verfügung stehen, kann auch auf eine einstraßige Variante zurückgegriffen werden.

Regenerative Fotooxidation mittels Adsorptionsrad (RF-AR)

Für den Fall, dass keine Hochsieder mit Desorptionstemperaturen $> 200^{\circ}\text{C}$ in der Abluft zu erwarten sind, kann auch auf eine kontinuierliche Abreinigung des Adsorptionsmittels umgestiegen werden. Diese hat wiederum den Vorteil, dass der ständige Temperaturwechsel der Anlagenteile minimiert wird. Für einen Emissionsbetrieb für überwiegenden niedrige bis mittlere bzw. stark schwankende Schadstoffkonzentrationen wird ein sogenanntes Adsorptionsrad eingesetzt, auch Regenerative Fotooxidation (RF) mittels Adsorptionsrad genannt (Bild 7).

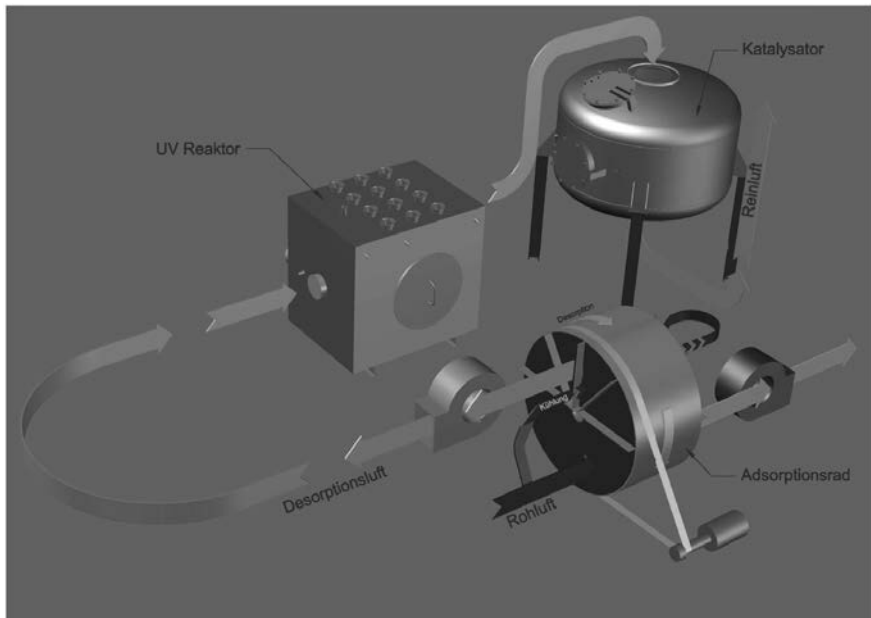


Bild 7: Funktionsschema Regenerative Fotooxidation (RF) mit Adsorptionsrad

Hierbei durchströmt der Rohlufteinstrom einen sich kontinuierlich drehenden Rotor aus Mineralfasern in axialer Richtung, der mit Adsorptionsmitteln (meist Zeolithe) besetzt ist. Hierbei entspricht die durchströmte anteilige Querschnittsfläche (Adsorptionszone) in etwa dem ge-

wünschten Aufkonzentrierungsverhältnis. Die VOC der Rohluft werden auf den Adsorptionsmitteln abgeschieden. Der gereinigte Luftstrom entweicht. Ein Bruchteil der Rohluft durchströmt zuerst die sogenannte Kühlzone und kühlt den Teil des Rotors, der eben die heiße Desorptionszone verlässt. Im weiteren Verlauf wird dieser Strom durch Rekuperatoren weiter erwärmt bis er heiß genug ist um durch die Desorptionszone die abgeschiedenen VOC in einer hohen gleichmäßigen Konzentration zu desorbieren. Dieser kleine konzentrierte Strom wird der Fotooxidationsstufe mit nachgeschalteter Katalysatorstufe zugeführt, gereinigt und ebenfalls emittiert.

3. Anwendungen

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. 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 geschickte Kombination von Prozessschritten können weite Konzentrationsbereiche, konstant oder schwankend, mit Störstoffen oder nicht, zuverlässig behandelt werden.

3.1 Geruchselimination

Unangenehme Gerüche entstehen in vielen Prozessen der Industrie wie auch des öffentlichen Lebens. Die zu behandelten Stoffkonzentration liegen in der Rohluft meist zwischen 5 bis 100 mg/m³.

Die diffusen Emissionen sowie die gefassten Raumluftströme in Kompostwerken und Müllbehandlungsanlagen sind systembedingt Träger unangenehmer Gerüche und oft in der Nähe von Wohngebieten zu finden. Limonen, Buttersäure (beißend, Schweiß), Essigsäure (beißend, Essig) und sonst. Carbonsäuren müssen hier oxidiert werden.



Bild 8: Abwasserkanalbewetterung bis 3.000m³/h, Deutschland

In Kläranlagen entstehen durch offene Klärbecken oder Klärschlammbehandlungsanlagen geruchsintensive Emissionen, welche zu einer Geruchsbelästigung der Anwohner führen können (Bild 8 und 9). Meist sind hier Schwefelwasserstoff (faule Eier), Mercaptane, Sulfide und sonstige schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe, Ammoniak (beißend, Urin) und Skatol (Kot) die Ursachen. Auch Deponien sind Verursacher dieser Art von Gerüchen.

In der Futtermittelproduktion und Tierhaltung und –verwertung kommen noch typische Geruchsstoffe wie Amine (Fisch), Cadaverin und Putrescin (Verwesung) und sonst. stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe hinzu. Härtereien setzen Amine frei. In der Gummiindustrie sind Acrolein und Styrol (Brandgeruch) zu reduzieren.



Bild 9: Absaugung Rechenanlagen und gekapselte Klärbecken auf Kläranlage, 6.000m³/h, Deutschland

Aber auch vermeintlich angenehme Gerüche führen bei Dauerexposition und hohen Konzentrationen zur Belästigung. In der Lebensmittelproduktion, Restaurants/Großküchen werden Röststoffe, Speiseöle, Gewürze verarbeitet, Terpene und Terpenoide (Parfüme) und sonst. Duftstoffe in der Lifescience-Industrie. In der Chemischen Industrie und vielen anderen Industriezweigen sind Aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol), Aliphatische Kohlenwasserstoffe (Hexan, Ethylen, Butadien) und sonst. sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe (Alkohole, Ether, Aldehyde, Ketone, Ester, Phenole) zu berücksichtigen (Bild 10).

Die Geruchselimination durch UV-Fotooxidation reduziert oder eliminiert sogar vollständig 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. So wird diese Technik zunehmend in den vorgenannten Anwendungsfeldern bereits eingesetzt. Entscheiden den Einfluss auf die Auslegung und Dimensionierung können neben Volumenstrom, Schadstoffkonzentration und -zusammensetzung auch die Randbedingungen wie Emissionsverläufe, Explosionsschutz, Feuchtigkeit, Aerosole/Stäube, oxidierbare Störkomponenten und

Energiekonzepte haben. Bei Kenntnis dieser Zusammenhänge können entsprechende Maßnahmen miteingeplant werden.

3.2 VOC-Reduktion

Hier gelten ähnliche Voraussetzungen wie für die Geruchselimination. Die wesentlichen Unterschiede bestehen darin, dass anstatt eines Teilabbaus immer die vollständige Oxidation zu CO_2 und H_2O die Reinigungsaufgabe darstellt. Auch liegen die Konzentrationsbereiche hier meist höher bei 50 – 10.000 mg/m^3 . Produktionsbetriebe, die Lösungsmittel bei der Herstellung in Beschichtungsanlagen, Trocknungsanlagen, Coatingmaschinen, etc. einsetzen und lufttechnische Anlagen betreiben, emittieren VOC. Je nach Art und Anfall der Emissionen kommen hier verschiedene Verfahrenskombinationen (DF, RF) zum Einsatz.

Das Verfahren *uviblox*[®] GPT wird vielfach erfolgreich eingesetzt in Industrien zur Produktion und Verarbeitung von Lebensmitteln und Kosmetik, Farben (Bild 12) und Lacken, Chemikalien, Pharmaka (Bild 1), Metall (Bild 11) und Automobile, Holz und Papier (Bild 10), Altlasten, Industrieabwasser, Kompost, Wertstoff und Müll.

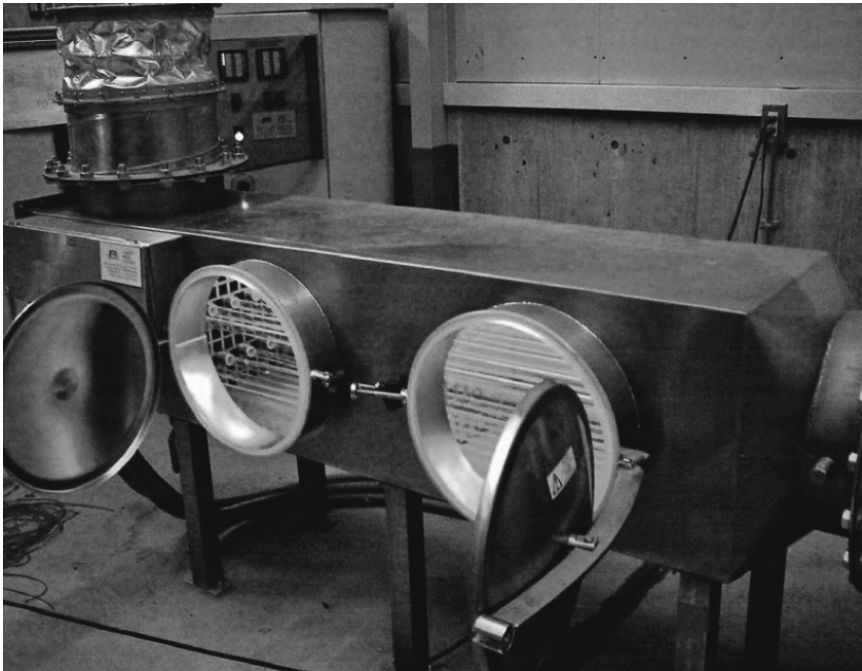


Bild 10: Kombinierte Geruchselimination mit VOC-Abbau von Formaldehyd und Aminen in Werstoffbehandlung in der Papierindustrie, 6.000m³/h, Japan

Ein japanisches Unternehmen der Papierindustrie betreibt eine Anlage zur Verwertung von Papier- und Kunststoffabfällen (Bild 10). Während dem Verdichtungs- und Pelletierprozess, der Überführung des formlosen Mülls in Pellets, entstehen beträchtliche Temperaturerhöhungen, infolge dessen große Mengen an Wasserdampf und Schadstoffen aus dem Material in den Kühlluftstrom von 6.000 m³/h übergehen. Die VOC sind hier Formaldehyd (40-50 ppm), Ammonia (100 ppm), Amine (50-80 ppm) und Styrene (50 ppm). Zur Schadstoff- und Geruchselimination des entstehenden Luftstroms wurde eine Abluftreinigungsanlage nach dem DF-Prinzip installiert, die neben einer effektiven Aerosol-/ Kondensat- und Staubabscheidung eine Fotooxidationsstufe beinhaltet. Die Anforderung an die Reinigung begrenzte sich nicht nur auf die Schadstoffreduktion, sondern umfasste ebenso die Eliminierung von Gerüchen. Durch die verfahrenstechnische Einbindung in die vorhandene Anlagen-technik, sowie einem geringen Aufwand an Personal- und Betriebsmittelkosten konnte mit

einer Leistung von 4,5 kW die Schadstoffreduktion bis auf kleiner 50 ppm reduziert und die entstehenden Gerüche eliminiert werden.

Ein Hersteller von Chemierohstoffen aus Steinkohlenteer, Petroteer und anderen Rohmaterialien betreibt eine biologische Kläranlage, aus welcher belastete Luftströme abgeleitet werden. Im Rahmen der Minderung der Emissionen gemäß VOC-Richtlinie ist die Firma verpflichtet, eine Abluftreinigungsanlage zu betreiben. Die bereits genehmigte und installierte Biofilteranlage war der Reinigungsaufgabe nicht gewachsen und musste ersetzt werden. Besonders die schwankenden Gehalte an BTEX-Aromaten und Alkylbenzolen (50-700 mgC/m³) wurden nicht zuverlässig zurückgehalten und abgebaut. Nach Rückbau wurde eine Fotooxidationsanlage nach dem RF-AF-Prinzip errichtet (Bild 11). Der feuchte Abluftstrom von ca. 14.000 m³/h wird zunächst mittels Tropfenabscheider und Aerosol/Staubfilter von mitgerissenen Partikeln befreit. Eine Vorfilterstufe mit jodimprägnierter Luftaktivkohle scheidet nicht auszuschließende geringe Konzentrationen an H₂S mittels Chemiesorption ab. Die organischen Schadstoffkonzentrationsverläufe sind schwankend und auf niedrigem Niveau. Der vorbehandelte VOC-belastete Hauptstrom von 14.000 m³/h wird wechselweise über zwei von drei parallelen Adsorptionsstufen geführt. Hierbei werden die schwankenden NMVOC-Frachten (non methane volatile organic compounds) komplett auf < 50 mgC/m³ (ohne Methan) durch Adsorption mittels geeignetem Adsorptionsmittel abgeschieden. Die austretende Abluft erfüllt dauerhaft die geforderten Reinluftgrenzwerte.



Bild 11: Abluftreinigung bzgl. BTEX-Aromaten und Alkylbenzolen in der Chemieindustrie, 14.000 m³/h, Deutschland

Bereits vor Erschöpfung des Adsorptionsmittels wird auf die dritte parallele frische Adsorptionsstufe umgeschaltet. Sicherergestellt wird dies durch eine Onlinemessung am Anlagenausgang, welcher bei Erreichen eines bestimmten Messwertes ein Signal ausgibt. Die erste Stufe geht in eine UV-Betriebsphase im Regenerationskreislauf. Dieser Kreislauf wird im Gegenstrom mittels Ventilator betrieben. Die Kreislaufuft wird hierbei über eine UV-Stufe und anschließend über eine Katalysatorstufe geführt, bevor sie zurück in die Adsorptionsstufe gelangt. Durch den Energieeintrag der UV-Strahlung erwärmt sich die Kreislaufuft bis auf

Betriebstemperaturen, die für die Desorption und Regeneration des Adsorptionsmittels sowie für den Betrieb der Katalysatorstufe erforderlich sind. Bei bestimmten Mediumtemperaturen werden die zuvor adsorbierten organischen Schadstoffe wieder aus der Adsorptionsstufe unter definierten Bedingungen schnell und gleichmäßig ausgetrieben und mit dem Kreislaufabluftstrom der UV-Fotooxidation mit nachgeschalteter Katalyse zugeführt. Hier werden diese dann abgebaut bis zur vollständigen Mineralisierung (CO_2 , H_2O). Die Adsorptionsstufe wird heruntergekühlt und steht dann regeneriert erneut für den Adsorptionsbetrieb bereit.

Gegenüber der direkten Fotooxidation lassen sich durch die vorgeschlagene Verfahrensweise enorme Einsparungen an Betriebsmitteln wie elektrischer Strom, Lampen und Katalysator erzielen. Neben der erhöhten Effektivität werden die wertintensiven Komponenten wie UV-Lampen und das eingesetzte Katalysatormaterial weitgehend vor Belagsbildung, Vergiftung und Verblockung durch Aerosole, Stäube und sonstige aggressive Inhaltsstoffe im Hauptstrom geschützt. Die zuverlässige Regelung der Lufteingangstemperatur am Adsorber wird mittels Luft-Luft-Wärmetauscher und Lampenregelung sichergestellt. Die hierbei zurück gewonnene Energie steht in Form von Warmluft während der Regeneration zur Verfügung.

Ein Unternehmen der Pharmaindustrie in der Schweiz stellt Fertigarzneimittel her und ist spezialisiert in der Entwicklung und Herstellung von festen Darreichungsformen bis hin zur Primär- und Sekundärverpackung, einschliesslich der Herstellung und der Verpackung von klinischen Prüfmustern. Bei der pharmazeutischen Granulierung/Wirbelschichttrocknung werden Lösemittel aufgesprüht und gelangen so mit der Abluft in die Umgebung. Hierbei werden Emissionen an VOC (volatile organic compounds) in erheblichen Maße erzeugt. Hauptbestandteile sind aktuell Ethanol, zukünftig auch durch eine Produktionserweiterung Aceton und Isopropanol mit einer Schadstoffkonzentration bis zu 7.000 mgC/Nm^3 und einem Volumenstrom von bis zu $18.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Es wurde eine Anlage nach dem DF-Prinzip mit nachgeschalteter Katalyse gemäß den behördlichen Auflagen in Dachaufstellung errichtet, optimiert und abgenommen (Bild 1).

Ein Unternehmen der Rüstungsindustrie stellt u.a. Granathülsen her. Bei den Prozessen der Lackierung und Imprägnierung geraten überwiegend Xylole, Acetate und Alkohole in die Abluft. Eine 20 Jahre alte TNV wurde rückgebaut und durch eine Fotooxidationsanlage mit einer Kombination aus DF und RF-AR mit höherer Förderleistung ersetzt (Bild 12). Hierbei wurde die Anlage komplett in die bestehende Anlagenhalle eingebunden. Nun können bis zu

6.000 m³/h Abluft mit unterschiedlichsten Konzentrationen (0 bis 11.000 mg/m³) aus verschiedenen Emissionsstellen gleichzeitig gereinigt werden.

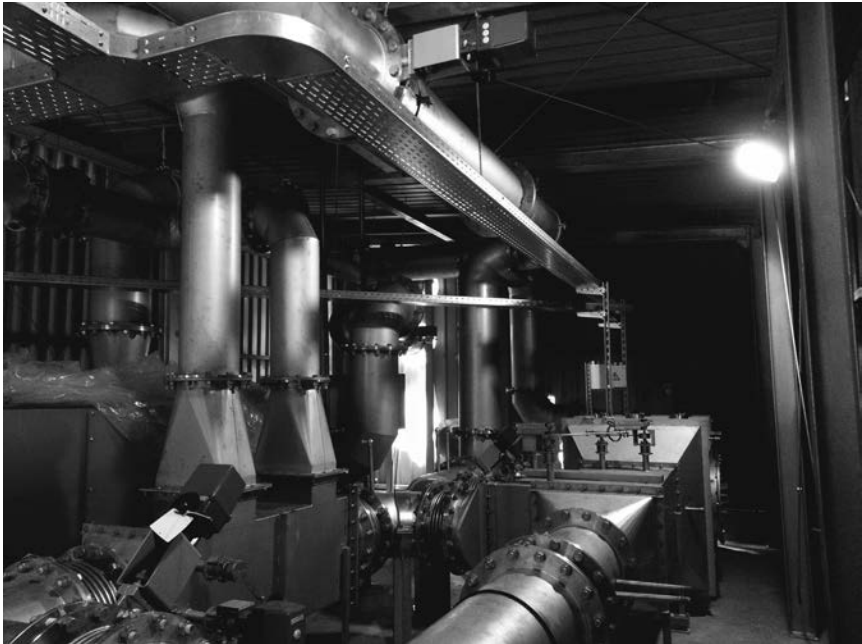


Bild 12: Abbau von Xylolen, Acetaten und Alkoholen in der Rüstungsindustrie, 6.000m³/h, Deutschland

Ein Unternehmen der Druckfarbenherstellung in der Schweiz sammelt die Raumluft aus verschiedenen Bereichen des Werkes und führt sie zusammen mit Abluftströmen aus der Gebindereinigung (ca. 20.000 m³/h) einer Fotooxidationsanlage nach dem RF-AR-Prinzip zu (Bild 13). Die VOCs setzen sich aus Alkoholen, Acetaten und Ketonen zusammen und schwanken zwischen 150 und 500mg/m³. Die hohen Emissionsspitzen aus der Gebindereinigung werden zuvor über eine Glättungsstufe geführt. Die Anlage wurde komplett in Dachaufstellung realisiert.

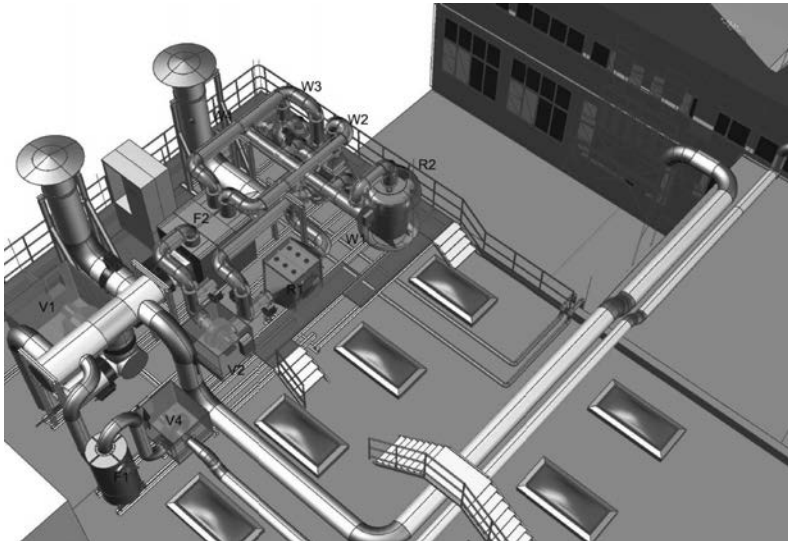


Bild 13: Abbau von Alkoholen, Acetaten und Ketonen in der Farbenindustrie, 20.000m³/h, Schweiz

Fazit

Die verschiedenen Anwendungsbeispiele zeigen Leistungs- und Anpassungsfähigkeit der neuen Fotooxidation. 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 [4] als Leitfaden für Planer und Anwender beschrieben.

Quellen

- [1] IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH, Absorptionsspektren, Heidelberg, 2005
- [2] Heraeus Noble Light, Produktinformation UV-Lampen, 2013
- [3] Philips Lighting, Produktinformation UV-Lampen, 1994
- [4] VDI-Richtlinie 2441: Prozessgas- und Abgasreinigung durch Kaltplasmaverfahren, Gründruck, 2014

Stickoxidminderung im Zielkonflikt mit Energieeffizienz und Naturschutz

Dipl.-Ing. **Norbert Suritsch**, Müller-BBM GmbH, Planegg/München

1. Einleitung

Stickoxidemissionen stehen aus mehreren Blickwinkeln im Fokus des anlagenbezogenen Immissionsschutzes, da sie sowohl die menschliche Gesundheit beeinträchtigen als auch nachteilige Veränderungen in Ökosystemen hervorrufen können. Dies hat sich in unterschiedlichen Regelwerken niedergeschlagen, die nachfolgend zunächst beleuchtet werden.

Gesundheitsgefahren durch NO₂

Neben dem Feinstaub wird in praktisch allen Ballungsgebieten Deutschlands der Immissions-Jahreswert der 39. BImSchV von 40 µg/m³ NO₂ durch den Kfz-Verkehr als Hauptverursacher mehr oder weniger deutlich überschritten – ohne eine erkennbare Perspektive für dessen Einhaltung in absehbarer Zukunft. Hierzu bräuchte es massiver Restriktionen insbesondere bei Dieselfahrzeugen mit entsprechenden wirtschafts- und gesellschaftspolitischen Implikationen. Im Rahmen von immissionsschutzrechtlichen Genehmigungsverfahren bedeutet dies, dass die durch die zu genehmigende Anlage hervorgerufene Zusatzbelastung nicht nur das Irrelevanzkriterium der TA Luft von 3,0 vom Hundert des Immissions-Jahreswertes unterschreiten muss, sondern immissionsseitig nicht mehr als 1 vom Hundert dieses Wertes (=0,4 µg/m³) beitragen darf, da ansonsten gemäß Nr. 4.2.2 der TA Luft Maßnahmen über den Stand der Technik hinaus erforderlich werden. Sofern die Zusatzbelastung nicht mehr als 1 vom Hundert beträgt, würden weitere emissionsmindernde Maßnahmen zu keiner signifikanten Reduktion der Immissionsbelastung führen. Entsprechende Forderungen wären unverhältnismäßig, da bei einer solch geringen Zusatzbelastung kein kausaler Zusammenhang zwischen den Emissionen der Anlage und der Immissionssituation in deren Einwirkungsbereich besteht.

Überschreitung von Critical Loads

Critical Loads (CL) sind naturwissenschaftlich begründete Belastungsgrenzen für die Wirkung von Luftschadstoffen auf die Umwelt. Da zahlreiche Lebensraum- bzw. Biotoptypen stickstoffempfindlich sind und die Critical Loads für die eutrophierenden bzw. versauernden Eigenschaften von Stickstoffeinträgen in Deutschland praktisch flächendeckend überschrit-

ten sind, werden auch vor diesem Hintergrund Anforderungen wie die Einhaltung von Bagatellgrenzen an immissionsschutzrechtlich genehmigungsbedürftige Anlagen gestellt, die häufig zu Emissionsbegrenzungen führen, die über den Stand der Technik hinausgehen. Hauptverursacher für die zu hohen Stickstoffeinträge ist die Landwirtschaft durch Düngemaßnahmen und Ammoniakemissionen aus der Massentierhaltung – auch diese Quellgruppe wird von der Politik nur zögerlich in die Verantwortung genommen.

Der Entwurf der neuen TA Luft sieht in Anhang 8 (Prüfung der Verträglichkeit atmosphärischer Stoffeinträge für Gebiete von gemeinschaftlicher Bedeutung) im Rahmen des immissionsschutzrechtlichen Genehmigungsverfahrens ein Abschneidekriterium für den Einwirkbereich der Zusatzbelastung in Höhe von 0,3 kg Stickstoff pro Hektar und Jahr sowie eine Bagatellschwelle in Höhe von 3 Prozent des relevanten Depositionswertes (Critical Load) vor. Das Abschneidekriterium stellt eine hohe Hürde dar, die im Einzelfall nicht oder nur mit unverhältnismäßigem Aufwand eingehalten werden kann. Der Nachweis für die Einhaltung der Bagatellschwelle ist jedoch dann kumulativ zu führen, d. h. es sind die Auswirkungen aller maßgeblichen Vorhaben in die Betrachtung einzubeziehen. Maßgebliche Vorhaben sind die zu genehmigende Anlage sowie alle Pläne und Projekte im Sinne von § 34 BNatSchG, deren Einwirkbereich den betreffenden Beurteilungspunkt umfasst und die seit der Überschreitung des relevanten Depositionswertes oder nach der Aufnahme des Gebietes in die Liste der Gebiete von gemeinschaftlicher Bedeutung, soweit der relevanten Depositionswert dann schon überschritten war, genehmigt oder realisiert bzw. hinreichend konkretisiert wurden.

Nationale Emissionshöchstmengen

Die Richtlinie über nationale Emissionshöchstmengen für bestimmte Luftschadstoffe 2001/81/EG (engl. National Emission Ceilings Directive, kurz NEC-Richtlinie genannt) ist eine EU-Richtlinie, die für Deutschland eine Emissionshöchstmenge von 1.051 Kilotonnen Stickstoffoxiden als Zielwert für 2010 vorsieht. Das Umweltbundesamt musste Ende 2011 eine Emissionsmenge von über 1.300 Kilotonnen Stickstoffoxiden und damit eine Überschreitung von mehr als 25% berichten.

Vor diesem Hintergrund hat der bundesdeutsche Gesetzgeber bei der Umsetzung der IED-Richtlinie in nationales Recht deutlich verschärfte Anforderungen sowohl an Großfeuerungsanlagen als auch an Abfallverbrennungsanlagen festgesetzt. Neuanlagen müssen einen Jahresgrenzwert von 100 mg/m³ NO_x einhalten, während die IED-Richtlinie lediglich einen Emissionsgrenzwert von 200 mg/m³ NO_x für Kohlekraftwerke bzw. Abfallverbrennungsanlagen

vorschreibt. Der aktuelle Entwurf zur Novellierung der TA Luft enthält ebenfalls verschärfte Emissionsbegrenzungen sowie für viele Anlagenarten eine Verkürzung des Überwachungsintervalls bei diskontinuierlichen Emissionsmessungen von drei Jahren auf ein Jahr.

2. Rechtsgrundlagen

Emissionsbegrenzungen konkretisieren den unter Vorsorgegesichtspunkten einzuhaltenden Stand der Technik. Es gibt jedoch insgesamt vier gleichrangige Betreibergrundpflichten gemäß § 6 in Verbindung mit § 5 Abs. 1 BImSchG, deren Einhaltung die Voraussetzung für die Genehmigungsfähigkeit einer immissionsschutzrechtlich genehmigungsbedürftigen Anlage ist:

a) Gefahrenabwehr sicherstellen

Die aus der Sicht der Luftreinhaltung maßgeblichen Vorgaben sind in Nr. 4 der TA Luft konkretisiert. Neben den Immissionswerten zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen sind hierbei insbesondere die Irrelevanzkriterien für die Genehmigungsfähigkeit einer Anlage von Bedeutung.

b) Vorsorge zum Schutz vor gefährlichen Umwelteinwirkungen treffen

In Nr. 5 der TA Luft sind die allgemeinen Anforderungen und besonderen Regelungen für bestimmte Anlagenarten zum Schutz vor gefährlichen Umwelteinwirkungen definiert. Der diesbezügliche Stand der Technik ist für Großfeuerungsanlagen in der 13. BImSchV bzw. für Abfallverbrennungsanlagen in der 17. BImSchV definiert.

c) Abfälle vermeiden, verwerten bzw. schadlos beseitigen

Die Verwertung und Beseitigung von Abfällen erfolgt nach den Vorschriften des Kreislaufwirtschaftsgesetzes und den sonstigen für die Abfälle geltenden Vorschriften.

d) Energie sparsam und effizient einsetzen

Im Gegensatz zu den vorhergehenden Betreibergrundpflichten findet sich im untergesetzlichen Regelwerk des Bundes-Immissionsschutzgesetzes praktisch keine Konkretisierung dieser Vorgabe. Zwar enthält sowohl die 13. BImSchV als auch wortgleich der Entwurf der neuen TA Luft die folgende Anforderung:

„Der Betreiber hat bei der Errichtung oder der wesentlichen Änderung einer Anlage Maßnahmen zur Kraft-Wärme-Kopplung durchzuführen, es sei denn, dies ist technisch nicht möglich oder unverhältnismäßig.“

Die unbestimmten Rechtsbegriffe „technisch nicht möglich“ bzw. „unverhältnismäßig“ eröffnen jedoch einen nahezu beliebigen Interpretationsspielraum und können daher als vergleichsweise weiche Vorgaben eingestuft werden. Gerade in Zeiten der Energiewende und des Klimaschutzes stünde der Energieeffizienz eigentlich ein sehr viel stärkerer Stellenwert zu.

Anhand der Erfahrungen in einer Vielzahl von Genehmigungsverfahren kann zusammenfassend festgestellt werden, dass innerhalb des anlagenbezogenen Immissionsschutzes der Vollzug dieser gleichrangigen Vorgaben eindeutig durch den Vorsorgeaspekt dominiert wird – sowohl in der Genehmigungsphase mit der Festsetzung von Emissionsbegrenzungen als auch in der Betriebsphase mit der Überwachung der Einhaltung derselben. Häufig sind die vorgenannten Betreibergrundpflichten untereinander konfliktär – dies soll im Folgenden zunächst grundsätzlich und anschließend anhand von zwei konkreten Fallbeispielen beleuchtet werden.

3. Zielkonflikte

In der Genehmigungspraxis treten insbesondere bei der Emissionsminderung von Stickstoffoxiden häufig folgende Zielkonflikte auf:

- Die Stickoxidabscheidung nach dem SNCR-Verfahren mit der Eindüsung von Ammoniakwasser oder Harnstoff führt zu einem nicht unerheblichen Ammoniakschlupf. Die vorsorgeorientierte NO_x -Minderung kollidiert hier ggf. mit naturschutzfachlichen Anforderungen, da Ammoniak eine sehr viel höhere Wasserlöslichkeit als das primär überwiegend emittierte Stickstoffmonoxid bzw. Stickstoffdioxid aufweist. Dadurch kann es im Nahbereich einer Anlage zu höheren Stickstoffeinträgen durch den Ammoniakschlupf im Vergleich zu der erzielten Stickstoffminderung kommen.
- Der Einsatz eines Katalysators (SCR-Verfahren) führt aufgrund der deutlich höheren Umwandlungsrate zwar zu einem wesentlich geringeren Ammoniakschlupf, allerdings ist hier die verringerte Energieeffizienz durch den Abgasgedruck insbesondere bei Motorenanlagen ins Feld zu führen. Zu einer ganzheitlichen Betrachtung gehört ferner die Standzeit des Katalysators mit dem damit verbunden Materialeinsatz und -austausch, der Antransport des Redukti-

onsmittels sowie die sicherheitstechnischen Aspekte bei der Lagerung desselben.

4. Fallbeispiel Reststoffverbrennungskessel mit einem nahe gelegenen FFH-Gebiet

Bei der Papiererzeugung entstehen eine Reihe von Reststoffen (z. B. aus der Altpapieraufbereitung, Spuckstoffe aus dem Stoffkreislauf des Papierproduktionsprozesses sowie Faserreststoffe aus der Abwasseraufbereitungsanlage). Im vorliegenden Fall des Praxisbeispiels werden diese Reststoffe gemeinsam mit Altholz und Sägemehl in einem Wirbelschichtkessel verbrannt. Die Feuerungswärmeleistung beträgt über 60 MW, der erzeugte Dampf wird als Prozessdampf an den Papiermaschinen eingesetzt, kann ggf. aber auch zur Stromerzeugung verwendet werden. Die thermische Verwertung der Reststoffe ist also aus umweltpolitischer Sicht aufgrund der durchgängigen Wärmeabnahme mit vergleichsweise hoher Energieeffizienz gegeben.

Im Zuge der Umsetzung der IED-Richtlinie in nationales Recht wurde 2013 auch die 17. BImSchV novelliert (mit den vorgenannten Verschärfungen bei den Emissionsbegrenzungen für Stickstoffoxide). Die bereits seit vielen Jahren betriebene Anlage ist gemäß § 2 der 17. BImSchV als abfallmitverbrennende Großfeuerungsanlage einzustufen, da die Feuerungswärmeleistung mehr als 50 MW beträgt, der Hauptzweck der Feuerungsanlage in der Energiebereitstellung besteht und Abfälle nach § 1 Absatz 1 der 17. BImSchV als regelmäßige Brennstoffe verwendet und mit dem Ziel der Beseitigung thermisch behandelt werden. Der bestehende NO_x -Grenzwert von 200 mg/m^3 im Tagesmittel gemäß Genehmigungsbescheid konnte aufgrund der Brennstoffqualitäten mit teilweise relativ geringen Heizwerten über viele Jahre hinweg ohne zusätzliche Emissionsminderungsmaßnahmen eingehalten werden, wobei die in diesem Fall zulässige rechnerische Verdünnung (Normierung auf den Bezugssauerstoffgehalt von 11 Vol.%) in Anspruch genommen werden konnte. Die kontinuierlich überwachten und gemessenen NO_x -Konzentrationen von ca. $290 - 300 \text{ mg/m}^3$ bei einem Betriebssauerstoffgehalt von knapp 4 Vol.-% O_2 entsprechen nach der Umrechnung auf 11 Vol.-% O_2 einem Konzentrationsbereich zwischen 170 und 180 mg/m^3 .

Aufgrund der Übergangsregelungen für bestehende Anlagen gemäß § 28 der 17. BImSchV war zunächst die Frage zu klären, welche Emissionsbegrenzungen ab welchem Zeitpunkt eingehalten werden müssen.

Hierbei stellte sich heraus, dass die Anwendbarkeit des gegenüber dem Tagesmittelwert noch strengeren Jahresmittelwertes von $100 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_x$ gemäß § 10 der 17. BImSchV auf die vorliegende Anlage nicht eindeutig definiert ist. Nach Abstimmung mit der zuständigen oberen Landesbehörde konnte davon ausgegangen, dass der Verordnungsgeber durch die nicht eindeutigen Verweise in § 9 Abs. 1, § 10 Abs. 2 sowie in § 28 Abs. 6 bzw. 7 der 17. BImSchV auch einer bestehenden abfallmitverbrennenden Großfeuerungsanlage das Privileg zukommen lassen wollte, den o. g. Jahresmittelwert nicht zur Anwendung zu bringen.

Unstrittig war jedoch, dass bei dem vorliegenden Brennstoffmix gemäß § 9 Absatz 1 Nr. 2 der 17. BImSchV ab 01.01.2016 ein Tagesmittelwert von $150 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_x$, angegeben als NO_2 und bezogen auf 11 % O_2 , eingehalten werden muss, da die Anlage mehr als 25 Prozent der jeweils gefahrenen Feuerungswärmeleistung aus Mitverbrennungsstoffen (= Abfälle) erzeugt. Im Zuge eines ohnehin geplanten Kesselumbaus stellte sich nun die Frage, ob diese Emissionsbegrenzung alleine mit feuerungstechnischen Maßnahmen durch optimierte und gestufte Verbrennungsluftzuführung erreicht werden kann. Dies hätte den Vorteil, dass weiterhin die Rückrechnung auf 11 Vol.-% O_2 erfolgen kann – die Frachtverringerung würde in diesem Fall zwischen 10 und 15 % betragen.

Gemäß § 17 Abs. 1 der 17. BImSchV darf für die Stoffe, deren Emissionen durch Abgasreinigungseinrichtungen gemindert und begrenzt werden (im vorliegenden Fall NO_x ggf. durch eine SNCR- oder SCR-Anlage), die Umrechnung der Messwerte jedoch nur für die Zeiten erfolgen, in denen der gemessene Sauerstoffgehalt über dem Bezugssauerstoffgehalt liegt. Die Wirbelschichtfeuerung mit Abgasrezirkulation führt in aller Regel aber zu Sauerstoffgehalten deutlich unter dem Bezugssauerstoffgehalt von 11 Vol.-%, so dass der beim Betriebs-sauerstoff einzuhaltende Grenzwert eine NO_x -Frachtverringerung um nahezu die Hälfte bewirken würde.

Damit wäre jedoch je nach eingesetzter Abgasreinigungstechnik (SNCR oder SCR) ein mehr oder weniger stark ausgeprägter Ammoniakschlupf einhergegangen. Die Ausschöpfung des Tagesmittelwertes von 10 mg/m^3 Ammoniak gemäß § 8 der 17. BImSchV hätte aufgrund der bereits erwähnten Wasserlöslichkeit aus naturschutzfachlicher Sicht zu nicht akzeptablen Stickstoffeinträgen innerhalb eines unmittelbar benachbarten FFH-Gebietes geführt. Aufwändige Ausbreitungsrechnungen mit prognostischer Windfeldmodellierung (im Lee der Anlage liegt in Hauptwindrichtung ein bewaldeter, relativ steil ansteigender Berg) zeigten, dass

im Jahresmittel weniger als 1 mg/m³ NH₃ emittiert werden dürften, um die vorgenannte Bagatellschwelle für zusätzliche Stickstoffeinträge nicht zu überschreiten.

Der Einsatz der SCR-Technik mit möglicherweise entsprechend geringem Ammoniakschlupf wäre jedoch infolge der notwendigen Wiederaufheizung der Abgase sowie der zu erwartenden Verschmutzung des Katalysators aufgrund des hohen Aschegehalts der Faserreststoffe nicht erfolgversprechend gewesen.

Der Zielkonflikt zwischen vorsorgeorientierter Stickoxidminderung einerseits und der naturschutzfachlichen Gefahrenabwehr sowie dem Energieeffizienzgebot andererseits wurde zunächst dergestalt gelöst, dass im Rahmen eines zugestanden Versuchsbetriebs während des Kesselumbaus die Möglichkeiten ausgelotet werden sollten, den Tagesmittelwert von 150 mg/m³ NO_x mit feuerungstechnischen Primärmaßnahmen einzuhalten.

Sollte dies nicht gelingen, stünde ggf. die Zulassung einer Ausnahme gemäß § 24 Abs. 1 der 17. BImSchV offen, da unter Berücksichtigung der besonderen Umstände des Einzelfalls die Einhaltung der Emissionsbegrenzung für NO_x nur mit unverhältnismäßigem Aufwand (hier: der erforderlichen weitgehenden Vermeidung eines Ammoniakschlupfs) erfüllbar wäre. Die sonstigen, in § 24 Abs. 1 Nr. 2 – 4 genannten Voraussetzungen wären erfüllt.

5. Fallbeispiel Gasmotorenanlage in einem Ballungsgebiet mit hoher NO₂-

Vorbelastung

Ein u. a. aus einem Kohleblock sowie einer Gasturbinenanlage bestehendes und in ein großstädtisches Fernwärmenetz eingebundenes Heizkraftwerk soll vollständig erneuert werden. Geplant ist die Errichtung und der Betrieb einer gas- und ölbefeuerten Heißwasserkesselanlage, die ausschließlich der Wärmeerzeugung für die Fernwärmeversorgung dient sowie einer Gasmotorenanlage in KWK-Betriebsweise, die sowohl elektrischen Strom als auch thermische Energie für die Fernwärmeversorgung produziert. Die Gesamtfeuerungsleistung des neuen Heizkraftwerks soll knapp unter 300 MW betragen.

Im Vorfeld des immissionsschutzrechtlichen Genehmigungsverfahrens wurden eine Vielzahl von Planungsvarianten hinsichtlich ihrer immissionsseitigen Auswirkungen (insbesondere der NO₂-Zusatzbelastung innerhalb einer Umweltzone sowie der Stickstoffeinträge in ein wiederum nahe gelegenes FFH-Gebiet) untersucht. Im Ergebnis wurde zunächst aufgrund der Tal-lage der geplanten Anlage mit speziellen meteorologischen Gegebenheiten für den gemein-

samen Schornstein der Kessel sowie für den gemeinsamen Schornstein der Gasmotoren eine über die formalen Anforderungen der TA Luft hinausgehende Bauhöhe von 80 m über Grund festgelegt. In dieser Höhe werden die materiellen Anforderungen der TA Luft (unge störter Abtransport der Abgase mit der freien Luftströmung) erfüllt. Eine niedrigere Bauhöhe wäre zwar formal TA Luft-konform gewesen, hätte jedoch zu einer Zusatzbelastung im Immissionsmaximum von über $3 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{NO}_2$ geführt.

In den sich anschließenden Gesprächen mit der Genehmigungsbehörde wurden von dieser mit Verweis auf Nr. 4.2.2 der TA Luft – zunächst abstrakt – Maßnahmen über den Stand der Technik hinaus gefordert. Vom Vorhabenträger wurden daher Überlegungen angestellt, durch eine Abgasrückführung bei den Gaskesseln den NO_x -Grenzwert von 100 auf $80 \text{ mg}/\text{m}^3$ zu reduzieren. Bei der Gasmotorenanlage war ebenfalls eine Grenzwertverschärfung um 20% von 200 auf $160 \text{ mg}/\text{m}^3$ in der Diskussion. Außerdem wurde eine optionale Begrenzung der Betriebszeiten der für Spitzenlastfälle bzw. zur Redundanz vorgesehenen Gas- und Ölkessel in Betracht gezogen. Für diese Szenarien zeigten die sich anschließenden Ausbreitungsrechnungen jedoch verblüffende Effekte. Trotz verringerter Jahresfrachten stieg die NO_2 -Zusatzbelastung am Aufpunkt mit der höchsten Belastung an, da die fehlende thermische Quellüberhöhung in der vorliegenden Tallage einen gegenläufigen und ungünstigeren Einfluss hatte.

Trotz erheblicher Energieeffizienzeinbußen und höherer Verbräuche des NO_x -Reduktionsmittels entschloss sich der Vorhabenträger letztlich, einen gegenüber den Vorgaben der 13. BImSchV halbierten NO_x -Grenzwert ($= 100 \text{ mg}/\text{m}^3$) im Abgas der Motorenanlage zu beantragen. Damit konnte im Rahmen des Genehmigungsverfahrens nachgewiesen werden, dass die Immissionszusatzbelastung innerhalb des Beurteilungsgebietes generell das Irrelevanzkriterium der TA Luft von 3,0 % des Immissionsjahreswertes für die maßgebliche Schadstoffkomponente NO_2 unterschreitet. An den Aufpunkten, an denen aufgrund der Kessellage in Verbindung mit hohen Verkehrsbelastungen der Immissionsjahreswert von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ überschritten ist, lag die Zusatzbelastung sogar deutlich unter 1 %.

Der strengste Beurteilungsmaßstab war jedoch das Abschneidekriterium von 0,3 kg Stickstoff je Hektar und Jahr, das aufgrund des relativ hohen NO_2 -Anteils im Abgas der Motorenanlage und des Ammoniakschlupfs in dem nahe gelegenen FFH-Gebiet gerade eingehalten werden konnte.

6. Fazit

Die genannten Fallbeispiele zeigen, dass Energieeffizienzaspekte trotz der Gleichrangigkeit bei den Betreibergrundpflichten gemäß § 5 Abs. 1 BImSchG in der Genehmigungspraxis eine allenfalls untergeordnete Rolle spielen.

Aber auch die klassischen immissionsschutzrechtlichen Anforderungen (Maßnahmen über den Stand der Technik hinaus bei Überschreitungen von Immissionswerten zum Schutz der menschlichen Gesundheit) werden häufig durch die naturschutzfachlichen Vorgaben übertroffen.

Die anstehende Novellierung der TA Luft könnte eine Gelegenheit bieten, bei Zielkonflikten, die zu offenkundigen Unverhältnismäßigkeiten führen, Ausnahmeregelungen vorzusehen. Ferner wäre es wünschenswert, das Gebot der Energieeffizienz im untergesetzlichen Regelwerk zu konkretisieren sowie die naturschutzfachlichen Anforderungen juristisch durch eine entsprechende Normenkonkretisierung demokratisch zu legitimieren.

Literaturverzeichnis

- [1] TA Luft: Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24. Juli 2002

- [2] 39. BImSchV: Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes - Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen vom 2. August 2010 (BGBl. I S. 1065), zuletzt geändert durch Artikel 87 der Verordnung vom 31. August 2015 (BGBl. I S. 1474)

- [3] 13. BImSchV: Verordnung über Großfeuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen vom 2. Mai 2013 (BGBl. I S. 1021, 1023, 3754), zuletzt geändert durch Artikel 80 der Verordnung vom 31. August 2015 (BGBl. I S. 1474)

- [4] 17. BImSchV: Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen vom 2. Mai 2013 (BGBl. I S. 1021, 1044, 3754)

- [5] Gesetz über Naturschutz und Landschaftspflege (Bundesnaturschutzgesetz - BNatSchG) vom 29. Juli 2009 (BGBl. I S. 2542), zuletzt geändert durch Artikel 421 der Verordnung vom 31. August 2015 (BGBl. I S. 1474)

- [6] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit: Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft, Teilentwurfss Fassungen Mai, Juni und Juli 2015

- [7] Richtlinie 2001/81/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2001 über nationale Emissionshöchstmengen für bestimmte Luftschadstoffe

- [8] BImSchG: Bundes-Immissionsschutzgesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Mai 2013 (BGBl. I S. 1274), zuletzt geändert durch Artikel 76 der Verordnung vom 31. August 2015 (BGBl. I S. 1474)

- [9] KrWG: Kreislaufwirtschaftsgesetz vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212), zuletzt geändert durch Artikel 1a des Gesetzes vom 20. November 2015 (BGBl. I S. 2071)

Einhaltung verschärfter NO_x- und NH₃-Grenzwerte bei bestehenden Anlagen

Dr.-Ing. **Wolfgang Schüttenhelm**, Dipl.-Ing. **Philip Reynolds**,
ERC Technik GmbH, Buchholz i. d. N.

1 Kurzfassung

Aktuelle Emissionsrichtlinien erfordern die weitere Absenkung der NO_x Emissionen. Hierfür stehen grundsätzlich die nichtkatalytische (SNCR) und die katalytische (SCR) Entstickungstechnologie zur Verfügung. Durch kontinuierliche Weiterentwicklung der SNCR Technologie ist diese in der Lage, NO_x Emissionen sehr effizient und kostengünstig zu mindern. Dabei wird die SNCR mittlerweile in allen Industriebereichen wie beispielsweise Müll- und Biomasseverbrennungsanlagen, Großkraftwerke, Heizkraftwerke und Zementanlagen auch zur Erreichung neuer, niedriger Grenzwerte eingesetzt [1, 2, 3]. Insbesondere bei Bestandsanlagen wird die SNCR Technologie bevorzugt, da neben Platzrestriktionen auch das Alter der Anlagen, größere Investitionen in alternative Technologien nicht rechtfertigt. Im Rahmen dieser Präsentation wird aufbauend auf die Grundzüge der SNCR Technologie am Beispiel der Nachrüstung von Bestandsanlagen im Bereich der Müllverbrennung ein strukturiertes Vorgehen vorgestellt und anhand eines Praxisbeispiels erläutert. Weiteres Potential bieten innovative Regelungskonzepte wie das von ERC auf Basis der Online-Bilanzierung entwickelte Opti-Link Verfahren.

2 Einleitung – Neue gesetzliche Randbedingungen

Mit der Novellierung der bisherigen 17. Bundesimmissionsschutzverordnung (17.BImSchV) vom Mai 2013 sind neben der Verschärfung von Grenzwerten für Quecksilber auch die Verschärfung der Emissionsgrenzwerte für Stickstoffoxide und die Einführung von Grenzwerten für Ammoniak die wesentlichen Änderungen [4]. Dabei gelten unterschiedliche Anforderungen und Übergangszeiten für Neuanlagen und Altanlagen. Neu ist auch, dass zwischen Anlagen mit bis zu 50 MW Feuerungswärmeleistung (FWL) und darüber unterschieden wird. In einer ersten Stufe gilt ab 1.1.2016 der Grenzwert für gasförmiges Ammoniak (NH₃) von 10 mg/Nm³_{tr} im Tagesmittel (TMW) und 15 mg/Nm³_{tr} im Halbstundenmittel (HMW) für alle SCR/SNCR-Anlagen unabhängig von der Feuerungswärmeleistung.

In der zweiten Stufe ab 1.1.2019 gilt für den TMW ein abgesenkter neuer NO_x Grenzwert von $150 \text{ mg/Nm}^3_{\text{ir}}$ für Bestandsanlagen mit einer FWL von mehr als 50 MW. Bestandsanlagen mit einer FWL von bis zu 50 MW sind hier nicht betroffen, da für sie der TMW von $200 \text{ mg/Nm}^3_{\text{ir}}$ wie bisher gilt. Neu ist ein Jahresmittelwert (JMW) von $100 \text{ mg/Nm}^3_{\text{ir}}$ für Neuanlagen und Anlagen mit mehr als 50 MW FWL. Der HMW beträgt wie bisher $400 \text{ mg/Nm}^3_{\text{ir}}$.

Neben diesen gesetzlichen Grenzwerten unterliegen einzelne Anlagen auch weiterführenden, individuellen Grenzwerten. In Skandinavien existieren steuerliche Anreize, NO_x über die dortigen gesetzlichen Grenzwerte hinaus zu mindern.

Somit stellt sich für viele Betreiber von bestehenden Müllverbrennungsanlagen die Frage, welche Maßnahmen zu treffen sind, um auch in Zukunft die gesetzlichen Emissionen sicher einhalten zu können. Dabei wird in diesem Beitrag dargestellt, welche Problematik auftreten kann und es wird ein strukturiertes Vorgehen für die Entwicklung zukunftsträgiger technischer Lösungen vorgestellt.

3 Anpassung der Entstickung von Bestandsanlagen

Viele Bestandsanlagen halten bereits heute die künftigen Grenzwerte für NO_x und NH_3 ein. Dies sind insbesondere Bestandsanlagen, die mit SCR Technologie ausgestattet sind. Betreiber von Bestandsanlagen mit SNCR oder mit SCR Anlagen, die noch nicht für die erhöhten Anforderungen ausgelegt sind, müssen allerdings in den nächsten Jahren entsprechende Entstickungskonzepte entwickeln und umsetzen. ERC Technik hat in diesem Rahmen entsprechende Vorgehensweisen entwickelt und ist somit in der Lage, Betreiber bei Konzeptfindung, Validierung und Umsetzung der Maßnahmen zu unterstützen.

Ziel ist dabei, eine zuverlässige Emissionsminderung mit möglichst geringen Investitions- und Betriebsmittelkosten zu realisieren. Dabei ist die Situation jedes Betreibers recht unterschiedlich und eine große Vielfalt von unterschiedlichen Ausgangssituationen ist anzutreffen, die wiederum unterschiedliche Lösungen erfordert.

3.1 Bestehende Anlagenschaltung mit SNCR

Im Prinzip kann man zwischen mehrstufigen Bestandsanlagen mit integrierter Nasswäsche und solchen mit halbtrockener, bzw. trockener Rauchgasreinigung unterscheiden.

Vorteil der Anlagen mit Nasswäsche ist, dass die niedrigeren NO_x Emissionen bereits erreichbar sind, aber der damit einhergehende erhöhte Ammoniakschlupf aus einer SNCR in

sauren Wäscher (in vielen Anlagen auch HCl Wäscher genannt) abgeschieden wird. Da die Anlagen in der Regel abwasserfrei betrieben werden müssen, werden die Abwässer, die auch das nahezu quantitativ abgeschiedene Ammoniak enthalten, in einen Sprühtrockner zurückgeführt. Dieses wird wieder ins Rauchgas eingedüst. Der Anteil, der nicht in den Reststoff durch Adsorption an Asche und Salzen gebunden wird, gelangt wieder ins Abgas und somit wieder zum Nasswäscher. Um die Aufkonzentration von Ammoniak in diesem Kreislauf zu verhindern, ist die Installation eines Ammoniakstrippers erforderlich. Umgekehrt ist es eine Zielsetzung, die SNCR mit geringstmöglichen Schlupf zu betreiben, um die Installation eines Strippers zu vermeiden oder dessen Betriebskosten zu minimieren.

Bei halbtrockenen- oder trockenen Abgasreinigungen ist insbesondere der Gehalt des Ammoniaks im Reststoff zu minimieren, um dessen Ammoniakgehalt und mögliche Geruchsprobleme bei feuchter Verladung der Reststoffe zu begrenzen. Auch aus diesem Grund ist generell eine Fahrweise mit geringem Ammoniakschlupf erforderlich.

3.2 Bestehende Anlagenschaltung mit SCR

Bestandsanlagen mit SCR sind dadurch gekennzeichnet, dass die SCR nach Abgasreinigung mit Wiederaufheizung betrieben wird. Diese Wiederaufheizung ist mit Kosten und mit Effizienzverlust verbunden. Da der Gesetzgeber mittlerweile die Einstufung einer Müllverbrennungsanlage als energetische Verwertung an den Effizienzkennwert R1 knüpft, ist der Entfall der Wiederaufheizung bei Ersatz einer bestehenden SCR durch eine SNCR eine interessante Maßnahme. R1 muss größer als 0,6 für bis zum 31.12.2008 und größer 0,65 für danach genehmigte genehmigten Anlagen sein.

Neben dem Entfall der Wiederaufheizung aus Effizienzgründen sind auch komplette Neubauten von Rauchgasreinigungsanlagen aus Alters- und/oder Betriebskostenreduzierungskosten Grund für einen Ersatz einer SCR durch SNCR Anlage. Umstellungen von nasser auf halbtrockene Rauchgasreinigungen sowie Korrosion von SCR Wärmeaustauschern sind Beispiele für solche Fälle.

3.3 Problematik bei der Optimierung vorhandener SNCR Anlagen

Vielfach haben vorhandene Anlagen nicht das Potential, die neuen Grenzwerte einzuhalten. Auch hier gibt es eine Vielzahl von Gründen:

- Ursprüngliche SNCR Auslegung auf die alten, höheren Grenzwerte
- Kapazitätserweiterung der Verbrennungslinie

- Höhere Heizwerte des Mülls
- Große jahreszeitlich bedingte Schwankungen der Feuchte des Mülls
- Starke Verschmutzungsneigung des ersten Zuges
- Hohe Laständerungsgeschwindigkeiten
- Schlechter Ausbrand

Sofern SNCR Anlagen passend zu der Erstlieferung des Müllverbrennungskessels ausgelegt wurden und der Betreiber durch Optimierungen des Kessels, bzw. der Regelungstechnik die Kapazität der Anlage erweitert, kann selbst die Einhaltung der aktuell geltenden Grenzwerte kritisch werden. Grund dafür ist, dass sich das für die SNCR erforderliche Temperaturfenster verschiebt und die Verweilzeiten für die SNCR im Kessel zu gering werden.

Bei Brennstoffumstellungen, insbesondere höheren Heizwerten, kann es zu verstärkter Verschlackung kommen, wodurch sich wiederum das Temperaturprofil im Kessel ändert und die ursprüngliche Anzahl von SNCR Eindüsenebenen nicht mehr ausreichend ist.

Weiterhin stellen auch stark schwankende Heizwerte sowie schnelle Laständerungen ein Problem für eine SNCR der ersten Generation dar, da diese regelungstechnisch nicht auf diese Anforderungen in Kombination mit den neuen geringeren Grenzwerten ausgelegt sind. Die fehlende Dynamik der Regelung führt zudem zu einem erhöhten Reduktionsmittelbedarf.

Ein schlechter Ausbrand, auch lokal und ggf. durch kurzfristig aufgegebenen sehr feuchten Müll bedingt, führt nicht nur zur Absenkung des Temperaturprofils sondern auch zu höheren CO-Konzentrationen. Somit wird die Nachverbrennung in Bereiche der SNCR verlagert und mindert damit deren Effizienz.

Neben den gesetzlichen sind auch wirtschaftliche Kriterien mögliche Gründe, vorhandene SNCR Anlagen zu optimieren. Mit moderner SNCR Anlagentechnik gelingt es beispielsweise, die Reduktionsmittelkosten bzw. Kosten des Betriebes von Ammoniak-Strippern zu senken. Auch kann die Umstellung von Dampf als Treibmittel auf Wasser zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit dienen. Statt den Dampf zur Eindüsung von Reduktionsmittel zu verwenden, sollte er in einem solchen Fall externen Verbrauchern als Prozessdampf oder Fernwärme zur Verfügung gestellt werden.

4 Einflussgrößen für die Funktion der SNCR Anlage

Die SNCR Technologie als solches ist hinlänglich bekannt [5]. Ebenso wurden bereits Beispiele vorgestellt, bei denen $100 \text{ mg/Nm}^3_{\text{tr}}$ NO_x durch Weiterentwicklungen der SNCR Technologie eingehalten werden [6]. Bei Bestandsanlagen muss allerdings das Konzept zur Verbesserung der Entstickung von Fall zu Fall entwickelt werden.

Im Rahmen der Analyse von Bestandsanlagen, hinsichtlich der Verringerung der NO_x -Emissionen, spielen im Wesentlichen folgende Kriterien eine Rolle:

- Temperatur an den Eindüsstellen
- Einfluss der Reisezeit auf das Temperaturprofil
- Einfluss des Brennstoffs auf das Temperaturprofil
- Verweilzeit für die SNCR Reaktion
- Lastschwankungen
- Verteilung des Reduktionsmittels
- Abstand der Ebenen
- Regelung der SNCR-Anlage
- Wahl des Reduktionsmittels

Da die Eindüsung des Reduktionsmittels bei der optimalen SNCR Reaktionstemperatur besonders wichtig ist, wird auf dieses Kriterium im Folgenden detaillierter eingegangen.

4.1 SNCR – Reaktionstemperaturfenster

Eine der notwendigen Voraussetzungen für eine hohe Effizienz des SNCR Verfahrens ist die Reaktionstemperatur. NO_x und NH_3 sollten idealerweise bei einer Temperatur von ca. $970 - 1000^\circ\text{C}$ reagieren, denn dann wird die höchste Abscheiderate bzw. der geringste Verbrauch des Reduktionsmittels bei geringem NH_3 Schlupf erzielt. Diese Zusammenhänge werden im SNCR-Reaktionstemperaturfenster dargestellt, dessen Ausbildung wiederum vom stöchiometrischen Faktor Ammoniak zu NO_x abhängig ist. Ein typisches Beispiel eines solchen Diagramms ist in Bild 1 dargestellt [5].

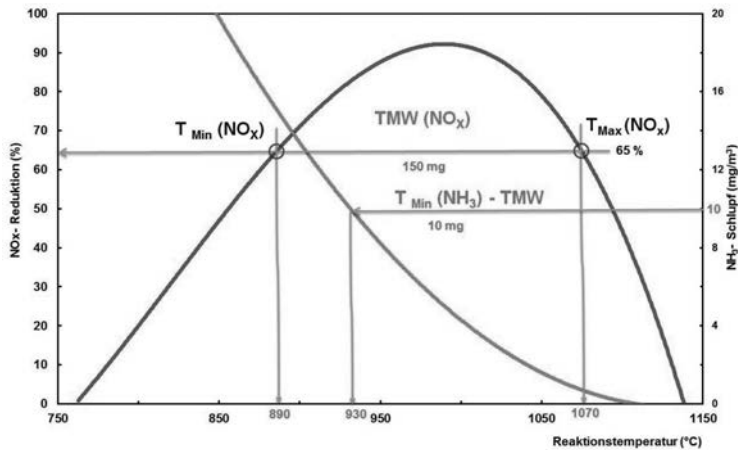


Bild 1: SNCR Reaktionstemperaturfenster mit Temperaturgrenzen

Das dargestellte Reaktionsfenster zeigt beispielhaft für eine definierte Gaszusammensetzung maximal erzielbare Entstickungsgrade in Abfallverbrennungsanlagen und den dazugehörigen Ammoniakgehalt nach NO_x -Reduktion.

Die Verschärfung auf den TMW $150 \text{ mg/Nm}^3_{\text{tr}}$ bedeutet einen NO_x -Reduktionsgrad von 57 % bis 67 %, in der Spitze 70% bei üblichen NO_x Rohgaskonzentrationen von ca. 400 mg/Nm^3 . Die Reaktionstemperaturen $T_{\min}(\text{NO}_x)$ und $T_{\max}(\text{NO}_x)$ sind für einen NO_x -Reduktionsgrad von 65% in Bild 1 eingetragen. Die Temperaturwerte betragen bei $T_{\min}(\text{NO}_x)$: ca. 890°C ; bei $T_{\max}(\text{NO}_x)$: ca. 1070°C . In dieser Temperaturspanne kann der NH_3 -Wert $13 \text{ mg/Nm}^3_{\text{tr}}$ bei $T_{\min}(\text{NO}_x)$ erreichen! Daher sind zudem die Temperaturgrenzen für den TMW $\text{NH}_3=10 \text{ mg/Nm}^3_{\text{tr}}$ eingetragen, der Wert für $T_{\min}(\text{NH}_3)$ -TMW beträgt 930°C .

Diese Betrachtung unterstreicht, dass zur Einhaltung der neuen Grenzwerte die SNCR-Anlagen so zu fertigen oder zu ertüchtigen sind, dass die Reduktion in einem engeren Temperaturbereich zwischen 930°C und 1070°C verlaufen muss und somit in weit engeren Grenzen als für heutige SNCR Anlagen mit einem Grenzwert von $200 \text{ mg/Nm}^3_{\text{tr}}$.

Somit ist zur Beurteilung der Reserven einer vorhandenen SNCR Anlage die Kenntnis des Temperaturprofils ein wesentliches Kriterium. Dieses dient ebenso als Auslegungsbasis für die Festlegung weiterer SNCR Eindüsebenen.

4.2 Einfluss von Rauchgastemperaturänderungen

Der Einfluss der Rauchgastemperatur im Bereich der Eindüsung des Reduktionsmittels auf die Entstickungsleistung und den NH_3 -Schlupf wurde im vorherigen Kapitel dargestellt und erläutert. Aufgrund von Änderungen des Verschmutzungsgrades über die Reisezeit und durch geänderte Mülleigenschaften, höherer Last durch Kapazitätserhöhungen und schwankenden Heizwerten des Brennstoffs Müll ändert sich ein Temperaturprofil einer Anlage einerseits im Vergleich zur Ursprungsauslegung, andererseits und darüber hinaus auch im täglichen Betrieb.

Bild 2 zeigt Temperaturmessergebnisse aufgenommen an einer Müllverbrennungsanlage bei unterschiedlichen Lasten. Die Messstelle befindet sich an der Seitenwand. Die rote Kurve zeigt die Temperatur bei Volllast, die grüne Kurve bei ca. 95% Last und die blaue Kurve wurde bei ca. 85% Teillast gemessen. Es wäre zu erwarten, dass die Temperaturen bei Volllast immer am höchsten sind. Aber in dieser Anlage können auch bei Teillast Temperaturen von ca. 1100°C auftreten, die an dieser Messstelle ebenso bei Volllast gemessen wurden. Es ist ersichtlich, dass vermutlich der Einfluss des Heizwertes und der daraus resultierenden Luftführung den Einfluss der erwarteten lastabhängigen Temperaturprofile dominiert.

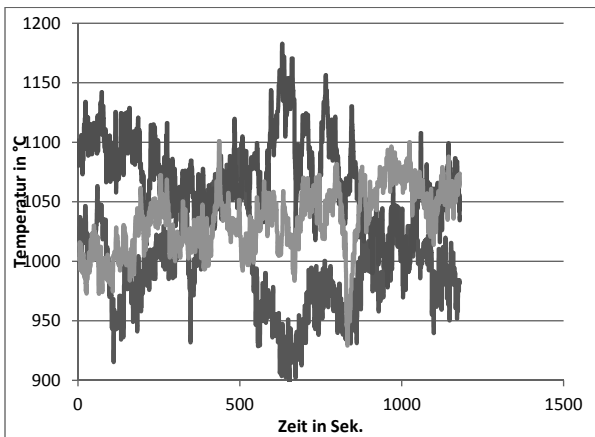


Bild 2: Temperaturen gemessen an einer Messstelle an der Seitenwand eines Müllkessels bei unterschiedlichen Lasten

4.3 Einfluss der Verweilzeit

Das unter 4.1 dargestellte Temperaturfenster ist für die Betrachtung der Verhältnisse in Müllverbrennungsanlagen meist ausreichend, da die für die zur Reduktion zur Verfügung stehenden Verweilzeiten im Vergleich zu anderen Anwendungen, z.B. mit Kohle, Öl oder Gas befeuerte Dampferzeuger, bei mindestens einer Sekunde liegen. Allerdings weisen insbesondere Anlagen mit kleineren Feuerungsraumquerschnitten (in der Regel besitzen sie einbahnige Roste) nach Kapazitätserhöhungen oder Umstellung auf höhere Heizwerte sehr hohe Temperaturen bis kurz vor Eintritt in die ersten Überhitzerpakete auf, so dass die Verweilzeit im Bereich des optimalen SNCR-Temperaturfensters bis unter 0,2 s sinkt und womit die Entstickung durch SNCR limitiert ist.

4.4 Einfluss der Lastabhängigkeit

Wie in (4) beschrieben, gelingt es mit entsprechendem Anlagenaufbau (ERC-SNCR und schnelle Temperaturmessung) in Verbindung mit Optimierung der Feuerungsleistungsregelung, die Effektivität der SNCR erheblich zu verbessern. Diese Erhöhung der Effizienz konnte am Beispiel der beschriebenen EBS Anlage bei einer maximalen Standardabweichung der produzierten Dampfmenge vom eingestellten Sollwert von kleiner 5% demonstriert werden. Bei stark schwankenden Systemen müssen jedoch umfangreiche Maßnahmen sowohl im Bereich der Feuerungsseite und der SNCR in Angriff genommen werden. Dies führt über schnelle Temperaturmesssysteme über Ebenenerweiterungen und Einzellanzensteuerungen bis hin zu ergänzenden NO_x und Ammoniakmessungen am Kesselende zur Beschleunigung der Regelung.

4.5 Verteilung des Reduktionsmittels

Neben der Eindüsung des Reduktionsmittels im bestmöglichen Temperaturbereich ist auch eine entsprechend gute Verteilungsgüte erforderlich. Abbildung 3 zeigt eine Eindüsebene eines Müllkessels, die ursprünglich nur mit den Lanzen 1 bis 4 bestückt war. Zur Einhaltung des 200 mg/Nm³tr waren diese Lanzen ausreichend, denn es konnte genügend Reduktionsmittel für eine Abscheidung von ca. 50% in den zentralen Rauchgasstrom eingedüst werden. Die neuen, erhöhten Anforderungen bedingen eine bessere Verteilungsgüte. Aufgrund strömungstechnischer Betrachtungen und Analyse der örtlichen Verhältnisse wurde die Eindüsebene um die Lanzen 5 und 6 erweitert.

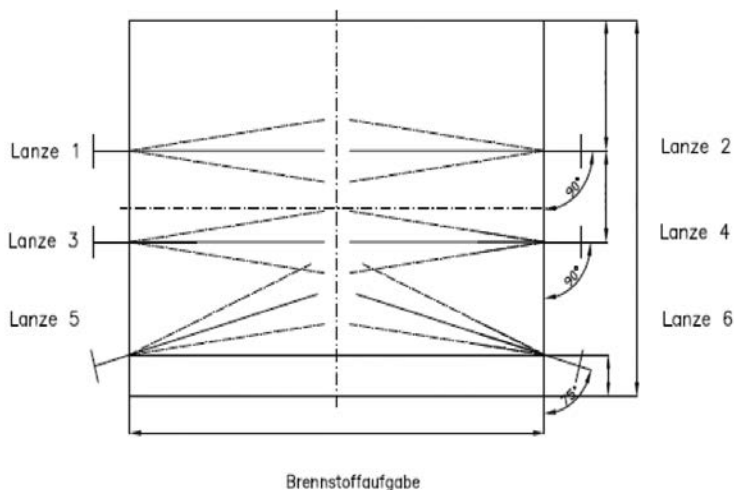


Bild 3: Erweiterung einer SNCR Eindüseebene mit zusätzlichen Lanzen 5 & 6

4.6 Abstand der SNCR Ebenen

Bei Bestandsanlagen mit teilweise größerem Abstand der vorhandenen Eindüseebenen von mehr als 3 - 5 m gelingt es bei künftig erhöhten Anforderungen nicht mehr, beide Zielparame-ter NO_x -Abscheidung und NH_3 -Schlupf miteinander in Einklang zu bringen. Diese Gefahr besteht insbesondere bei kleineren Anlagen sowie bei solchen, bei der durch Ersatz von Ausmauerung durch Cladding im ersten Zug es zur erhöhten Wärmeabfuhr und somit größerem Temperaturabbau über die Kesselhöhe kommt. In diesem Fall kann die Installation von Zwischenebenen Abhilfe schaffen.

4.7 Regelung der SNCR Anlage

Betriebserfahrungen zeigen, dass der NO_x -Sollwert für den TMW bei 200mg-SNCR-Anlagen ca. 190 mg/Nm³ beträgt. Die einfachste Lösung bei der Umstellung auf die neuen Grenzwerte wäre, den neuen NO_x -Sollwert für den TMW bei 150 mg/Nm³ auf ca. 140 mg/Nm³ einzustellen und die Aufgabe dem NO_x -Regler zu überlassen. Unsere Erfahrung zeigt allerdings, dass dies zu keinem guten Ergebnis führt, da ja die zusätzliche Anforderung existiert, den

neuen Ammoniakemissionswert einzuhalten. Es ist daher empfehlenswert die NO_x -Regelung entsprechend aufzubauen, wie es in (2) dargestellt wird.

Bei der Aufschaltung des NO_x -Istwertes des Reglers, entweder als NO_x -Momentanwert oder als rollierender NO_x -Mittelwert, gibt es unterschiedliche Ansätze und Philosophien, die jedoch beide zum Ziel führen können. Wir empfehlen die Verwendung des rollierenden NO_x -Mittelwertes. Dieser führt zu einem geringeren Reduktionsmittelverbrauch, weil nicht jeder Anstieg oder Abfall also jeder „Berg“ und jedes „Tal“ des NO_x -Istwertes durch die Mittelwertbildung ausgeregelt wird. Diese Aussage wird untermauert durch die sogenannte Totzeit des Istwertes. In kritischen Fällen sollte zur Minimierung dieser Totzeit zusätzlich eine NO_x -Messung hinter dem Kessel installiert sein, deren Messsignal korreliert besser mit dem tatsächlichen NO_x -Istwert. Die zusätzliche Aufschaltung dieses Messwertes in eine NO_x -Kaskaden-Regelung kann deutlich verbesserte Ergebnisse, auch bzgl. des NH_3 -Schlupfes bringen.

4.8 Auswahl des Reduktionsmittels

Eine Verbesserung der NO_x -Abscheidung bei gleichzeitig geringerem Schlupf kann auch durch die Auswahl des Reduktionsmittels Ammoniakwasser und Harnstoff beeinflusst werden. Sofern beispielsweise durch Kapazitätserhöhungen eines Kessels sich das geeignete Temperaturfenster nach oben verschiebt ist der Einsatz von Harnstoff vorzuziehen. Harnstoff muss sich erst zersetzen bevor Ammoniak freigesetzt werden kann. Die dazu benötigte Zeit führt zu einer gleichmäßigeren Verteilung des gebildeten Ammoniaks im Kesselquerschnitt. Ammoniak aus Ammoniakwasser dagegen steht quasi sofort für die Reaktion zur Verfügung und wird daher bei heißen SNCR Anlagen, die zudem noch unter hoher Last betrieben werden, tendenziell nicht bis in die Kesselmitte gelangen.

5 Lösungsansätze ERC und Anlagenbeispiele

5.1 Lösungen

Um die notwendigen Maßnahmen zu erkennen, welche zur Ertüchtigung der Entstickungsanlage durchzuführen sind, ist ein erweitertes Verständnis des Prozesses und der Kesselanlage Voraussetzung. Aufgrund der im Markt auftretenden Vielfalt an Anlagentypen und deren Einsatzspektren, insbesondere innerhalb der Vielzahl der Feuerungs- und Kesseltypen und Brennstoffe im Bereich der thermischen Abfallverwertung, hat sich gezeigt, dass zur Verbesserung der Entstickungsleistung der SNCR individuelle Lösungsansätze angebracht sind.

Der Grund, warum die neuen Grenzwerte nicht ohne weiteres erreicht werden können, liegt häufig an dem Umstand, dass die SNCR den Betriebsbedingungen im Kessel durch mangelnde Flexibilität nicht gerecht wird, bzw. dass die Zustände im Kessel eine Umsetzung des NO_x im notwendigen Maße nicht zulassen.

Daher gilt es, die leistungsmindernde(n) Ursache(n) herauszufinden, neue Konzepte zur Modifikation der Bestandsanlage zu entwickeln und diese dann gezielt umzusetzen. ERC Technik bietet aufgrund der langjährigen Erfahrungen einen systematischen Ansatz an, der durch innovative Elemente zum Nutzen der Betreiber ergänzt wird. Dabei werden zunächst Betriebsdaten und der Aufbau der vorhandenen Anlage analysiert. Ergänzend empfehlen sich Temperaturmessungen und Eindüsversuche. Im Rahmen einer ganzheitlichen Betrachtung kann auch der Betrieb über Wochen zur Datenaufnahme begleitet werden.

Sofern der Kessel aufgrund seiner Temperaturen und Geometrie Bereiche aufweist, in denen die Entstickung in Gesamtheit mit der notwendigen Güte durchgeführt werden kann, gilt es, diese Bereiche für die SNCR zugänglich zu machen. Die SNCR Anlagentechnik ist dann entsprechend anzupassen, bzw. zu erweitern.

Zur Anpassung der SNCR können folgende Schritte notwendig sein:

- Ergänzung mit einer / mehrerer Verdüsungsebene(n) bei Lokalisierung der entsprechenden Temperatur außerhalb der bestehenden Eindüsenebenen.
Dabei können diese zusätzlichen Ebenen über/unter bei hohen/niedrigen Temperaturen platziert werden, als auch zwischen existierenden Ebenen falls die Abkühlrate des Rauchgases hoch ist.
- Ergänzung von Düsen in bereits existierenden Verdüsungsebenen für den Fall ungenügender Abdeckung des Feuerraumquerschnitts.
- Anpassung der Eindüsparameter bei ungeeigneter Tropfengrößenverteilung und/ oder Erschaffung einer virtuellen Zwischenebene (2) um größere Distanzen zwischen Eindüsstelle und Wirkungsbereich zu überbrücken.
- Änderung des Treibmittels von Dampf auf Wasser um eine höhere Eindringtiefe, bessere Verteilung und bessere Regelbarkeit des Reduktionsmittels zu erreichen
- Änderung des Reduktionsmittels bei extremen Temperaturen. Reduktionsmittel auf carbamin 5722 (basierend auf Harnstoff) zeigen ein besseres Umsetzungsvermögen bei höheren Temperaturen, während auf Ammoniakwasser basierende Reduktionsmittel unter kühleren Bedingungen höhere Umsätze erzielen.

- Erhöhung des Automatisierungsgrades bei erkennbaren wechselnden Schiefagen von Temperatur und/ oder NO_x -Verteilung. Das bedeutet, dass die Reduktionsmittelmenge individuell und automatisiert für einzelne Lanzas / Lanzengruppen an- und abschaltbar, bis hin zu regulierbar ist. Diese Maßnahme erfordert die Bereitstellung einer Führungsgröße für die Automatisierung durch ein geeignetes Messverfahren.
- Die Anpassung der Regelungsstrategie der SNCR.
- Vergleichmäßigung der Feuerungsführung, siehe (2).
- Erweiterung der Sensorik, wenn ein höherer Automatisierungsgrad der SNCR eine bisher nicht vorhandene Führungsgröße oder ein schnelleres Signal zur Regelung benötigt.

Bietet der Kessel nicht genügend Bereiche mit passenden Rauchgastemperaturen und ausreichenden Verweilzeiten der Reaktionspartner, ist nur eine Teil-Entstickung möglich. Die Restentstickung kann dann z. B. über die Kombination mit einer SCR realisiert werden.

5.2 Datenaufnahme - existierende Anlage

Um eine objektive Einschätzung durchführen zu können, welche Maßnahmen durchzuführen sind, ist es angebracht, die Feuerung und deren Einfluss auf die Entstickung zu untersuchen. Dabei werden die vom Betreiber der Abfallverwertungsanlage zur Verfügung gestellten Daten zunächst geprüft. Von Interesse sind dabei besonders über längere Zeit aufgenommene Daten von Rauchgastemperaturen, Lastzuständen (Dampf, Rauchgas) und Brennstoffart.

Zur zeitlichen Auflösung dieser Daten ist zu erwähnen, dass sowohl Tendenzen über Monate wichtig sind, um den Einfluss saisonaler Faktoren und der Betriebsdauer zu identifizieren, als auch Kurzzeit-Betrachtungen von wenigen Stunden um die Schwankungsbreite der Feuerungsparameter innerhalb der täglichen Operation bewerten zu können.

Die langjährigen Erfahrungen des Bedienpersonals geben oftmals wertvolle Hinweise auf die Betriebsweise der Gesamtanlage, die helfen, die SNCR im Gesamtkontext zu sehen und Verbesserungspotentiale zu erschließen.

Gerade bei der Einschätzung der Veränderung der Betriebsparameter durch fortschreitende Reisezeit und damit Verschmutzungsgrad und die Auswirkungen auf die Entstickung bei bisheriger Anlagenkonfiguration kann das Betriebspersonal zumeist präzise Auskunft erteilen.

Anhand gewonnener Daten kann das Regelverhalten von SNCR und Kessel analysiert und bewertet werden. Zeigt sich bei der Feuerungsleistungsregelung eine charakteristische Füh-

rungsgröße, die Einfluss auf die Kesseltemperatur oder die NO_x Bildung hat, kann diese auch zur Optimierung der SNCR-Regelung herangezogen werden.

Durch Ermittlung der Temperaturveränderung über den Rauchgasweg kann der Abstand der Ebenen, hinsichtlich der zukünftigen Eignung zur Entstickung, überprüft werden.

Ist eine SNCR bereits vorhanden, wird außerdem das Design der bestehenden SNCR, im Wesentlichen die Art der Eindüsung, Anzahl Eindüsstellen und Ebenen, analysiert.

5.3 Temperatur-Messung

Ein gutes Bild über die Zustände und insbesondere der Dynamik der Feuerung liefert eine Messung der Temperatur des Rauchgases mit einem mobilen Pyrometer auf Basis der Messung des CO_2 -Bandes (siehe Bild 4). Eine solche Messung ist vor allem dann empfehlenswert, sofern keine schnelle hochauflösende Temperaturmessung installiert ist.



Bild 4: Temperaturmessung mit einem Strahlungsipyrometer Metis MY 47

Unsere Spezialisten nutzen ein bewährtes und eignungsgeprüftes Temperaturmessverfahren der Firma Sensortherm GmbH.

Die Rauchgastemperaturen können sehr akkurat an möglichst mehreren, geeigneten Öffnungen am Kessel gemessen werden. Es lässt sich so häufig ein genaueres Bild von der Feuerung machen, als ausschließlich über die langsamen Deckenthermoelemente. Von Inte-

resse sind hierbei sowohl die Höhe der Temperaturen, als auch ihre Änderungsgeschwindigkeit bei Schwankungen. Die Stabilität der Feuerung lässt sich auch mithilfe einer schnellen Temperaturmessung erfassen.

Bild 5 zeigt einen günstigen Temperaturverlauf beim Rauchgas einer Abfallverwertungsanlage im Teillastbetrieb. Auffällig sind die periodisch auftretenden Temperaturschwankungen. Es zeigte sich, dass diese durch die Bewegung des Stößels und der dabei durchgeführten Rostbewegung bei der Brennstoffaufgabe hervorgerufen werden.

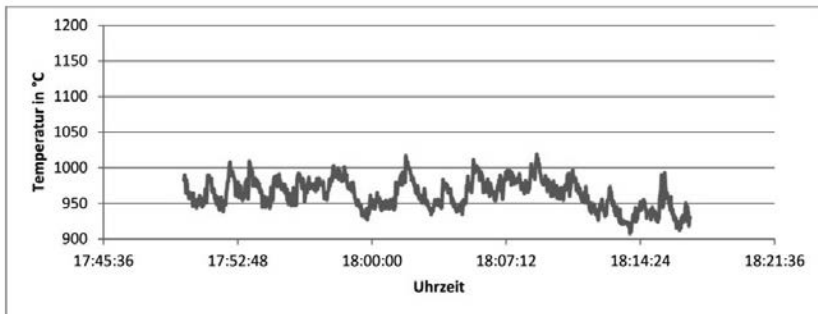


Bild 5: Rauchgastemperaturverlauf einer Abfallverwertungsanlage auf 24,5 m (95% Dampfproduktion)

5.4 Eindüsversuche

Ist der Lösungsweg erkannt, eignet sich ein Versuch, um die Richtigkeit des Ansatzes zu belegen. Besteht die Möglichkeit, einen Test durchzuführen, ist es ratsam diese auch zu nutzen. So zeigte sich in der Vergangenheit durch die Versuchsdurchführung, dass bereits mit geringen Mitteln und Umbaumaßnahmen eine ausreichende Modifikation einer SNCR-Anlage möglich war, um die neuen erforderlichen Grenzwerte einzuhalten. Bild 6 zeigt einen IBC mit Reduktionsmittel carbamin 5722 (harnstoffbasiert) für einen Eindüsversuch.



Bild 6: IBC mit Reduktionsmittel carbamin5722 für den Eindüsversuch

5.5 Ergebnis am Beispiel einer Abfallverwertungsanlage

Beispielhaft ist hier in Bild das Ergebnis des Umbaus einer sogenannten 100/10 ($100 \text{ mg/Nm}^3 \text{ NO}_x$ im Tagesmittel und $10 \text{ mg/Nm}^3 \text{ NH}_3$ im Tagesmittel) Anlage dargestellt, die in Schweden errichtet wurde. Es handelt sich dabei um einen Müllkessel mit einer Dampfproduktion von 40 t/h.

Bei der Anlage handelt es sich um einen Dreizugkessel, der mit Hilfe eines Vorschubrostes Haushaltsmüll und Gewerbemüll verbrennt. Der Ausgangs- NO_x Gehalt beträgt 350 mg/Nm^3 . Mit Hilfe der SNCR sollen $100 \text{ mg/Nm}^3 \text{ NO}_x$ und $10 \text{ mg/Nm}^3 \text{ NH}_3$ eingehalten werden, beides bezogen auf trockenes Abgas bei 11 Vol.% O_2 .

Ursprünglich wurde die SNCR zusammen mit dem Kessel geliefert. Somit lagen zum Auslegungszeitpunkt keine Betriebsdaten vor. Die SNCR bestand aus drei aktiven Eindüsenebenen,

die je nach Last und Temperatur geschaltet werden konnten. Ammoniakwasser wird als Reduktionsmittel eingesetzt.

Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. zeigt die ursprüngliche Lanzenanordnung. Die unterste Ebene ist für Teillast und Betrieb mit gereinigtem Kessel vorgesehen. Die oberste Ebene war als Reserve geplant, falls die Temperatur am Ende der Reisezeit deutlich ansteigen sollte.

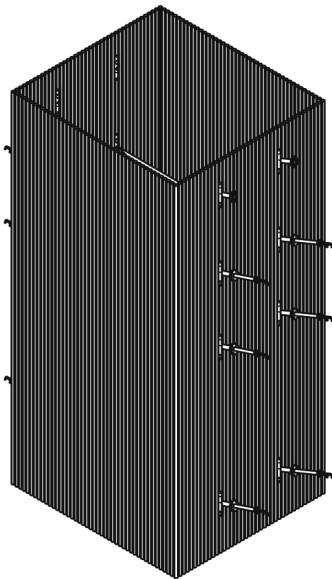


Bild 7: Ursprüngliche Anordnung der SNCR Lanzen

Vor Umbau und Optimierung konnten die o. g. Emissionswerte nicht in jedem Betriebsfall erreicht werden. Durch Analyse nach der oben beschriebenen Methodik konnte festgestellt werden, dass die Abdeckung des Feuerraums ungenügend war und dass eine feinere Abstufung der Ebenen zur Beherrschung der schnellen Temperaturschwankungen erforderlich war. Die Ausrichtung der Eindüsung wurde geändert. Zusätzliche zwei Ebenen wurden zwischen bestehenden Ebenen installiert, da sich zeigte, dass das System aufgrund von stark schwankenden Heizwerten des Mülls und hoher Verschmutzungsneigung in Verbindung mit dem

engen Kesselquerschnitt extrem anfällig auf Abweichungen der Temperatur reagierte und somit eine präzisere Eindüsung zu realisieren war, siehe Abbildung 9.

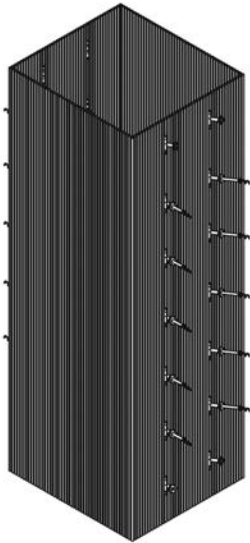


Bild 8: Neue Anordnung der SNCR Lanzen nach Umbau

Mit den in [3 und 5] beschriebenen Mechanismen der virtuellen Zwischenebene sowie insbesondere der gleichzeitigen Eindüsung über zwei Ebenen werden sehr gute Resultate erzielt. Zusammen mit einer verbesserten Regelung der SNCR gelang es, die Entstickung auf Tagesmittelwerte von bis zu 88 mg/Nm³ (11% O₂) NO_x bei nur 3 mg/Nm³ (11% O₂) NH₃ zu verbessern. Bild zeigt den Verlauf von NO_x (11% O₂), NH₃ (4,5% O₂ und 11% O₂), sowie die Dampfproduktion in t/h. Vor dem Umbau auftretende Schwankungen des Entstickungsergebnisses wurden zudem deutlich reduziert.

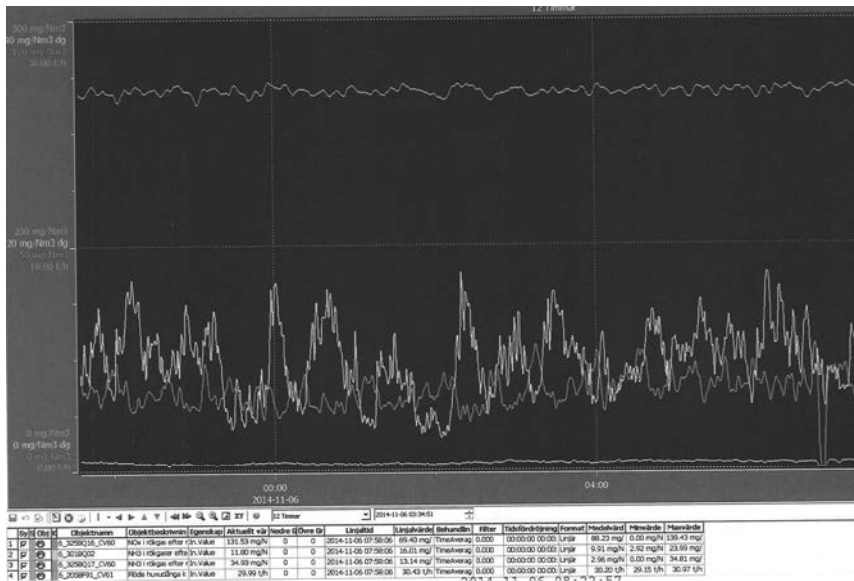


Bild 9: Ergebnis der Entstickung durch eine SNCR nach Untersuchung und der Durchführung von Umbaumaßnahmen

6 Innovative Regelungskonzepte

6.1 Klassische Regelung und Ihre Nachteile

Wie bereits in Kapitel 4.7 erläutert, trägt ein unruhiger Betrieb der Feuerung zur schlechteren Entstickung bei. Verfahrensbedingt benötigt die konventionelle Regelung der SNCR eine gewisse Zeit, um sich auf Änderungen einzustellen. Ist die Zeit, in der sich die Zustände im Rauchgas ändern, kürzer als die Reaktionszeit der SNCR-Regelung, schlägt sich dieses bei wiederholtem Auftreten deutlich in einem schlechteren Entstickungsergebnis nieder.

Für die Erfassung der Rauchgas-Temperatur stellt der Markt leistungsfähige Produkte zur Verfügung, welche eine schnelle Temperaturerfassung über optische oder akustische Messung und Datenweitergabe erlauben. Ihr Einsatz ist seit langem Stand der Technik.

Es steht aber für die Berechnung der einzustellenden Reduktionsmittelmenge nur der NO_x -Reingaswert zur Verfügung. Messgeräte, welche Auskunft über die Rauchgas-

zusammensetzung, speziell hier die NO_x -Rohgaskonzentration vor dem SNCR-Verfahren geben könnten, sind auf dem Markt nicht verfügbar. Daher sieht die konventionelle Regelungsstrategie der SNCR eine Kontrolle des Reduktionsmittels nach dem NO_x -Reingaswert, sprich dem Ergebnis der SNCR, vor.

Nachteilig ist, dass das Messgerät, welches zur Erfassung des NO_x -Reingaswertes dient, häufig am Ende des Rauchgasweges platziert ist, während die Reaktion der SNCR bereits im ersten Zug des Kessels und somit dem Beginn des Rauchgasweges stattfindet. Dadurch ergibt sich eine deutliche zeitliche Differenz zwischen Reaktion und Messung des Ergebnisses.

Auf schwankende NO_x -Rohgaskonzentration kann mitunter so nur schwer reagiert werden. Steht darüber hinaus keine schnelle Temperaturerfassung zur Verfügung ist die Änderung des Ergebnisses der Entstickung nur schwer einer dieser Faktoren zuzuordnen. Vielmehr wird die Regelung der Reduktionsmittelmenge nach dem NO_x -Reingas Mittelwert (häufig Halbstundenmittelwert und/oder Tagesmittelwert) durchgeführt. Bietet das Verfahren aufgrund ungünstiger Bedingungen nicht genug Operationsspielraum, können Ausreißer des NH_3 -Schlupfwertes oder NO_x -Reingaswertes schlecht kompensiert werden.

Wäre es möglich, Kenntnis über die aktuelle NO_x -Entstehung bei der Verbrennung zu erlangen und in ein neues Regelungs- und Berechnungskonzept einzubinden, spielte die zeitliche Differenz zwischen SNCR-Eindüsung und Reingasmessung für die Regelung der Reduktionsmittelmenge nur noch eine untergeordnete Rolle und es könnte eine vorwärts gerichtete Strategie umgesetzt werden. Positiv wären entweder eine höhere erreichbare NO_x -Abscheidung oder ein geringerer NH_3 -Schlupf oder ein geringerer Betriebsmittelverbrauch.

Hier setzt ein neues Verfahren mit dem Name Opti-Link an.

6.2 Einbindung von Opti-Link

Bei Opti-Link handelt es sich um ein in Kooperation von ERC und der TU Dresden neu entwickeltes Modul, welches erstmals aus Online-Bilanzierung gewonnene Erkenntnisse nutzt, um das Entstickungspotential der SNCR voll auszunutzen.

Das dahinter steckende Prinzip eröffnet weitere Potentiale der SNCR Technologie.

Die Analyse von Parametern der gesamten Anlage in Echtzeit wird zur Verbesserung der Entstickung genutzt. Hierbei werden nicht messbare Parameter bilanziert und schnelle Informationen über den Kesselzustand, die Brennstoffzusammensetzung sowie die Schadstoffkonzentrationen im Rauchgas geliefert.

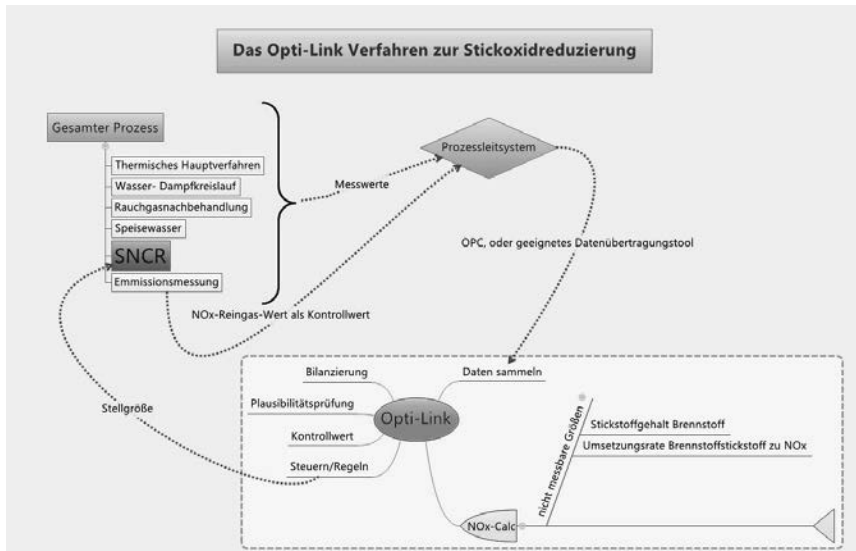


Bild 10: Erweitertes Regelungsverfahren mit Einbindung
NO_x-Rohgaskonzentrationsberechnung

Die Daten des Müllkessels werden aus dem Prozessleitsystem gesammelt und in Echtzeit in einen logischen Kontext gebracht. Bestimmte, nichtmessbare Größen lassen sich durch Bilanzierung online ermitteln [7].

Das Opti-Link Verfahren setzt auf der dort beschriebenen Online-Bilanzierung auf und enthält die spezifische Erweiterung NO_x-Calc, die es gestattet, unzureichend messbare Größen, wie den NO_x-Rohgaswert, zu bilanzieren. Daten werden gesammelt, um die Bilanzierung des gesamten thermischen Prozesses durch Analyse der Teilprozesse durchzuführen. Diese Teilprozesse sind grob beschrieben die Luft- und (soweit möglich) Brennstoffzufuhr, der Verbrennungsprozess, die Dampfseite, Speisewassersystem sowie die Rauchgasnachbehandlung. Es werden Massen- und Energiebilanzen erstellt und ausgewertet. Hierzu wer-

den die relevanten Daten sämtlicher Messgeräte über das Prozessleitsystem per Datenschnittstelle gesammelt.

Mit den eingehenden Daten werden über Bilanzbildung verschiedener Teilräume Werte und Größen, welche nicht direkt messbar sind, approximiert.

Ein wesentliches Element des Verfahrens ist die Ermittlung des momentanen Gesamtbrennstoffstickstoffgehaltes des Abfalls in der Applikation $\text{NO}_x\text{-Calc}$. Dazu wurde ein Berechnungsalgorithmus entwickelt, der zunächst über mehrere Schritte der Optimierungsrechnung die momentane Zusammensetzung des verbrennenden Abfalls ermittelt und daran anschließend den Gesamtbrennstoffstickstoffgehalt abschätzt. Aus Messwerten und bilanzierten Größen wird eine passende Kombination aus Abfallfraktionen berechnet. Basierend auf der Kenntnis der durchschnittlichen, elementaren Zusammensetzung dieser Abfallfraktionen kann so auf den wahrscheinlichen momentanen Gesamtbrennstoffstickstoffgehalt geschlossen werden. Es wird davon ausgegangen, dass das bei thermischer Abfallverwertung emittierte NO_x hauptsächlich aus Brennstoffstickstoff hervorgegangen ist.

Damit ist ein erster Schritt zur Kenntnis der aktuellen NO_x -Produktion bei der Verbrennung getan. Um die anlagenspezifische Umsetzungsrate des Brennstoffstickstoffes zu NO_x zu kennen, sind Untersuchungen zur Anpassung und Parametrierung des Verfahrens notwendig. Durch geeignete Tests lässt sich die Umsetzungsrate empirisch ermitteln, ist diese abhängig von Luftstufung, Temperaturen und Brennstoffzusammensetzung. Bei der empirischen Ermittlung wird die mögliche Produktion von thermischem NO_x , falls beobachtet, berücksichtigt.

Sind diese Schritte abgeschlossen, kann mit dem Verfahren aus den eingehenden Daten der aktuelle NO_x -Rohgaswert bilanziert werden. Mit Kenntnis des aktuellen NO_x -Rohgaswertes ist eine radikal andere Regelungsphilosophie der SNCR möglich. Dabei gewinnt das neue Verfahren einen Geschwindigkeits- und Genauigkeitsvorsprung zur konventionellen Regelung.

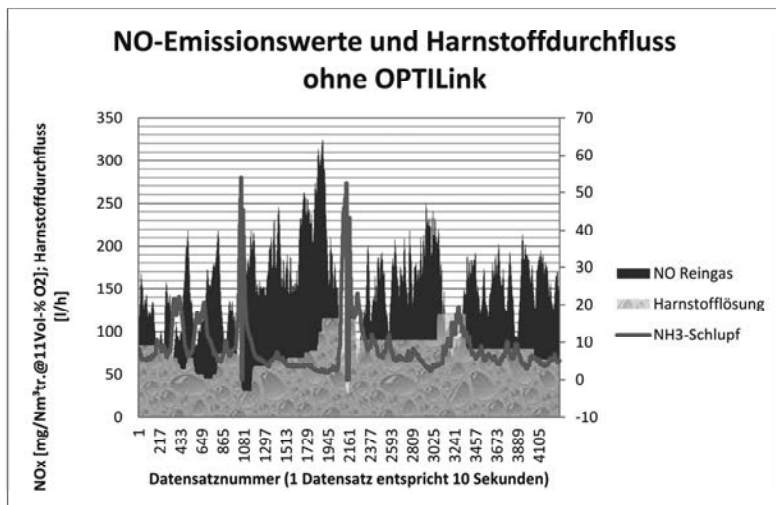


Bild 11: Ergebnis der Enstickung einer thermischen Abfallverwertungsanlage bei unruhiger Lastfahrt mit konventioneller SNCR-Regelung

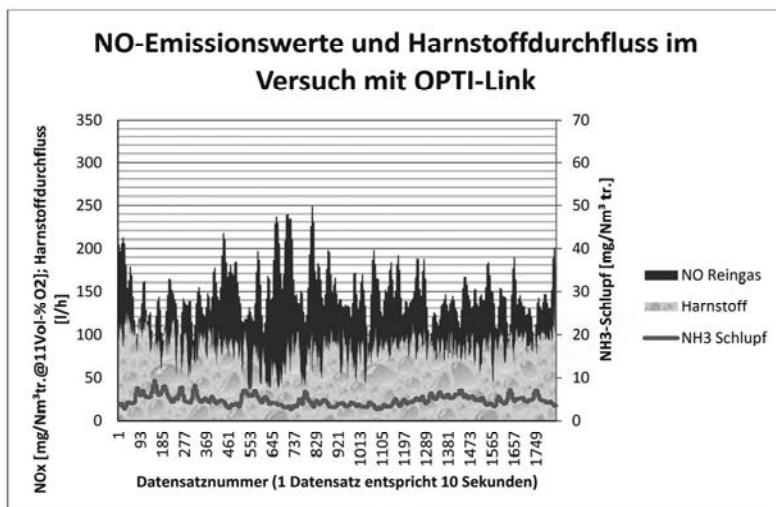


Bild 7: Ergebnis der Enstickung einer thermischen Abfallverwertungsanlage bei unruhiger Lastfahrt mit Regelung unter Berücksichtigung des berechneten NO_x-Rohgaswertes

Der Unterschied zur konventionellen SNCR Regelung ist ein ganzheitlicher Ansatz.

Weitere Vorteile des Verfahrens:

- Als Nebenprodukt können weitere schwer messbare Größen, wie der Heizwert des Abfalls und seine angenäherte Zusammensetzung bestimmt und online wiedergegeben werden.
- Das Verfahren setzt eingehende Messwerte in Bilanzmodelle ein. Sind Messwerte nicht plausibel, da z.B. Werte falsch übergeben werden, fällt dieses beim Einsatz des Verfahrens aufgrund von sich dadurch ergebenden rechnerischen Ungereimtheiten sofort auf.
- Das Verfahren zeigt schnell und deutlich Verbesserungspotentiale bei der Entstickung auf und kann somit ein Bestandteil des Analyseprozesses sein.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund der künftigen neuen, bzw. verschärften Grenzwerte für Ammoniak und NO_x besteht die Notwendigkeit zum Handeln für Betreiber von thermischen Abfallanlagen. Auch wirtschaftliche Gründe können wie dargestellt zur Installation oder zur Ertüchtigung einer SNCR-Anlage mit erhöhter Performance führen. Ein großes Spektrum von Anpassungen steht dabei zur Verfügung, für das ERC Technik systematische Unterstützung bei der Konzept- und Entscheidungsfindung bis hin zur Umsetzung der Maßnahmen bietet.

Mit der Datenanalyse, der Untersuchung der Feuerungsparameter durch Temperaturmessungen können unter Einbeziehung der Kesselgeometrie Lösungsansätze entwickelt und durch Versuche bestätigt bzw. validiert werden. Dabei ist die Lösung häufig aufgrund der Vielfalt der Anwendungen individuell zu konzipieren. Der Aufwand für die Anpassung der SNCR Technik und der SNCR-Steuerung ist damit ebenso individuell und ergibt sich aus den Untersuchungen. Es ist allerdings auch zu beachten, dass es auch einige Bestandsanlagen geben wird, deren heutige Betriebsweise bereits an die Grenzen der SNCR Technik heranreicht. In diesen Fällen kann beispielsweise eine Kombination der SNCR mit einer SCR in Frage kommen. Diese Konzepte sind nicht nur auf die Entstickung von Müllverbrennungsanlagen anwendbar sondern allgemein für jede Feuerungsanlage.

Mit Opti-Link wird der erste Schritt hin zu einem Regelungskonzept gemacht, welches einer umfassenderen Philosophie folgt. Hinsichtlich der Entstickung durch SNCR ist dieses Verfahren gerade bei stark schwankenden Abfallzusammensetzungen und Lastzuständen sehr

vorteilhaft. Die Nutzung eines solchen Systems zur Regelung sekundärer Entstickungsmaßnahmen ist der nächste logische Schritt, auch zur Optimierung der Anlage und Minimierung des Reduktionsmittels.

Literaturverzeichnis

1. Schüttenhelm, Wolfgang und Huber, Karlheinz und Teuber, Zoltan. SNCR Technology for Large Combustion Plants – Operational Experiences with a Commercial Installation in a 225 MWel Coal-Fired Boiler. *VGB PowerTech*. December, 2013.
2. Schüttenhelm, Wolfgang, Teuber, Zoltan und Huber, Karlheinz. „Recent application of the SNCR-technology complying with the European NO_x limit value of 200 mg/m³ on the example of a lignite-fired power station“, PowerGen Europe 2015, Amsterdam, June, 2015
3. Schüttenhelm, Wolfgang und Reynolds, Philip. „SNCR for Low NO_x Emissions - Case Study of a Swedish Waste-to-Energy plant,“ in s Waste managment, Neuruppin, TK Verlag Karl Thomé Kozmiensky, 2015, pp. 221 - 236.
4. Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes. Berlin : BMJV, 02.05.2013.
5. J. Hukriede, P. Reynolds und W. Schüttenhelm, „Einhaltung verschärfter NO_x- und NH₃-Grenzwerte bei bestehenden Anlagen - Vorgehen und Lösungsansätze anhand von Praxisbeispielen,“ in s *Energie aus Abfall, Band 12*, Neuruppin, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky,, 2015.
6. Tappe, Thomas. *Feuerraumdiagnose und SNCR-Optimierung in einem EBS Kraftwerk*. Potsdam : Potsdamer Fachtagung, 2011.
7. Beckmann, Michael, et al. Wirtschaftliche Potentiale des Online-Anlagen-Monitorings. [Buchverf.] Karl Thomé-Kozmiensky und Michael Beckmann. *Energie aus Abfall*. Neuruppin : TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2015.

Primärmaßnahmen zur Minderung von NO_x-Emissionen in der Hochtemperatur-Thermoprosesstechnik

Stand der Technik und zukünftige Entwicklungen

Dr.-Ing. J. Leicher, Dr.-Ing. A. Giese, Dr.-Ing. A. Al-Halbouni,
Dr.-Ing. R. Albus, Prof. Dr.-Ing. K. Görner,
Gas- und Wärme-Institut Essen e. V., Essen

Kurzfassung

In vielen Bereichen der Thermoprosesstechnik, etwa der Glas-, Keramik- oder Metallindustrie, werden prozessbedingt hohe Temperaturen benötigt, etwa zum Einschmelzen von Werkstoffen oder auch zur Wärmebehandlung. Oft wird die erforderliche Prozesswärme durch Verbrennungsprozesse bereitgestellt. Dabei kommt meist Erdgas als Brennstoff zum Einsatz. Bei diesen Anlagen steht neben der Produktqualität und der Effizienz auch die Einhaltung der zulässigen Abgasgrenzwerte im Vordergrund, wobei bei Hochtemperaturprozessen insbesondere die (thermischen) Stickoxid-Emissionen (NO_x) von Bedeutung sind. Anhand von Beispielen aus verschiedenen Branchen der Thermoprosesstechnik sollen technische Entwicklungen aufgezeigt werden, mit denen, trotz stetig steigender Anforderungen an Produktqualität und Anlageneffizienz, immer strengere NO_x-Grenzwerte eingehalten werden können. Das Augenmerk liegt hier im Wesentlichen auf Primärmaßnahmen, d. h. direkten Eingriffen in den Verbrennungsprozess, um auf diese Weise die NO_x-Bildung von vornherein zu reduzieren.

Bei der industriellen Glasherstellung beispielsweise werden Prozesstemperaturen von bis zu 1600 °C benötigt, wobei lokal in den Anlagen noch weitaus höhere Temperaturen herrschen. Diese hohen Temperaturniveaus werden in der Regel durch die Verbrennung von Erdgas mit extrem vorgewärmter Luft (Luftvorwärmtemperaturen von bis zu 1400 °C sind üblich) oder mit reinem Sauerstoff (die sogenannte Oxy-Fuel-Verbrennung) erreicht.

Es haben sich verschiedene verbrennungstechnische Primärmaßnahmen etabliert, um die Bildung von Stickoxiden trotz hoher Temperaturniveaus zu reduzieren. Dabei muss jedoch immer Sorge getragen werden, dass reduzierte NO_x-Emissionen nicht auf Kosten von Wirtschaftlichkeit oder Produktqualität realisiert werden. Lösungsansätze reichen hier z. B. von der optimierten Strömungs- und Verbrennungsführung im Ofenraum über die „flammlöse Oxidation“ bis hin zur Oxy-Fuel-Verbrennung.

Im Rahmen des Beitrags sollen anhand von Beispielen aus der industriellen Praxis und aus Forschungsvorhaben verschiedene gängige Maßnahmen zur NO_x-Minderung vorgestellt und erläutert werden.

Weiterhin werden die Auswirkungen eines sich verändernden Erdgasmarkts (als Beispiele seien hier die Zunahme von Schwankungen in der lokalen Erdgaszusammensetzung oder auch die Einspeisung von Wasserstoff in das Erdgasnetz im Zuge von „power-to-gas“ genannt) auf die NO_x-Emissionen der Hochtemperatur-Thermoprozesstechnik diskutiert. Auch der Einsatz alternativer Energieträger, etwa unbehandeltes Biogas zur Bereitstellung von Prozesswärme, wird angesprochen. Hier können im Brenngas enthaltene Stickstoffverbindungen (NH₃, HCN) die Hauptquelle für NO_x-Emissionen sein, was andere Primärmaßnahmen zur Schadstoffminderung nötig macht.

1. Einleitung

In vielen Bereichen der Thermoprozesstechnik werden hohe Prozesstemperaturen (> 1000 °C) benötigt, als Beispiele seien hier die Metallverarbeitung, aber auch die Glas- und Keramikindustrie, genannt. Die Prozesswärme wird hier häufig durch Verbrennungsvorgänge bereitgestellt, wobei für viele dieser Hochtemperaturprozesse Erdgas der weitaus wichtigste Energieträger [1] ist. NO_x-Emissionen gelten oft als die kritischsten Schadstoffspezies [2].

NO_x-Emissionen bei gasbefeuelten Thermoprozessanlagen sind in der Regel auf die so genannte thermische NO_x-Bildung zurückzuführen und hängen daher unmittelbar mit den hohen Prozesstemperaturen zusammen. Zwar ist es grundsätzlich möglich (und manchmal auch notwendig), die Stickoxide nach dem Verbrennungsprozess aus dem Abgas zu entfernen (etwa durch SCR- oder SNCR-Anlagen), jedoch sind aber Primärmaßnahmen, also Eingriffe in den Verbrennungsprozess, die die Stickoxidbildung von vornherein unterdrücken, wirtschaftlicher und damit attraktiver.

Die Reduktion der NO_x-Bildung ohne Einbußen beim Brenngasverbrauch oder der Produktqualität steht daher im Fokus der Betreiber, aber auch der Hersteller von Thermoprozessanlagen und deren Komponenten; insbesondere der Brennerhersteller. Verschiedene Branchen haben hier erfolgreich teils sehr unterschiedliche, prozess- und branchenspezifische Ansätze entwickelt. **Abbildung 1 links** zeigt am Beispiel der Behälterglasindustrie eine typische Entwicklung. Durch „sauberere“ Brennstoffe (Wechsel von Stadtgas zu Heizöl und später zu Erdgas), verbesserte Feuerfestmaterialien und Prozessoptimierung (z. B. Einschmelzen von Glasscherben) konnte der spezifische Energieverbrauch pro Produkteinheit immer weiter in Richtung des theoretischen Minimums reduziert werden, bei gleichzeitig steigenden Prozesstemperaturen [3].

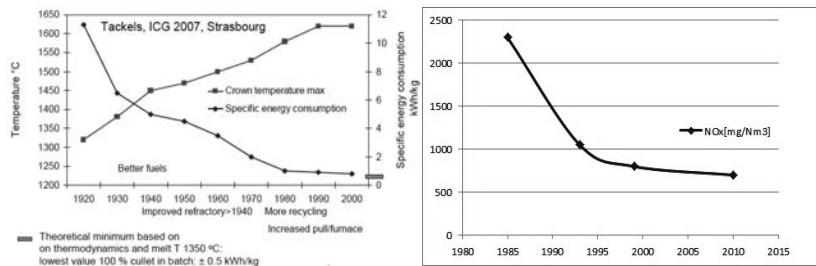


Bild 1: Entwicklung der Prozesstemperaturen und des spezifischen Energieverbrauchs in der Behälterglasindustrie [3] (links) und Entwicklung der mittleren NO_x-Emissionen in der Glasindustrie (nach [4]) in den letzten 25 Jahren (rechts)

Dennoch führten die steigenden Temperaturen nicht zu steigenden NO_x-Emissionen, wie **Abbildung 1 rechts** belegt [4]. Im Gegenteil, durch geeignete technische Maßnahmen konnten NO_x-Emissionen über die Jahre erheblich reduziert werden. Die Abbildungen machen jedoch auch deutlich, dass sowohl die Kurven für den spezifischen Energieverbrauch als für die NO_x-Emissionen in den letzten Jahren abflachen. Man erreicht die Grenze des technisch Möglichen, insbesondere beim Energieverbrauch. Bei den Schadstoffemissionen müssen zunehmend Prioritäten gesetzt werden, etwa bei der Abwägung CO gegen NO_x.

Ähnliche Tendenzen lassen sich auch für andere Branchen der Thermoprozesstechnik ermitteln.

2. Bildungsmechanismen für Stickoxide

Bei technischen Feuerungssystemen, sowohl im Kraftwerksbereich als auch in der Thermoprozesstechnik, kommt den Stickoxiden (NO_x) eine besondere Bedeutung zu, da sie den Treibhauseffekt begünstigen und gleichzeitig dazu beitragen, die Ozonschicht abzubauen [5]. Bei technischen Verbrennungsprozessen wird größtenteils NO [6] gebildet, das dann später in der Atmosphäre zu NO₂ aufoxidiert wird.

Bei der NO-Bildung wird zwischen verschiedenen Bildungsmechanismen unterschieden: thermisches NO wird bei hohen Temperaturen mit dem Stickstoffmolekül N₂ gebildet, bei niedrigeren Temperaturen kann der in der Stickstoff zudem auch über die Prompt-NO-, und N₂O-Bildungspfade zu NO umgesetzt werden. Diese sind für verfahrenstechnische Anwendungen jedoch verhältnismäßig unbedeutend. Eine zweite Stickstoffquelle kann der Brennstoff selbst sein. Enthält der Brennstoff Stickstoff-Verbindungen wie NH₃ (Ammoniak) oder HCN (Blausäure), können diese Spezies bei der Verbrennung einen erheblichen Beitrag zur

NO-Emission leisten (Brennstoff-NO). Dies gilt insbesondere für die Verbrennung von Kohle, Biomasse oder auch Heizöl. Bei Braunkohle zum Beispiel kann Brennstoff-NO bis zu 90 % der NO-Emissionen ausmachen [9]. Die Reaktionspfade bei der Brennstoff-NO-Bildung sind zudem komplex und noch nicht vollständig verstanden [5].

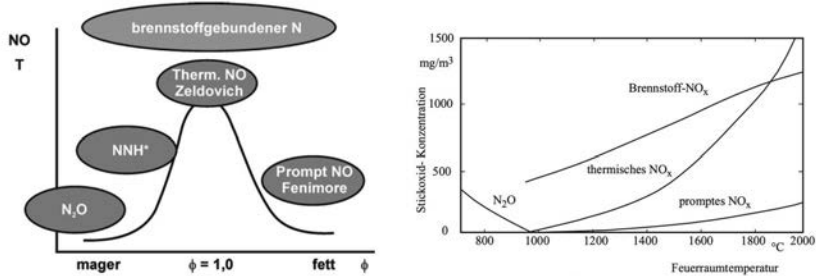


Bild 2: Überblick über die verschiedenen NO-Bildungsmechanismen nach [7] und [8]

In Erdgasen hingegen ist in der Regel kein brennstoffgebundener Stickstoff zu finden [10], weswegen bei erdgasbefeuerten Prozessen im Wesentlichen thermisches NO für die NO_x-Emissionen verantwortlich ist. N₂ im Brennstoff (etwa bei Erdgas L) gilt in dieser Hinsicht nicht als Brennstoff-Stickstoff, da der N₂-Anteil sich völlig analog zum in der Verbrennungsluft enthaltenen molekularen Stickstoff verhält. **Abbildung 2** gibt einen Überblick über die Bedeutung der verschiedenen Bildungspfade in Abhängigkeit von Prozesstemperaturen und Luftzahl λ (bzw. Äquivalenzverhältnis $\Phi = 1/\lambda$) [7], [8].

Charakteristisch für die thermische NO-Bildung ist, dass sie, verglichen mit anderen Reaktionen im Verbrennungsprozess, sehr langsam abläuft [5] und erst bei Feuerraumtemperaturen von mehr als 1200 °C eine wesentliche Rolle spielt. Dann steigt die NO-Bildung aber exponentiell mit der Temperatur an.

Prinzipiell lässt sich thermische NO-Bildung durch vier Größen beeinflussen:

- das lokale Temperaturniveau
- das lokale Sauerstoff-Angebot (bzw. Stickstoffangebot bei einer Oxy-Fuel-Verbrennung)
- die Verweilzeit im heißen Bereich
- den Druck (spielt bei atmosphärisch betriebenen Anlagen keine Rolle, aber z. B. bei Gasturbinen)

Dies sind entsprechend auch die Ansatzpunkte für Primärmaßnahmen zur NO_x-Minderung. Es muss vermieden werden, dass hohe Temperaturen, ein lokales Angebot von Sauerstoff

(bzw. Stickstoff bei Oxy-Fuel-Feuerungen [11]) und lange Verweilzeiten gleichzeitig vorliegen.

Die starke Temperaturabhängigkeit der thermischen NO-Bildung ist hier besonders problematisch. Da Thermoprozessanlagen aus Gründen der Wirtschaftlichkeit in der Regel mit nur geringem Luftüberschuss ($\lambda \approx 1,05 - 1,2$) betrieben werden und die Verbrennungsluftvorwärmung mittels Rekuperatoren oder Regeneratoren eine der effektivsten Maßnahmen zur Effizienzsteigerung eines Feuerungsprozesses darstellt [2], ergibt sich hier potentiell ein Interessenskonflikt zwischen dem Brennstoffverbrauch (und damit den CO₂-Emissionen) auf der einen Seite und den NO_x-Emissionen andererseits. Die technische Herausforderung besteht darin, gleichzeitig sowohl die Anforderungen hinsichtlich Effizienz als auch hinsichtlich niedriger NO_x-Emissionen erfüllen zu können.

3. Primärmaßnahmen zur NO_x-Minderung

Theoretische Betrachtungen belegen, dass das lokale Temperaturniveau den weitaus stärksten Einfluss auf die thermische NO-Bildung hat. Entsprechend sind Maßnahmen, die lokale Temperaturspitzen reduzieren, besonders effektiv.

Ein typisches Beispiel, wie dieser Zusammenhang in der Thermoprozesstechnik genutzt werden kann, ist die sogenannte „Flammlose Oxidation“ (FLOX®) [12], [13], manchmal auch als „MILD combustion“ [14] bezeichnet. Bei diesem Verbrennungskonzept, das eine extreme Form der Abgasrezirkulation darstellt, werden Brenngas und Luft mit hohem Impuls in den Brennraum eingebracht, so dass die Gasstrahlen große Mengen von heißem, aber chemisch inertem Abgas mitreißen. Auf diese Weise wird die Reaktionszone, in der der eigentliche Verbrennungsprozess stattfindet, stark verdünnt, wodurch lokale Temperaturspitzen vermieden und das in der Reaktionszone vorhandene Sauerstoffangebot reduziert wird. Dies hat zur Folge, dass sich anstelle einer „klassischen“ Flamme mit einer dünnen Reaktionsfront eine volumetrische, mit dem bloßen Auge quasi unsichtbare Reaktionszone etabliert, die sich u. a. durch ein sehr homogenes Temperaturfeld und niedrige NO_x-Emissionen auszeichnet.

Abbildung 3 verdeutlicht das Prinzip der Flammlosen Oxidation im Vergleich zur konventionellen nicht-vorgemischten Verbrennung.

In der Stahlindustrie können FLOX®-Brenner heute für viele Anwendungen als Stand der Technik angesehen werden, sowohl für die direkte als auch die indirekte Beheizung von Anlagen. Aber auch für andere Industriebranchen kann die FLOX®-Technologie von Interesse sein. So untersuchte das Gas- und Wärme-Institut Essen e. V. (GWI) im Rahmen des BMWi-Projektes GlasFLOX [15] die Eignung dieses Verbrennungskonzepts in rekuperativen Glaschmelzwannen (so genannte Unit Melter). Unter gleichen Randbedingungen (Brennerleis-

tung 500 kW, 500 °C Luft-vorwärmtemperatur, 1 % Rest-Sauerstoff im Abgas) konnte bei Tests eines speziell für die Anforderungen der Glasindustrie entwickelten FLOX®-Brenners an einem semi-industriellen Brennerprüfstand des GWI eine mehr als 50 %-ige Reduktion der NO_x-Emissionen im Vergleich zu einem konventionellen Brenner erreicht werden. Der Preis war ein etwas höherer Druckverlust des Brenners aufgrund der erforderlichen hohen Strömungsgeschwindigkeiten. Nach der Umrüstung einer bestehenden Produktionsanlage auf FLOX®-Brenner konnten diese Erfahrung auch in der industriellen Praxis bestätigt werden. Betriebserfahrungen aus mehr als sieben Jahren belegen eine Reduktion der NO_x-Emissionen um etwa die Hälfte vom ursprünglichen NO_x-Niveau der Anlage, ohne Einbußen bei Glasqualität oder Brenngasverbrauch [16].

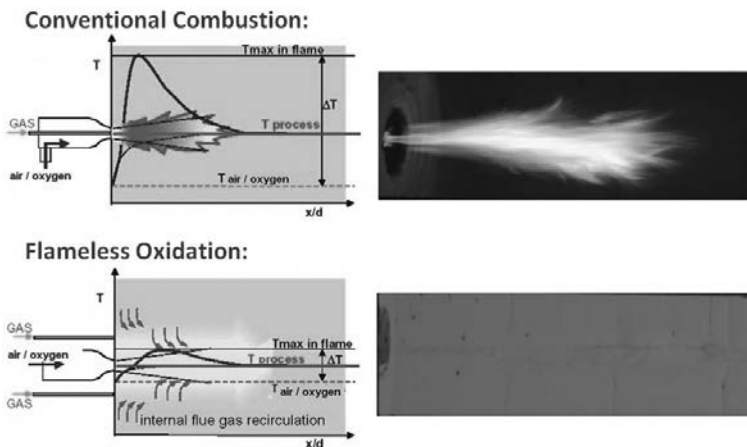


Bild 3: Prinzip der Flammlosen Oxidation im Vergleich zur konventionellen Verbrennung [17]

In manchen Thermoprozessanlagen können Hochimpulsbrenner prozessbedingt nicht eingesetzt werden, etwa weil große Regeneratoren notwendig sind, um hohe Luftvorwärmtemperaturen zu erreichen. Hohe Strömungsgeschwindigkeiten für die Verbrennungsluft wären hier mit extremen Druckverlusten verbunden. Ein klassisches Beispiel sind regenerative Glas-schmelzwannen, bei denen mit Luftvorwärmtemperaturen bis zu 1400 °C gearbeitet wird.

Abbildung 4 rechts zeigt eine Darstellung einer solchen Anlage (U-Flammenwanne).

Bei solchen Anlagen stellt die Reduktion der thermischen NO-Bildung im großen und extrem heißen Brennraum (für das Schmelzen von Glas werden Ofenraumtemperaturen von bis zu 1600 °C benötigt) eine erhebliche Herausforderung dar. Dennoch konnte die Glasindustrie über die letzten Jahrzehnte hinweg ihre NO_x-Emissionen drastisch reduzieren (vgl. **Abbil-**

dung 2, rechts). Neben dem Wechsel von öl- zu gasbefeuchten Schmelzaggagaten und dem damit verbundenen Wegfall von Brennstoff-NO waren es vor allem Fortschritte im Bereich der Brenntechnik in der Glasindustrie, die diese Entwicklung ermöglichten. Trotz extrem hoher Prozesstemperaturen können Glasschmelzaggagaten in der Regel auch heute die NO_x -Grenzwerte in Europa (deutsche Grenzwerte nach TA Luft 2002 [18]: Neuanlagen 500 mg/m^3 und Altanlagen 800 mg/m^3 jeweils bez. auf 8 Vol.-% $\text{O}_{2,\text{tr}}$) ohne Sekundärmaßnahmen einhalten [3].

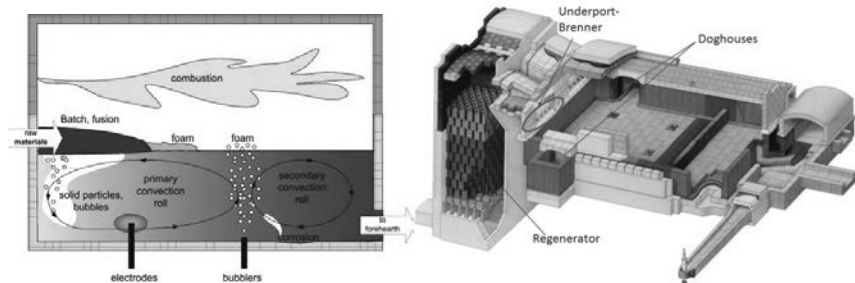


Bild 4: Prinzip des Glasschmelzens und Darstellung einer regenerativ befeuerten U-Flammen-Glasschmelzwanne [19]

Typisch für Glasschmelzaggagaten sind lange „wabernde“ Flammen mit niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten, die einen großen Anteil der Glasbadoberfläche bedecken. Dies hat zum einen den prozesstechnischen Vorteil, dass ein guter Wärmeeintrag in die Schmelze erreicht wird. Gleichzeitig wird durch diese Strömungsführung (die durch zahlreiche unterschiedliche Konfigurationen von Gaslanzen und Luftports realisiert wird [3]) aber auch eine bewusst schlechte Durchmischung von Brennstoff und Oxidator erzwungen. In Kombination mit einem sehr geringen Luftüberschuss ($\lambda \approx 1,02 - 1,05$) führt dies dazu, dass die Verbrennung lokal verhältnismäßig langsam abläuft und der Großteil des lokalen O_2 -Angebots so nur wenig Zeit hat, um mit dem Luft-Stickstoff zu NO zu oxidieren.

Eine weitere, häufig verwendete Möglichkeit, die thermische NO -Bildung zu reduzieren, ist die Stufung von Brenngas und/oder Oxidator. Dies kann entweder im Brenner selbst geschehen (s. **Abbildung 5**) oder auch im Brennraum, ähnlich wie bei Kraftwerkskesseln. Das Ziel bei der Luftstufung ist, die Reaktionszone räumlich in mindestens zwei Zonen zu trennen, eine unterstöchiometrische Primärzone und eine überstöchiometrische Sekundärzone. In der Primärzone herrscht ein Sauerstoffmangel, so dass der Großteil des lokal vorhandenen O_2 durch die energiereichen Hauptverbrennungsreaktionen verbraucht wird und somit der langsameren NO -Bildung nicht zur Verfügung steht. Ein weiterer Vorteil ist, dass, je nach

Betriebsweise, in der Primärzone eine rußende, leuchtstarke Flamme mit hervorragenden Wärmeübertragungs-eigenschaften entsteht, was für viele Prozesse von Vorteil ist. Da die maximalen Flammentemperaturen sich zudem ungefähr bei der stöchiometrischen Verbrennung ($\lambda = 1$) einstellen, liegt in der unterstöchiometrischen Primärzone auch ein niedrigeres Temperaturniveau vor. In der Sekundärzone findet dann der die Umsetzung des restlichen Brennstoffs statt, wobei der in der Primärzone gebildete Ruß hier wieder zersetzt wird. Idealerweise liegt die Sekundärzone in einem Bereich, in dem die Flamme bereits genug Wärme abgegeben hat, die Temperaturen aber nach wie vor hoch genug sind, um einen vollständigen Ausbrand zu gewährleisten [2].

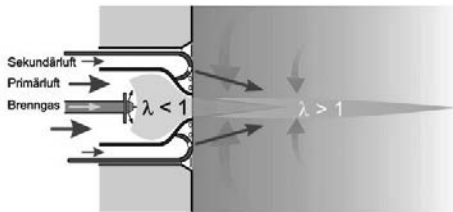


Bild 5: Prinzip der Luftstufung in einem Industriebrenner [2]

Das Prinzip der gestuften Verbrennung lässt sich auch im Brennraum einer Industrieofenanlage realisieren, wie im Rahmen der deutschen SPEKTRAL-Projekte [20], [21] oder auch des EU-geförderten CRAFT-EM-Projekts [22], [23] gezeigt werden konnte. Bei beiden Projekten wurde ein Teil des Brenngases in einer sekundären Eindüsung im Ofenraum eingebracht (eine so genannte Brennstoffstufung), so dass sowohl in der Primär- als auch der Sekundärzone eine verhältnismäßig hohe lokale Luftzahl herrschte. Global gesehen, war die Verbrennung jedoch nur knapp überstöchiometrisch.

Hierdurch konnten für regenerativ befeuerte Glasschmelzaggregate erhebliche NO_x -Minderungen ohne Einbußen bei Produktqualität oder Brenngasverbrauch sowohl im Prüfstand als auch bei Industrieanlagen demonstriert werden. Allerdings wurde auch deutlich, wie wichtig hier eine optimale Positionierung der Sekundärzone ist. Ist die Sekundärgaseindüsung unglücklich positioniert, können die NO_x -Emissionen durchaus höher ausfallen als bei einer Anlage ohne Stufung (vgl. **Abbildung 6 links**). Computersimulationen (CFD) des Feuerungsraums sind hier ein wertvolles Werkzeug, um eine optimale Position der Eindüsung zu ermitteln [20], [23], zumal auch Aspekte wie Produktqualität und Brenngasverbrauch nicht außer Acht gelassen werden dürfen.

Einen völlig anderen Weg, um NO_x -Emissionen drastisch zu reduzieren, stellt die sogenann-

te Oxy-Fuel-Verbrennung, also die Verbrennung mit reinem Sauerstoff anstelle von Luft, dar [24], [25], [26], die mittlerweile in vielen Hochtemperaturprozessen der Glas-, Stahl- und NE-Industrie zum Einsatz kommt. Oft wird sie dabei nicht nur als Primärmaßnahme zur NO_x -Minderung, sondern vor allem zur Produktionssteigerung in Anlagen eingesetzt, da sowohl der feuerungstechnische Wirkungsgrad als auch die Wärmeübertragung bei Oxy-Fuel-Flammen höher sind als bei der Verbrennung mit regenerativer Luftvorwärmung [27]. Hinzu kommen allerdings zusätzliche Betriebskosten für die Bereitstellung des Sauerstoffs.

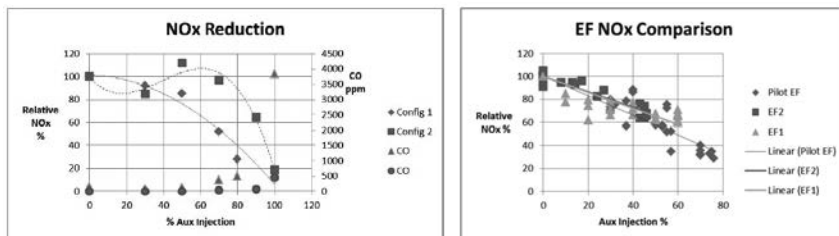


Bild 6: NO_x -Minderung durch Sekundärgaseindüsung (links: Prüfstandsmessungen für verschiedene Konfigurationen; rechts: Messungen an Industrieanlagen und am Prüfstand) [23]

Im idealen Prozess könnte eine Oxy-Fuel-Verbrennung komplett NO -frei ablaufen, da schlichtweg kein N_2 vorhanden ist, das zu NO reagieren könnte. In der Realität sind hingegen sowohl im Sauerstoff als auch im Erdgas geringe Mengen N_2 enthalten, außerdem ist bei den meisten Thermoprozessanlagen mit Falschlufteinträgen zu rechnen.

Wie wichtig es aufgrund der extrem hohen lokalen Flammentemperaturen bei der Oxy-Fuel-Verbrennung ist, gerade bei solchen Anlagen auf den Stickstoffeintrag zu achten, zeigen reaktionskinetische Simulationen eines Edelmetall-Konverters [11]. Bei der untersuchten Anlage konnte nur Sauerstoff mit einer Reinheit von 95 Vol.-% bereitgestellt werden, d. h. es waren etwa 5 Vol.-% N_2 im Oxidator enthalten. Die Simulationen zeigen deutlich, wie stark das N_2 -Angebot die NO -Emissionen kontrolliert. Selbst geringfügige Änderungen der N_2 -Konzentration haben erhebliche Auswirkungen auf die NO -Bildung. Diese Erkenntnisse konnten durch Prüfstandsmessungen am GWI bestätigt werden [11].

Oft können klassische Primärmaßnahmen zur NO_x -Minderung auch in Kombination mit der Oxy-Fuel-Verbrennung erfolgreich eingesetzt werden, etwa der Einsatz von Hochimpulsbrennern [11], die flammlose Oxidation [25], [28] oder auch Stufung [29], um extrem niedrige NO -Emissionen trotz hoher Prozesstemperaturen und Anwesenheit von N_2 zu realisieren.

Grundsätzlich darf bei Überlegungen zur Minimierung der NO-Emissionen durch Primärmaßnahmen nicht außer Acht gelassen werden, dass Brenngas und/oder Oxidator nicht zwingend die einzigen Stickstoffquellen im System sein müssen. In vielen Prozessen können prozessbedingt N_2 oder stickstoffhaltige Verbindungen z. B. aus der Schmelze oder aus Additiven freigesetzt werden, welche dann zu NO_x oxidiert werden. Im Glasbereich beispielsweise werden beim Läutern der Schmelze oft Nitrate verwendet, um die Blasenbildung zu reduzieren [3].

4. Neue Brenngase: Gasbeschaffenheitsschwankungen, H_2 /Erdgas-Gemische, Biogas

Im Rahmen wirtschaftlicher und politischer Veränderungen ändern sich auch die Betriebsbedingungen von Thermoprozessanlagen. So haben die Liberalisierung und Harmonisierung des europäischen Gasmarkts zum Beispiel dazu geführt, dass die lokale Erdgaszusammensetzung (und damit Verbrennungseigenschaften wie Luftbedarf, Wobbe-Index oder Heizwert) an einem Standort häufig weitaus größeren Schwankungen unterworfen ist, als man es bis vor ein paar Jahren noch gewohnt war [30]. Dies hat Auswirkungen auf die Prozessführung, kann sich aber durchaus auch in den NO_x -Emissionen niederschlagen [31], zumal viele Anlagen im Bestand kaum für schwankende Brenngasqualitäten ausgelegt sind und meist nur in einem sehr engen Betriebsbereich energetisch und emissionstechnisch optimal arbeiten.

Auch die mögliche Einspeisung von Wasserstoff in das Erdgasnetz im Rahmen von „power-to-gas“-Szenarien [33] kann sich auf die NO_x -Emissionen auswirken, da die Beimischung von Wasserstoff zu höheren Flammentemperaturen und damit zur verstärkten thermischen NO_x -Bildung führt. **Abbildung 7** zeigt die experimentell ermittelten NO_x -Emissionen für einen typischen Industriebrenner [32], wenn dem Erdgas bei konstanter Brennerleistung Wasserstoff beigemischt wird. Aufgrund der höheren Flammentemperaturen kommt es zu verstärkter NO-Bildung. Zwar empfiehlt das deutsche Regelwerk zur Gasbeschaffenheit (DVGW G 260 [34]) momentan maximale H_2 -Gehalte von weniger als 10 Vol.-%, aber auch dies kann u. U. problematisch sein wenn eine Anlage schon am Limit der vorgeschriebenen Grenzwerte betrieben wird.

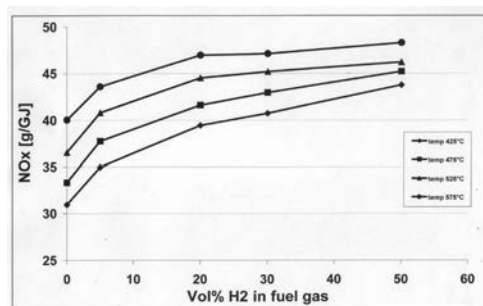


Bild 7: Auswirkungen der H₂-Beimischung zu Erdgas bei konstanter Brennerleistung [32]

Für Thermoprozessanlagen kann der Einsatz von entschwefeltem (Roh-)Biogas eine interessante Alternative zur Bereitstellung von Prozesswärme bei gleichzeitig vermindertem CO₂-Ausstoß sein [35]. Aber auch hierbei ist zu berücksichtigen, dass im Biogas evtl. Stickstoff-Verbindungen wie NH₃ oder HCN enthalten sein können.

Ist dies der Fall, können die Auswirkungen auf die NO_x-Emissionen erheblich sein, wie das GWI anhand von Prüfstandmessungen mit künstlich erzeugten Biogasen zeigen konnte, denen kleine Mengen NH₃ zugemischt worden war (vgl. **Abbildung 8**) [36].

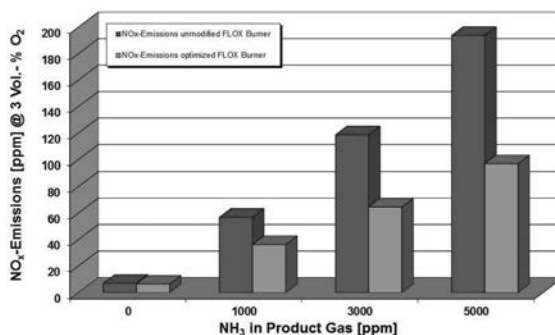


Bild 8: Auswirkungen von Brennstoff-Stickstoff bei der Verbrennung von Biogas in einem FLOX®-Brenner [36]

Der Vergleich der Verbrennung von Biogas mit und ohne NH₃-Zugabe in einem FLOX®-Brenner macht deutlich, dass bei Anwesenheit von Brennstoff-Stickstoff die thermische NO-Bildung im Vergleich zum Brennstoff-NO von untergeordneter Bedeutung sein kann. Zwar kann auch die Brennstoff-NO-Bildung durch geeignete feuerungstechnische Maßnahmen

begrenzt werden (Stufung ist hier häufig ein probates Mittel) [36], aber bisher wird bei der Gasverbrennung die Brennstoff-NO-Bildung oft ignoriert.

5. Zusammenfassung

Industrielle Thermoprozessanlagen werden immer im Spannungsfeld von Produktqualität, Wirtschaftlichkeit und Einhaltung von Schadstoffgrenzwerten betrieben, wobei bei Hochtemperaturprozessen die Stickoxide eine besondere Rolle spielen. Gerade stetig strenger werdende gesetzliche Grenzwerte haben hier zu erheblichen Fortschritten in der Verbrennungstechnik geführt. Einige Beispiele für NO_x-mindernde Primärmaßnahmen in der Hochtemperatur-Thermoprozesstechnik wurden im Beitrag kurz angerissen. Dabei wird auch deutlich, dass Schadstoffminderungsmaßnahmen immer auf den jeweiligen Prozess zugeschnitten sein müssen. Eine „Standard“-Lösung gibt es nicht.

Literatur

- [1] Ziesing, H.-J., Rohde, C., Kleeberger, H., Tzscheuschler, P., Geiger, B., Frondel, M., Ritter, N., „Anwendungsbilanzen für die Endenergiesektoren in Deutschland in den Jahren 2011 und 2012 mit Zeitreihen von 2008 bis 2012“, AG Energiebilanzen e.V., Berlin, 2013.
- [2] Wünning, J. G., Milani, A., *Handbuch der Brennertechnik für Industrieöfen - Grundlagen, Brennertechniken, Anwendungen*, 2. Auflage, Vulkan-Verlag, Essen, 2011.
- [3] Pont, R.S., „History and Evolution of Clean Efficient Firing Techniques for Glass Melting Furnaces“, 10th International Conference on Industrial Furnaces and Boilers (INFUB10), Porto, Portugal, 2015.
- [4] Sims, R., „Ökologische Aspekte bei der Gemengevorwärmung“, Fachausschusssitzung VI, Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie, Würzburg, 2010.
- [5] Warnatz, J., Maas, U., Dibble, R. W., *Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 2001.
- [6] Görner, K., *Technische Verbrennungssysteme*, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [7] Joos, F., *Technische Verbrennung: Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen*, Springer-Verlag, Berlin, 2006.
- [8] „Skript Feuerungstechnik“, Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung, RWTH Aachen.
- [9] Giese, A., „Technische Verbrennung“, Fachhochschule Düsseldorf, 2012.
- [10] Gas- und Wärme-Institut Essen e. V. (Hrsg.), *gwi-Arbeitsblätter*, Vulkan-Verlag Essen, 2012.

- [11] MacLean, S., Leicher, J., Giese, A., Irlenbusch, J., "NO_x-arme Nutzung von Oxy-Fuel-Verbrennung mit stark N₂-haltigem Sauerstoff in der NE-Metallurgie", *Gaswärme International*, Heft 04, S. 85–92, 2012.
- [12] Wünning, J. G., "Flammlose Oxidation von Brennstoff", Dissertation, RWTH Aachen, 1996.
- [13] Wünning, J. G., "Flameless Oxidation", 6th High Air Temperature Combustion and Gasification Symposium, Essen, 2005.
- [14] Milani, A., "'Mild combustion' techniques applied to regenerative firing in industrial furnaces", Italian Flame Days, Rom, Italien, 1999.
- [15] "Energieeinsparung und Schadstoffminderung and Glasschmelzwannen mit rekuperativer Luftvorwärmung durch Einsatz der Flammenlosen Oxidation (GlasFLOX)", Abschlussbericht zum BMWi-Verbundprojekt 0327341, Gaswärme-Institut e. V. Essen, Essen, 2007.
- [16] Leicher, J., Giese, A., "Flameless Oxidation as a Means to Reduce NO_x Emissions in Glass Melting Furnaces", HITHERM, Prag, Tschechische Republik, 2014.
- [17] Wünning, J. G., "FLOX - Flameless Oxidation", Thermprocess Symposium, Düsseldorf, 2003.
- [18] "Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft)", Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2002.
- [19] Ross, C. P., Tinch, G. L., Rasmussen, M., "Glass Melting Technology: A Technical and Economic Assessment", Glass Manufacturing Industry Council / U.S. Department of Energy- Industrial Technologies Program, USA, #DE-FC36-021D14315, 2004.
- [20] Fleischmann, B., Giese, A., "Verbesserung des Wärmeeintrags in die Glasschmelze durch Optimierung der Verbrennungsparameter bei unterschiedlichen Befeuerungsarten", Abschlussbericht zum AiF-Forschungsprojekt Nr. 15025 N, 2009.
- [21] Giese, A., Fleischmann, B., "Energieeinsparung durch Verbesserung des direkten Wärmeeintrages an regenerativ befeuerten Glasschmelzwannen", *Gaswärme International*, Bd. 58, Heft 5, S. 326–330, 2009.
- [22] Alliat, U., Tan, C.K., Fricker, N., "A New Laboratory Furnace Coupled with Modelling Tools for Combustion Innovation in End-Fired Furnaces", 10th International Conference on Industrial Furnaces and Boilers (INFUB10), Porto, Portugal, 2015.
- [23] Fricker, N., Tan, C.K., Thai, S.-M., Pont, R., Alliat, I., Ferlin, T., "NO_x Reduction for Regenerative Glass Melters", 18th IFRF Members' Conference, Freising, 2015.

- [24] Pfeifer, H., Högner, W., Fredriksson, P., von Schéele, J., Paul, R., "Energieeffizienz und Minderung des CO₂-Ausstoßes durch Sauerstoffverbrennung," *stahl und eisen*, Bd. 129, Heft 8, S. 51–62, 2009.
- [25] Niemi, T., "Increased Efficiency in Heating: State-of-the-Art Oxyfuel Combustion," in *Proceedings of the Finnish Flame Days*, 2009.
- [26] Baukal, C.E., Jr., (Hrsg.), *Oxygen-Enhanced Combustion*. CRC Press, 1998.
- [27] Kremer, H., "The Effect of Oxygen Enrichment on Radiative Heat Transfer, Fuel Efficiency and NO_x Emissions", TOTeM17: "The Use of Oxygen for Industrial Combustion," Cernay la Ville, Frankreich, 2000.
- [28] von Schéele, J., Gartz, M., Paul, R., Lantz, M. T., Riegert, J. P., Söderlund, S., "Flameless oxyfuel combustion for increased production and reduced CO₂ and NO_x emissions", *stahl und eisen*, Bd. 128, Heft 7, S. 35–40, 2008.
- [29] Leroux, B., Tsiava, R., "L'Oxycombustion dans l'industrie - Retours d'expérience et futurs enjeux", Journée GFC - IFRF "Les enjeux de la combustion enrichie à l'oxygène," Paris, Frankreich, 2010.
- [30] Nitschke-Kowsky, P., Schenk, J., Schley, P., Altfeld, K., "Gasbeschaffenheiten in Deutschland: Was zum Wobbe-Index gesagt werden muss", *gwf-Gas/Erdgas*, Heft 06, S. 440–445, 2012.
- [31] Leicher, J., Giese, A., Görner, K., Wersch, M., Franke, S., Krause, H., Dörr, H., "Impact of Changing Natural Gas Qualities on Industrial Combustion Processes", International Gas Union Research Conference (IGRC), Kopenhagen, Dänemark, 2014.
- [32] Slim, B.K., Darneveil, H., van Dijk, G.H.J., Last, D., Pieters, G.T., Rotink, M.H., Overdiep, J.J., Levinsky, H.B., "Should we add hydrogen to the natural gas grid to reduce CO₂ emissions (Consequences for gas utilization equipment)", 23rd World Gas Conference, Amsterdam, Niederlande, 2006.
- [33] Görner, K., "Options for flexible residual load generation - Could power-to-gas be a solution?", *VGB PowerTech*, Heft 5, S. 31–38, 2015.
- [34] "Technische Regel - Arbeitsblatt DVGW G260 (A), 'Gasbeschaffenheit,'" Bonn, 2013.
- [35] Fiehl, M., Leicher, J., Giese, A., Görner, K., Fleischmann, B., Wuthnow, H., "Einsatz von Roh-Biogas in Feuerungsprozessen in der Glasindustrie", 27. Deutscher Flammentag, Clausthal, 2015.
- [36] MacLean, S., Leicher, J., Tali, E., Giese, A., "Biogas Utilization in Small Decentralized CHP Applications", IFRF 17th Members' Conference, Maffliers, Frankreich, 2012.

Effizienzsteigerung und Reduzierung von NO_x Emissionen von Prozessöfen in Erdöl-Raffinerien

Efficiency increase and NO_x reduction in fired heaters of oil refineries

Dipl.-Ing. **Markus Webel**,

EE Emission Engineering GmbH, Ludwigshafen am Rhein

Kurzfassung

Energieeffizienzsteigerungen bei existierenden Prozessöfen ohne Umbauten auf der Rauchgasseite gehen praktisch immer mit einer Optimierung des Gesamtluftüberschusses einer Feuerung einher. Dieser wird in der Regel durch eine oder durch eine kleine Anzahl von Sauerstoffanalysatoren im Rauchgas gemessen. In Raffinerien sind diese Messungen allerdings fast immer als Punktmessung ausgeführt. Das kann dazu führen, dass der tatsächliche durchschnittliche Sauerstoffgehalt im Rauchgas nicht dem Gemessenen entspricht und Einsparpotentiale daher nicht oder nur z.T. erzielt werden können.

Einschlägige Industrienormen für Thermoprozessanlagen, wie z.B. [1], die für die meisten Raffinerie-Prozessöfen in Europa Anwendung finden, fordern schon aufgrund von Sicherheitsaspekten definierte Brennstoff-/Luftverhältnisse an jedem einzelnen Brenner. Die Norm gibt jedoch keine praktischen Hinweise, wie das an einem Mehrbrennersystem ohne individuelle Luftmengenmessungen an jedem Brenner erzielt werden kann.

EE Emission Engineering GmbH schlägt daher die Benutzung eines zum Patent [2] angemeldeten Messverfahrens vor, das es erlaubt, bei normalerweise einhaltbaren Voraussetzungen, das Brennstoff-/Luftverhältnis definiert an jedem Brenner einzustellen. So kann es gelingen den Gesamtüberschuss in der Feuerung zu verringern, was zu einer Effizienzsteigerung führt ohne dass Unverbrannte (z.B. CO) auftreten. Je nach Brennerkonstruktion ist es mit Verfahren auch möglich NO_x Emissionen zu senken, vor allem dann wenn schweres Heizöl zum Einsatz kommt.

1. Einleitung

An Brennerprüfständen können Einzelbrenner unter klar definierten Bedingungen reproduzierbar getestet werden. An realen Öfen bzw. Mehrfachbrennersystemen, wie sie z.B. in Öfen von Erdölraffinerien zu finden sind, ist dies in der Regel nicht oder wenn nur z.T. möglich. Ein Grund ist, dass solche System bzw. Öfen in der Regel nicht über die entsprechenden Messsysteme verfügen, die es erlauben würden, alle Brenner in identischer Weise zu betreiben und das entsprechend messtechnisch zu erfassen. Ein wichtiger Betriebsparameter beim Betrieb von Brennern ist der Luftüberschuss. Dieser wird mit Hilfe des Sauerstoffüberschusses, der durch einen O₂ Analysator gemessen wird, im Rauchgas ermittelt. Im Vergleich zu Ein-Brenner-Systemen, bei denen sich ein Luftüberschuss eindeutig einem konkreten Brenner zuordnen lässt, ist das bei Mehrbrennersystemen nicht der Fall, da es in der Regel nur eine, manchmal zwei oder drei O₂ Messungen für alle Brenner gibt. O₂ Messungen erfassen daher den O₂ Gehalt von Rauchgasen die einzelnen Brennern nicht eindeutig zugeordnet werden können, weil das vom Rauchgasweg bzw. der Rauchgasdurchmischung innerhalb der Brennerkammer abhängt. Das Problem hieraus ist, dass eine solche Messung nicht automatisch als repräsentativ für den Betrieb aller Einzelbrenner herangezogen werden kann, auch wenn das nach heutiger Praxis meist so gehandhabt wird.

Das Einstellen von gleichen Luftüberschüssen bzw. gleichen Brennstoff- / Luftverhältnissen wird an Mehrfachbrennersystemen häufig nicht vorgenommen z.T. aufgrund fehlender Budgets für mehr Instrumentierung aber auch mangelnder Risikobetrachtung. Ob und in welcher Qualität der Luftüberschuss eines jeden einzelnen Brenners eingestellt wird, hängt im Wesentlichen vom Betriebspersonal der Anlage ab. Als Entscheidungskriterien werden dann aber keine messbaren Werte zu Grunde gelegt, sondern lediglich subjektive Merkmale wie z.B. Erscheinungsbild einer Flamme. Es liegt auf der Hand, dass das so nicht optimal sein kann. Auch einschlägige Sicherheits-Normen, wie z.B. [1], [3] oder [4] geben keine wirkliche Hilfestellung, wie das Problem in der Praxis behoben werden kann.

2. Situation des Brennstoff- / Luftverhältnisses an realen Ofenanlagen

Die Reduzierung des Luftüberschusses auf ein Minimum gehört zu den Maßnahmen, die in der Regel mit dem vorhandenen Equipment eines Ofens durchführbar sind. Im Fokus stehen dabei die Öfen mit großer Feuerungswärmeleistung (FWL) und in der Regel mit einer Verbrennungsluftvorwärmung. In Erdölraffinerien sind das meist z.B. der Rohöl-, der Vakuumdestillationsofen, der Platformer oder die Reformeröfen. Ein typischer Auslegungswert für die

Brenner bzgl. des Luftüberschusses ist 10 bis 15% (entspricht ca. 2 bis 3 Vol.% O₂) bei Gasfeuerungen und etwas höher beim Einsatz von Flüssigbrennstoffen. Welchen Luftüberschuss ein Brenner gerade noch benötigt um keine Unverbrannten (z.B. CO) zu verursachen ist brennerabhängig, in der Regel liegt der Wert aber zwischen 0,3 und 1 Vol% O₂ im Abgas. Häufig werden CO Emissionen aber bereits dann gemessen, wenn der Luftüberschuss > 10 oder sogar >15% beträgt. Dies lässt sich wie folgt erklären:

Im Vergleich zu Ein-Brenner-Anlagen, bei der eine Kombination aus O₂ > 2 Vol% und CO Emissionen z.B. >100 mg/Nm³ im Rauchgas bei einem korrekt ausgelegten und eingebauten Brenner quasi nicht möglich ist, ist die genannte Kombination aus O₂ und CO Emissionen sehr wohl dann möglich, wenn mehrere Brenner einer Brennkammer ungleich betrieben werden, aber nur eine oder wenige O₂ bzw. CO Messungen für mehrere Brenner (in der Regel zwischen 3 und z.T. >100 Brenner) vorhanden sind.

Der am häufigsten anzutreffende O₂ Analysator in Erdölraffinerien ist der vom Typ ZrO₂. Eher selten findet man extraktive Messungen, die meist zwar genauer, dafür aber zeitverzögert messen. Beide Messungen sind Punktmessungen, d.h. sie messen genau an der Stelle im Rauchgaskanal wo der Sensor bzw. das Probenende sitzt. Modernere Laser basierende O₂ Messungen messen den durchschnittlichen O₂ Gehalt entlang der Lauflänge des Laserstrahls, erfassen den O₂ Wert über eine Strecke im Rauchgaskanal. Dies hat den Vorteil, dass der O₂ Gehalt mehrerer Brenner gleichzeitig erfasst wird, die Einzelmessung also repräsentativer wird für das Erfassen des O₂ Gehaltes aller Brenner. Allerdings bleibt auch hier der Nachteil, dass der Analysator nicht ermitteln kann, welcher Brenner genau, mehr oder weniger Luftüberschuss hat. Wird also demnach ein Brenner nahe oder bereits unterstöchiometrisch betrieben und verursacht damit ein Rauchgas mit z.B. O₂ = 0,3 Vol% und hohe CO Emissionen von z.B. 2500 mg/Nm³ und ein Nachbarbrenner z.B. O₂ = 2,0 Vol% und CO < 5 mg/Nm³ dann ist es lediglich eine Frage der Vermischung beider Rauchgase wie der letztendliche Wert für O₂ und CO - Wert vom Analysator gemessen wird.

Unterschiedliche Luftüberschüsse an Brennern können folgende Ursachen haben:

- a) Falsche bzw. unterschiedliche Brennerluftklappenstellung
- b) Unterschiedliche FWL der Brenner
- c) Ungleichverteilung der Verbrennungsluft in den Luftkanälen (nur bei Zwangsluftbrennern)
- d) Falsche luftseitige Auslegung der Brenner („überdimensionierte“ Brenner)

- e) Zu hoher Falschlufteintrag, entweder aufgrund zu vieler Ofenundichtigkeiten oder einem Ofenbetrieb bei zu hohem Ofenzug

Punkt a), b) und e) können vom Anlagenpersonal beeinflusst werden, c) liegt in der Verantwortung des Ofenbauers bei der Ofenauslegung. Hierbei werden die Luftkanäle so ausgelegt, dass sich die Luft möglichst auf alle Brenner gleichverteilt. Meist führt das dazu, dass Luftkanäle unterschiedliche Querschnittsflächen entlang der Luftkanäle aufweisen. Unter anderem werden hierfür computerbasierte (z.B. CFD) oder physische Modellierungen benutzt. Doch auch unter Benutzung von solchen Hilfsmitteln kennt der Betreiber in der Regel die tatsächliche Verteilung später in der Praxis nicht – weil sie praktisch (fast) nie gemessen wird. Punkt d) ist ein nicht zu unterschätzendes Hindernis, wenn es darum geht den minimalen Luftüberschuss einer Feuerung einzustellen. Überdimensionierte Brenner verschlechtern die Durchmischung von Brennstoff und Luft im „Brennerhals“ und führen in Zwangsluftbrennersystemen dazu, dass sich das Verbrennungsluftdruckniveau in den Luftkanälen verringert und je niedriger dieses ist, desto schlechter verteilt sich die Luft auf „natürlichem Wege“ (d.h. aufgrund von Druckverlusten und ohne zusätzliches Verstellen der Brennerluftklappen).

Ofenanlagen in Erdölraffinerien werden normalerweise so konzipiert, dass sich die Wärme gleichmäßig innerhalb des Ofens auf das zu erwärmende Produkt überträgt. Dafür ist es erforderlich, dass alle Brenner jeweils die gleiche auf dessen max. FWL bezogene Leistung feuern. Ist das gewährleistet, muss darüber hinaus die entsprechende Luftmenge zugegeben werden, so dass die Flamme bzw. die Rauchgase eines jeden Brenners die gleiche Temperatur ergeben.

Während bei Naturzugbrennern die Einstellung des Luftüberschusses lediglich über Verstellen der Brennerluftklappen erfolgen sollte [3],[4],[5], erfolgt die Einstellung des Gesamtluftüberschusses bei Zwangsluft betriebenen Brennern zunächst bei sonst voll geöffneten Brennerluftklappen mittels einer Brennstoff-/Luft Verhältnisregelung für die Gesamtluft. Dies wird in der Regel vom Prozessleitsystem (PLS) automatisch geregelt, die Gesamtsauerstoffmessung greift, wenn überhaupt, nur noch bei Abweichungen ein.

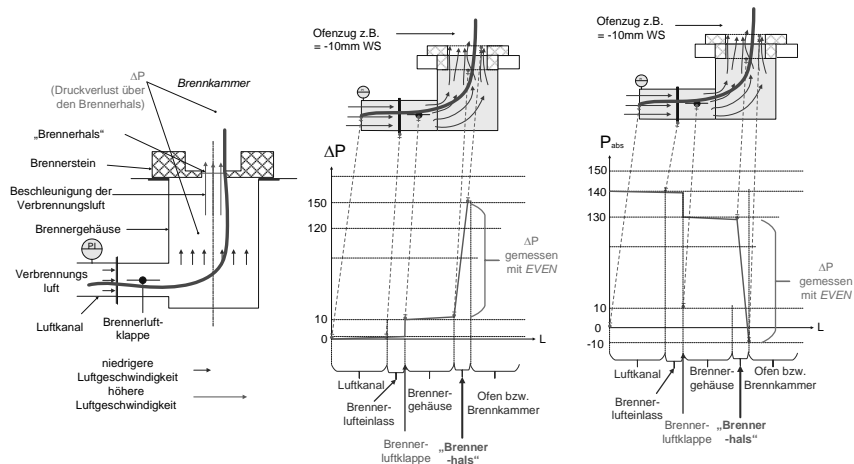
Bei Naturzugbrennern versucht man gleiche Luftmengen zu jedem Brenner dadurch zu erzielen, indem man die Brennerluftklappen auf die gleiche Klappenstellung einstellt. Problem hier ist, dass die Klappen mechanisch gesehen selten identisch sind und man von der äußerlich erkennbaren Position nicht einschätzen kann, ob die Luftmengen tatsächlich gleich sind. Bei Zwangsluftbrennern ergibt sich, wie bereits beschrieben, zusätzlich die Schwierigkeit einer häufig anzutreffenden Ungleichverteilung der Luft innerhalb der Luftkanäle.

Das von uns vorgeschlagenen Messsystem kann das Problem für beide Brennertypen (Naturzug- und Zwangsluftbrenner) lösen und zwar durch indirekte Messung und direkten Vergleich der Luftmengen eines jeden einzelnen Brenners.

3. Neuartiges Messsystem “*EVEN*”

EE Emission Engineering GmbH hat ein Messsystem zur Marktreife gebracht, das es erlaubt die Luftmengen bei Brennern industrieller Ofenanlagen gleichmäßig einzustellen, so dass das Brennstoff- / Luftverhältnis an allen Brennern gleich ist. Das ist auch möglich für Brenner die mit unterschiedlichen FWL befeuert werden (vorausgesetzt, es ist bekannt wie unterschiedlich). Grundsätzlich kommen nicht nur Öfen von Erdölraffinerien für dieses Verfahren in Betracht, sondern ebenfalls Öfen anderer Industrien, wie z.B. Äthylenspaltöfen (Petrochemie), Glaswannen (Glas), Brammenstoßöfen (Stahl), Schmelzöfen (Aluminium). Voraussetzung für die Anwendbarkeit ist, dass es sich bei den Brennern um solche handelt, die einen über die Zeit gesehenen konstanten luftseitigen Druckverlust haben. Das ist in modernen Erdölraffinerien zu >98% der Fall.

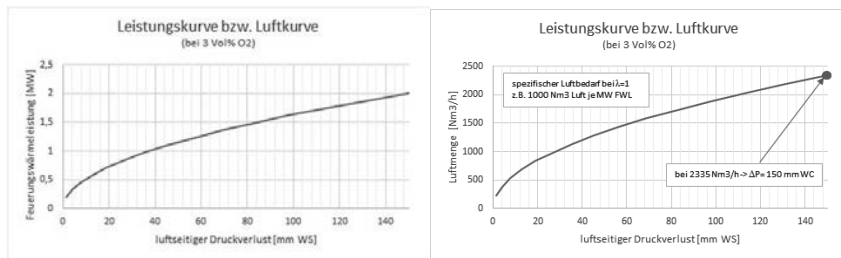
Wie in [3] behandelt sollten Brenner ca. 90% des spezifizierten luftseitigen Druckverlustes bei voll geöffneten Brennerluftklappe verursachen. Von diesen 90% sollen ca. 75% nur über den “Brennerhals” erfolgen. Auch wenn in [4] von dieser Forderung anscheinend abgerrückt wurde, ergeben sich aus dem luftseitigen Druckverlust eines Brenners wichtige Konsequenzen für den Brennerbetrieb. In Graphik 1 sei der luftseitige Druckverlust eines Zwangsluftbrenners als Beispiel dargestellt.



Grafik 1: Zwangsluftbrenner mit 150 mm WS (Wassersäule) luftseitigem Druckverlust

Für einen Naturzugbrenner sieht das ähnlich aus, nur dass dort der Gesamtdruckverlust deutlich niedriger ausfällt (in der Regel nur 6 bis 15 mm WS), was die Messaufgabe etwas anspruchsvoller gestaltet.

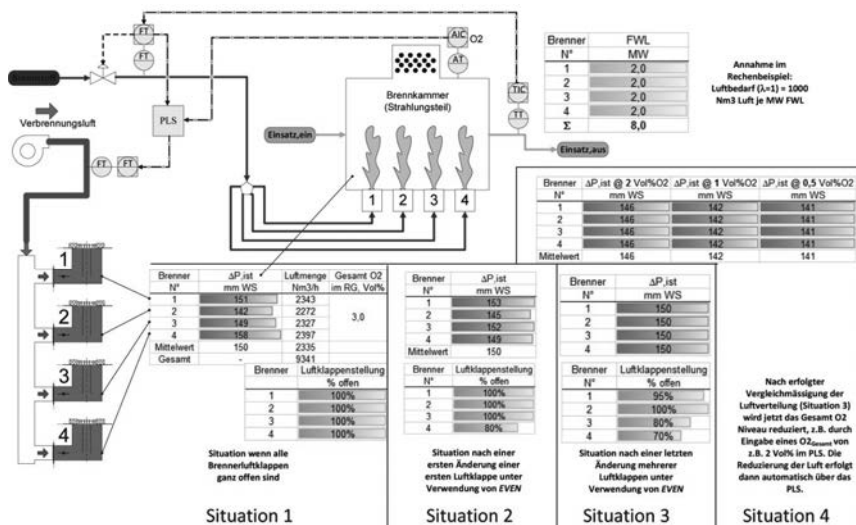
Misst man also an allen Brennern den Anteil des luftseitigen Druckverlustes über den „Brennerhals“ zeitgleich, muss man die einzelnen Messwerte der Brenner nur miteinander vergleichen um zu sehen, bei welchen Brennern mehr oder weniger Luft die Brenner durchströmt. Bei Zwangsluftbrennern ist es üblich, dass der Brennerlieferant diesen Druckverlust in Form einer „Leistungskurve“ oder „Luftkurve“ dokumentiert. Für das obige Beispiel und einen Brenner mit max. FWL von z.B. 2 MW und einem ΔP_{Luft} von 150mm WS, sähe diese Kurve dann in etwa so wie Grafik 2a oder/und Grafik 2b aus:



Grafik 2a:

Grafik 2b:

Der „Brennerhals“ wird also quasi als Messblende für den luftseitigen Druckverlust eines Brenners benutzt und erlaubt somit indirekt die Luftmenge über jeden Brenner zu bestimmen, wenn auch nicht als Absolut-Wert, sondern als Relativ-Wert. Werden alle Brenner also mit gleicher Brennstoffzufuhr bzw. FWL betrieben, muss man einfach an allen Brennern den gleichen Druckverlust, über Betätigung der Brennerluftklappen, einstellen.



Grafik 3: Aufbau von „EVEN“ für vier Brenner mit gleicher FWL

In Grafik 3 sieht man ein Ofensystem mit 4 Zwangsluftbrennern und jeweils einer Luftklappe pro Brenner. Das Konzept von „EVEN“ sieht vor, dass alle Druckverluste in einem zentralen Punkt angezeigt werden, damit die Luftverteilung auf einen Blick sichtbar ist. In Grafik 3 sieht

man beispielsweise in einer ersten Situation 1, dass der Brenner N°4 trotz gleicher Klappenstellung wie alle anderen Brenner (nämlich voll geöffnet) einen höheren Druckverlust hat als die anderen Brenner, d.h. die Luftmenge von Brenner N°4 ist höher. Um dies auszugleichen kann man nun die Brennerluftklappe von Brenner N°4 etwas schließen und leicht zeitverzögert stellen sich an allen Brennern andere Drücke ein. Die Drücke der Brenner N°1 bis 3 gehen hoch während N°4 erwartungsgemäß abnimmt – siehe Situation 2. Die Drücke der Brenner N° 1 bis 3 steigen an, weil die Gesamtluftmenge zu allen Brennern vom PLS normalerweise konstant gehalten wird. Führt man in analoger Weise die Änderung der Klappenstellungen fort, gelangt man zu einer Situation 3 in der alle gemessenen Druckverluste gleich sind – dann liegt eine Gleichverteilung der Luft vor. Ein weiterer Vorteil dieser Messeinrichtung ist, dass der Anlagenfahrer nicht mehr auf die meist ohnehin nicht einfach ablesbare Brennerklappenanzeige achten muss, sondern nur noch diese Messungen beobachtet. Im Anschluss findet die eigentliche Reduzierung des Luftüberschusses statt (siehe Situation 4). Im Beispiel ist die Druckänderung zu sehen, die erfolgt bei Reduktion des O₂ Gehaltes von 3Vol% (Situation 1 bis 3) auf 2, 1 bzw. 0,5 Vol% O₂. In der Praxis dürften O₂ Werte von 2 Vol% eventuell 1,5 Vol% dauerhaft möglich sein.

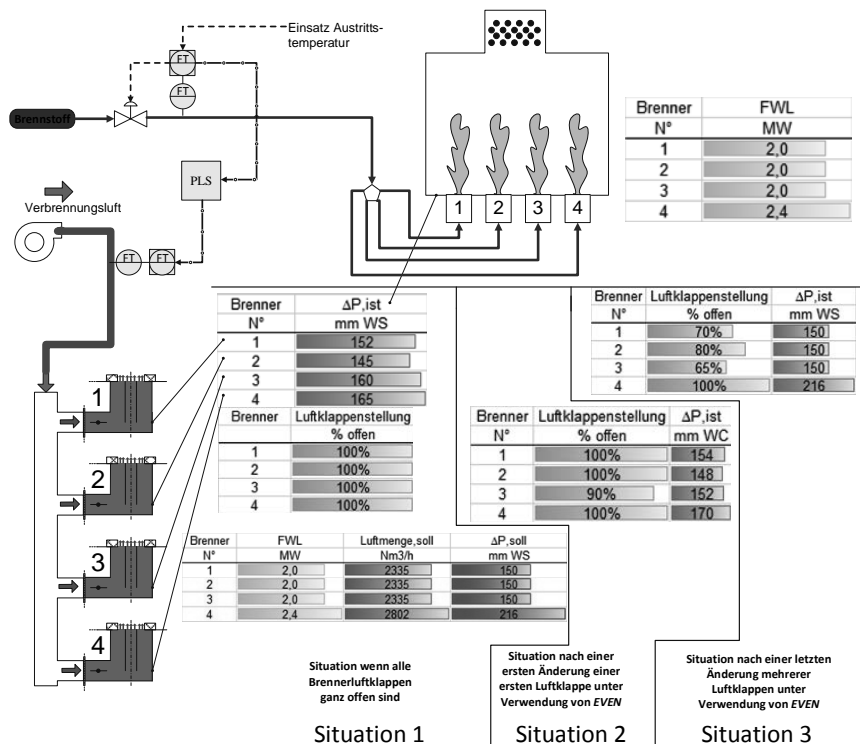
Werden Brenner bei unterschiedlichen aber bekannten FWL betrieben, wie in Grafik 4 zu sehen), so kann man über den Zusammenhang

$$\Delta P \sim V^2 \quad (\text{für } \text{Mach} \ll 1)$$

wobei $V = V_{\text{Luft}}$ proportional zur FWL ist: $V_{\text{Luft}} \sim \text{FWL}$

den Sollwert für einen zu messenden Druckverlust leicht ermitteln. Unterschiedliche FWL treten vor allem dann auf wenn es mehr als einen Brennstoff je Brenner (z.B. Raffineriegas und schweres Heizöl) gibt.

Bei bekannter FWL je Brenner lässt sich, wie in Grafik 4 dargestellt, ein Sollwert für den Druckverlust ($\Delta P_{\text{soll}, N^{\circ}4, \text{FWL2}} = \Delta P_{\text{soll}, N^{\circ}4, \text{FWL1}} \cdot \text{FWL}_2 / \text{FWL}_1$) vorausberechnen. Für Brenner N°4 ist das beispielsweise $\Delta P_{\text{soll}, N^{\circ}4, 2,4 \text{ MW}} = 150 \cdot (2,4 / 2)^2 = 216 \text{ mm WS}$. Durch Verstellen der Brennerluftklappen verändert man dann die Ist-Werte, bis Sie den Soll-Werten entsprechen ($\Delta P_{\text{soll}, N^{\circ}1,2,3,4}$ in Situation 1 = $\Delta P_{\text{ist}, N^{\circ}1,2,3,4}$ in Situation 3). In Situation 3 sind dann an allen vier Brennern gleiche Brennstoff- / Luftverhältnisse vorhanden, obwohl die FWL und damit auch die absoluten Luftmengen unterschiedlich sind (im Beispiel: Brenner N°4 = 2802 Nm³/h, N°1,2,3 aber nur 2335 Nm³/h Luft). Im Anschluss folgt dann wie für Grafik 3 beschrieben die eigentliche Reduzierung des Gesamtluftüberschusses (in Grafik 3 nicht dargestellt).

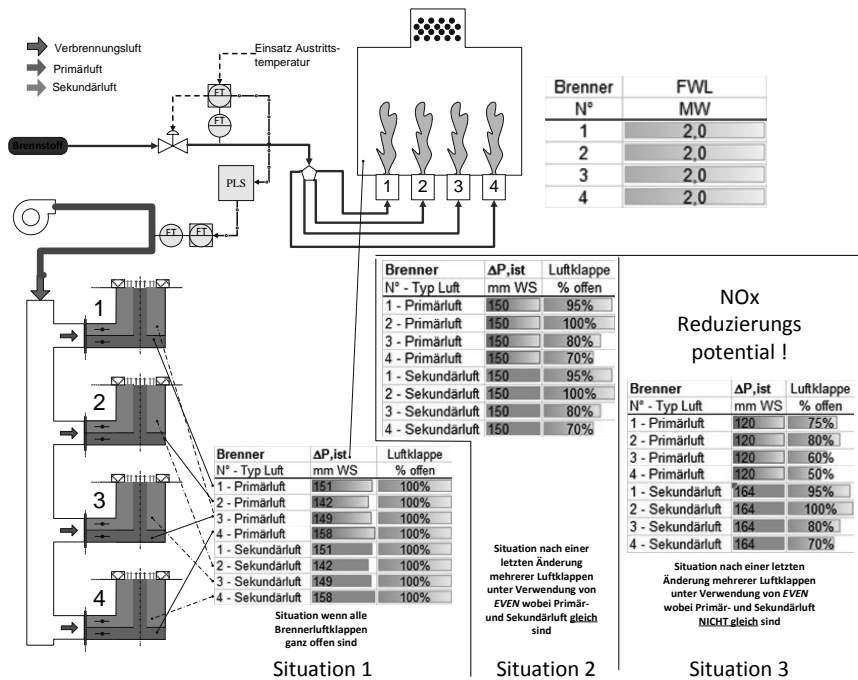


Grafik 4: Aufbau von "EVEN" für vier Brenner und unterschiedlicher FWL

Sogenannte Low-NOx Brenner mit Luftstufung und meistens auch Kombinationsbrenner (z.B. Brenner für gasförmige und flüssige Brennstoffe) haben je Brenner häufig zwei (selten auch drei) Brennerluftklappen. Auch dann ist das Verfahren anwendbar nur die Anzahl der nötigen Messungen verdoppelt (verdreifacht) sich. In diesem Fall sieht das Messsystem wie in Grafik 5 dargestellt aus.

Zwar scheint auf den ersten Blick die Tatsache, dass zwei Brennerklappen vorhanden sind, die Einstellung der Luftklappen „schwieriger“ bzw. „aufwendiger“ zu machen. Das ist jedoch kaum zutreffend, der Vorteil von zwei Luftklappen ist, dass sich NOx Emissionen reduzieren lassen. Das ist bei nur einer Luftklappe nicht möglich. In Grafik 5 ist in einer Situation 1 bei 100% geöffneten Luftklappen (Primär- und auch Sekundärluft) eine Ungleichverteilung der Luft unter den Brennern zu erkennen. Bei gleicher Vorgehensweise, wie bereits für Brenner

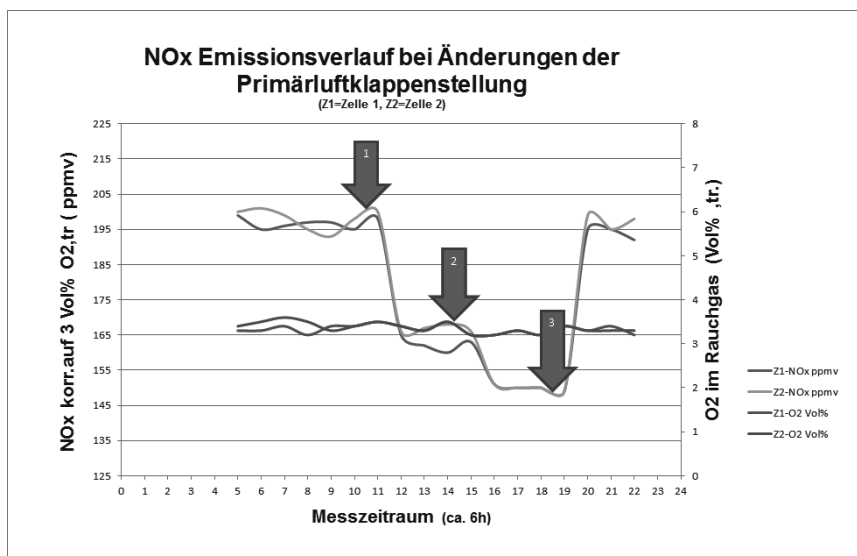
mit nur einer Luftklappe beschrieben, kann man dann durch Verstellen verschiedener Brennerluftklappen z.B. zu einer Situation 2 gelangen, in der alle gemessenen Druckverluste gleich sind und die Primär- und Sekundärluft dann einem Verhältnis entspricht (z.B. 30% Primär- und 70% Sekundärluft), die der Brennerlieferant für die Brennerauslegung vorgesehen hat (dem Betreiber ist dieses Verhältnis in der Regel nicht bekannt). Speziell bei Kombibrennern mit schwerem Heizöl kann man durch systematische Drosselung der Primärluft die NO_x Emissionen absenken.



Grafik 5: Messsystem "EVEN" für vier Brenner mit zwei Luftklappen (und gleicher FWL)

Wird z.B. das Öffnungsverhältnis des Brenners für Primär- / Sekundärluft von z.B. 40% / 60% durch die Betätigung der beiden Luftklappen in Richtung 30% / 70% verschoben, reduziert man so die lokale Luftzufuhr zu dem Teil der Flamme, wo das Schweröl verbrannt wird. Das führt meist zu einer Verlängerung der Öffflamme, was wiederum die Temperaturspitzen senkt und letztendlich zu einer NO_x Reduktion führen kann. Um wieviel die NO_x Emission reduziert werden kann, hängt von vielen Faktoren (wie z.B. N-Gehalt des Öls, Brennertyp) ab

und muss in aller Regel während verschiedener Tests (im laufenden Betrieb) herausgefunden werden. Emission Engineering selbst konnte während einer solchen Optimierung NOx Emissionen (bezogen auf 3 Vol% O₂,tr.) um bis zu 20% reduzieren und das wohlgernekt ohne physische Änderungen am Ofen oder der Brenner (vom Anschluss der Messeinrichtung und Verstellen der Brennerluftklappen abgesehen). Grafik 6 zeigt den Verlauf der NOx Emissionen während dieser Messreihe an einem Rohöldestillationsofen [6], mit Luftvorwärmung und zwei Brennkammer aber gemeinsamer Konvektionszone. Es handelte sich um brennstoffgestufte Low-NOx Kombinations-Brenner (Brennstoffe: Raffineriegas und schweres Heizöl) mit zwei Luftklappen je Brenner.



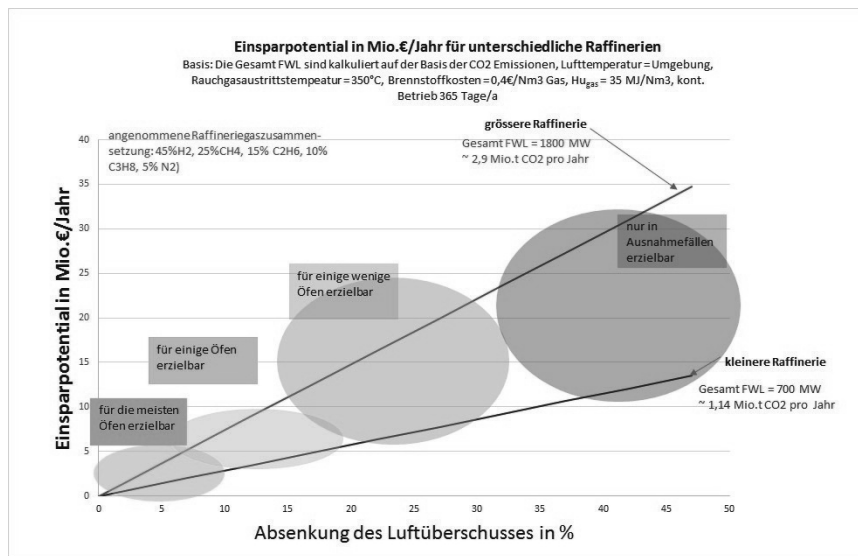
Grafik 6: Messreihe zur NOx Minderung

Zum Zeitpunkt der Messungen waren alle Brenner gleichermaßen mit beiden Brennstoffen im Betrieb. Nach Vergleichsmäßigung der Luftmenge mit dem *EVEN* Messsystem, erfolgte in einem ersten Schritt (siehe roter Pfeil „1“), das Androsseln aller Primärluftklappen. Dadurch wurde die Luftzufuhr zur Ölflamme gedrosselt. Als Reaktion darauf vielen die NOx Emissionen ab. In einem zweiten Schritt (siehe roter Pfeil „2“) wurden dann alle Primärluftklappen noch etwas weiter geschlossen, worauf die Emissionen ein weiteres Mal absanken. Die Flammenlänge der Ölflammen im Feuerraum verlängerte sich spürbar, war aber noch innerhalb der üblichen Toleranzen (ca. 2/3 der Höhe der Strahlungszone). Um den Effekt zu

überprüfen wurde dann auf die ursprüngliche Luftklappenstellung zurückgegangen (roter Pfeil „3“) und die NO_x Emissionen pendelten sich in Folge dessen wieder ungefähr auf die Ausgangswerte ein. Die Gesamtsauerstoffkonzentration blieb, wie zu erwarten war, weitestgehend konstant. Das liegt am bereits beschriebenen Regelkreis für die Gesamtluft.

4. Einsparpotentiale

Um wie viel man die Effizienz einer Ofenanlage steigern, bzw. wieviel Brennstoffkosten man durch die Absenkung des Luftüberschusses mit dem neuen Verfahren einsparen kann, hängt natürlich im Wesentlichen vom bereits real gefahrenen O₂ Gehalt im Rauchgas und der eingesetzten FWL ab. Daher sind die Einsparungen individuell für jeden Ofen zu ermitteln. Die folgende Grafik 7 gibt einen Orientierungswert über die möglichen Einsparpotentiale in € pro Jahr auf komplette Raffinerien bezogen an.



Grafik 7: Brennstoffkosten-Einsparpotentiale für Raffinerien unterschiedlicher Größe

Wie Grafik 7 zeigt, sind Einsparungen von mehreren Mio. € pro Jahr (!) für die meisten Raffinerien im Bereich des Möglichen. Geringe Investitionskosten für das Messsystem selbst und die Verkürzung des Zeitaufwandes für die Brennerklappeneinstellung erlauben eine extrem kurze Amortisationszeit in der Größenordnung von wenigen Monaten u.U. sogar Wo-

chen. Weitere positive Effekte, wie a) Vermeidung von „hot spots“ an den Einsatzrohren und dadurch b) verringerte Abnutzung bzw. Verzunderung, c) geringere Verkokungsneigung der Einsätze, d) erhöhte Anlagensicherheit sind bei der ökonomischen Betrachtung noch gar nicht berücksichtigt.

Dass Messsystem *EVEN* ist seit August 2015 kommerziell erhältlich.

5. Zusammenfassung

Im Vergleich zu einem Ein-Brenner-System treten in Mehrbrennersystemen zusätzliche Schwierigkeiten bei der Einstellung des Brennstoff- / Luftverhältnisses bzw. des Luftüberschusses auf. Diese lassen sich mit Hilfe des vorgeschlagenen Messsystems *EVEN* an nahezu allen Ofenanlagen von Erdölraffinerien ausräumen, indem man dafür sorgt, dass das Brennstoff- / Luftverhältnis an allen Brennern, unabhängig von der Anzahl der O₂ Messungen (vorausgesetzt ≥ 1 St.) im Rauchgas, gleichmäßig eingestellt wird. Dadurch werden die Flammen bzw. Rauchgastemperaturen aller Brenner vergleichmäßig, was wiederum zu einer gleichmäßigeren Wärmeübertragung auf das Einsatzprodukt führt. Weitere positive Folgen sind eine geringere Koksbildung, geringerer Rohrabtrag (bzw. Verzunderung) und/oder verlängerte Laufzeiten. Ferner ist *EVEN* ein leicht zu verstehendes und anwendbares Hilfsmittel für das Betriebspersonal. Brennerluftklappen lassen sich damit sehr einfach einstellen, was wiederum den Zeitaufwand für das Anlagenpersonal u.U. deutlich reduziert. Niedrigere Gesamtluftüberschüsse werden dadurch möglich, ohne dass zu hohe z.B. CO Emissionen den Betrieb bzw. eine weitere Luftabsenkung erschweren. Ferner erhöht es die Anlagensicherheit, indem sich zum ersten Mal in Echtzeit messen lässt, ob das Brennstoff-/Luftverhältnis an jedem Brenner im richtigen Bereich gefahren wird.

6. Literaturangaben

- [1] **DIN EN 746-2** – Industrielle Thermoprozessanlagen – Teil 2: Sicherheitsanforderungen an Feuerungen und Brennstoffführungssysteme (Feb'11)
- [2] **DE 10 2013 012 943 A1** bzw. **PCT / EP2014 / 002062**
- [3] **API 535** – Burners for Fired Heaters in General Refinery Services (2'nd edition, Jan'06)
- [4] **API 535** – Burners for Fired Heaters in General Refinery Services (3'd edition, May'14)
- [5] **API 556** – Instrumentation, Control and Protective Systems for Gas Fired Heaters (2'nd edition, April'11)
- [6] **EE Emission Engineering GmbH** – eigene Messungen an einem Rohöldestillationsofen (Aug'13)

3 Wege SCR Katalysator für Biogasanlagen

Abgasnachbehandlung 2.0?

Dipl.-Ing. Dirk Goeman, Dr. Klaus-Dieter Zanter,
Emission Partner GmbH & Co. KG

Kurzfassung

In dem Beitrag geht es um eine von Emission Partner GmbH entwickelte Katalysatortechnologie für Biogasanlagen. Zur Erfüllung der Abgasgrenzwerte mittels innermotorischer Maßnahmen bedarf es einer verstärkten Abmagerung des Verbrennungsluftverhältnisses. Um den Motor in einem verbrauchsgünstigen Betriebspunkt zu betreiben ist ein Katalysator notwendig. Emission Partner hat einen Katalysator entwickelt, der in der Lage ist, sowohl die Stickoxide zu reduzieren, als auch Formaldehyd zu oxidieren. Die Entwicklung basiert auf dem bereits aus der Nutzfahrzeugbranche bekannten SCR Prinzip (Selective Catalytic Reduction). Hierbei erfolgt die Stickoxid Reduktion in der Abgasanlage durch Zugabe von AdBlue®. Untersuchungen an einem Synthesegasprüfstand zeigten ebenfalls gute Formaldehyd Konvertierungsraten infolge der AdBlue® Eindosierung. Nach der Entwicklung am Synthesegasprüfstand erfolgte die Erprobung an einem realen Biogasmotor. Die Ergebnisse der Abgasmessung verdeutlichen die gute Funktionsweise des Katalysators. Nach einer Betriebsdauer von 5295 Betriebsstunden wurden nahezu identische Konvertierungsraten für die Stickoxid Reduktion und für die Formaldehyd Oxidation, wie im frischen Zustand erzielt.

1. Gesetzgebung und Motivation

Mit der Einführung des Emissionsminderungsbonus zum EEG 2009 haben sich Oxidationskatalysatoren in mit Biogas betriebenen Blockheizkraftwerken durchgesetzt. Der Bonus wurde ursprünglich einmal eingeführt, weil sehr viele nach BImSch genehmigte Biogasanlagen Probleme hatten, den TA Luft Formaldehyd Grenzwert von 60 mg/Nm³ einzuhalten. Durch den Emissionsminderungsbonus sollte zur Investition in Gasaufbereitung und Abgasnachbehandlung (Aktivkohlereinigung, Oxidationskatalysator, Einbau und Abgasmessung) motiviert werden. Der Bonus wird allen nach Baurecht genehmigten Anlagen, die bis 31.12.2008 ans Netz gegangen sind, und allen nach BImSch genehmigten Anlagen, die bis 31.12.2011 ans Netz gegangen sind gewährt, wenn die Grenzwerte der TA Luft und ein auf 40 mg/Nm³ reduzierter Formaldehydwert in einer jährlich wiederkehrenden Messung nachgewiesen werden.

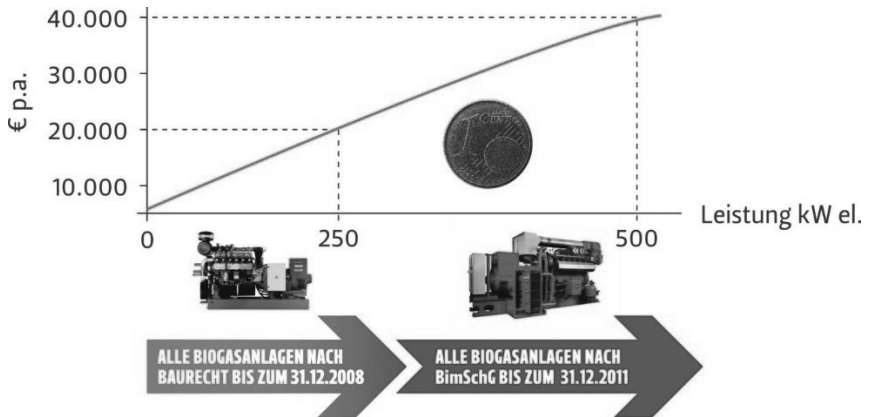


Bild 1: Emissionsminderungsbonus und wer ihn beantragen kann

Seit 2009 haben sich die Standzeiten der Katalysatoren durch neue, bessere Katalysatorbeschichtungstechnologien stetig verbessert und schwefelresistente, speziell für die Anwendung in Biogasanlagen entwickelte Katalysatorstechnologien erreichen die erforderlichen Formaldehydgrenzwerte sogar ganz ohne Aktivkohlereinigung.

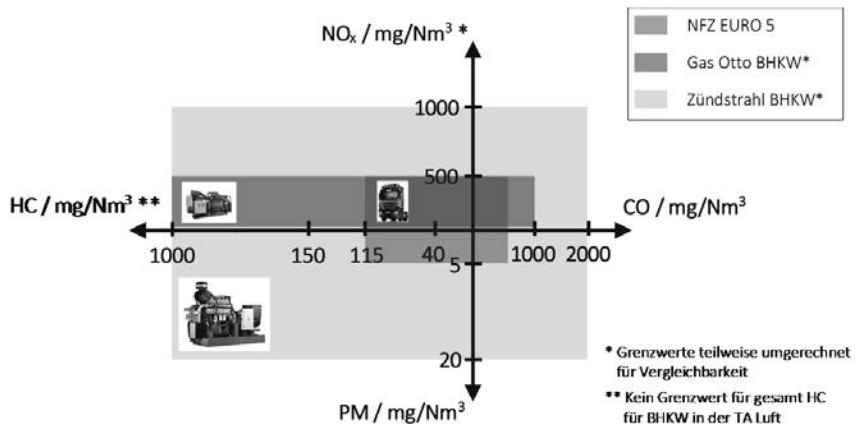


Bild 2: Vergleich der Emissionsgrenzwerte EURO 5 LKW und TA Luft für Zündstrahl und Gas-Otto Motoren.

Durch den schnellen Zubau an Biogas Neuanlagen, insbesondere aber durch die Verzehnfachung der installierten elektrischen Einspeiseleistung in den letzten zehn Jahren sind die

insgesamt produzierten Emissionen durch Biogasanlagen drastisch gestiegen. Dabei sind die gesetzlich vorgegebenen Emissionsgrenzwerte in diesem Zeitraum gleich geblieben und im Vergleich zu anderen durch die EU reglementierten Verbrennungsmotoren sehr weit gefasst:

Während zum Beispiel für PKW und LKW Motoren die Kohlenwasserstoffemissionen durch einen Emissionsgrenzwert (zum Beispiel für LKW EURO 5 0,46 Gramm pro Kilowattstunde) limitiert sind, ist dies bei Biogas Blockheizkraftwerken bis heute noch nicht der Fall. Hier werden nur die maximalen Formaldehydemissionen vorgegeben, nicht aber der deutlich höhere Methanschupf reglementiert. Im Vergleich zu einem EURO 5 Fernlast LKW (ca 100 kg Kohlenwasserstoffemission bei 200.000 Kilometer Gesamtfahrleistung) emittiert ein Biogas BHKW der 500 kW Klasse mit einem durchschnittlichen Methanschupf von 1500 ppm in 8000 Stunden pro Jahr in etwa 200 mal so viel Kohlenwasserstoff (hier Methan). Die Kohlenwasserstoffemissionen aller in Deutschland installierten Biogas BHKW schätzen die Autoren auf über 100.000 Tonnen pro Jahr (ca. 1 Gramm/Nm³ bei 2000 Nm³h⁻¹/500 KW Anlage und 3.500 MW installierter Leistung).

Ganz anders sieht die Situation in Italien aus, wo der Methanschupf bereits auf 150 mg/Nm³ begrenzt wird.

2. Bisheriger Stand der Technik

Oxidationskatalysatoren oxidieren alle im Abgas enthaltenen Schadgase. Im Biogas Blockheizkraftwerk sind dies in erster Linie Kohlenmonoxid (CO) und Formaldehyd (HCHO) aber auch Methan (CH₄) wenn die Abgastemperatur über 650 °C steigen sollte. Gerade die Oxidation von Methan führt allerdings zu einer so hohen Exothermie, dass der Oxidationskatalysator im Biogasbetrieb innerhalb von wenigen Minuten durchbrennen kann. Aus diesem Grund müssen bei Einsatz eines Oxidationskatalysators extrem hohe Methankonzentrationen im Abgas durch eine gute Einstellung der Zündung vermieden und eine Abgastemperatur unterhalb von 550 °C zwingend eingehalten werden.

Insbesondere der NO_x Grenzwert von 500 mg/Nm³ für Gasmotoren ist für viele Biogas BHKW innermotorisch nur durch eine starke Abmagerung des Motors zu erreichen. Dies führt unweigerlich zu einem weiteren Anstieg des ohnehin schon hohen Methanschupfes und folglich zu einem höheren Gasverbrauch.

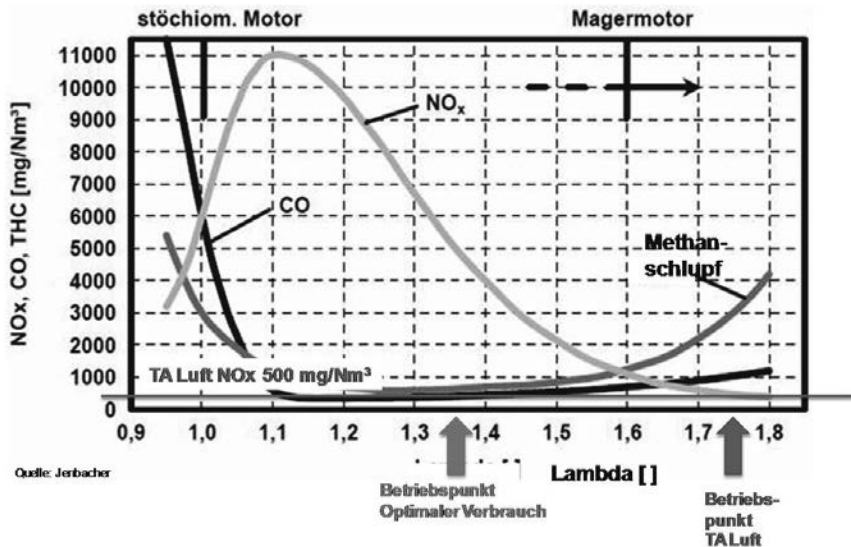


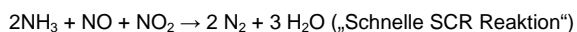
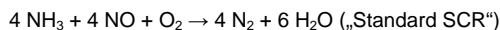
Bild 3: Konflikt optimaler Emissionen und optimaler Verbrennung bei Einsatz von Oxidationskatalysatoren (Quelle: Jenbacher / Emission Partner)

In der Praxis stellt sich folglich das Problem, dass es neben einem optimalen Betriebspunkt für Emissionen einen verbrauchsoptimalen Betriebspunkt gibt, in dem das Biogas BHKW deutlich stabiler und mit weniger Zündaussetzern läuft und weniger Biogas verbraucht, aber die NO_x Emissionen um den Faktor 4 bis 5 übersteigt. Im verbrauchsoptimalen Betriebspunkt sind die Methanemissionen deutlich geringer, da das Brenngasgemisch fetter und die Verbrennung vollständiger stattfindet. Der Betreiber einer Biogasanlage muss zwischen Einhaltung der Abgasgrenzwerte oder wirtschaftlichen Betrieb entscheiden, beides zusammen kann er nicht erreichen.

3. Geringer Gasverbrauch und geringe Emissionen

Ziel der neuen Katalysatorentwicklung war, die Emissionen im optimalen Betriebspunkt des Motors unterhalb der geforderten Grenzwerte zu bringen. Als positiver Nebeneffekt würde sich auch der Methanschlupf verringern. Statt nur Formaldehyd zu oxidieren müssen dafür aber Stickoxide reduziert werden.

An Stelle des empfindlichen Oxidationskatalysators hat Emission Partner daher erstmals einen Reduktionskatalysator für Biogas Blockheizkraftwerke auf Basis der aus der LKW Abgasnachbehandlung bekannten SCR (Selective Catalytic Reduction) Technologie entwickelt. Der Emission Partner SCR Katalysator reduziert das im Abgas enthaltene NO_x (NO und NO_2) unter Einsatz von Ammoniak (NH_3), das dem Abgas in Form einer wässrigen Harnstofflösung (AdBlue®) zugegeben werden muss, zu molekularem Stickstoff (N_2).



4. Versuche am Synthesegasreaktor der TU Braunschweig

Aufgebaut wurden beschichtete 1“ x 1“ Muster zum Einsatz im Synthesegasreaktor am Institut für Verbrennungskraftmaschinen der TU Braunschweig.

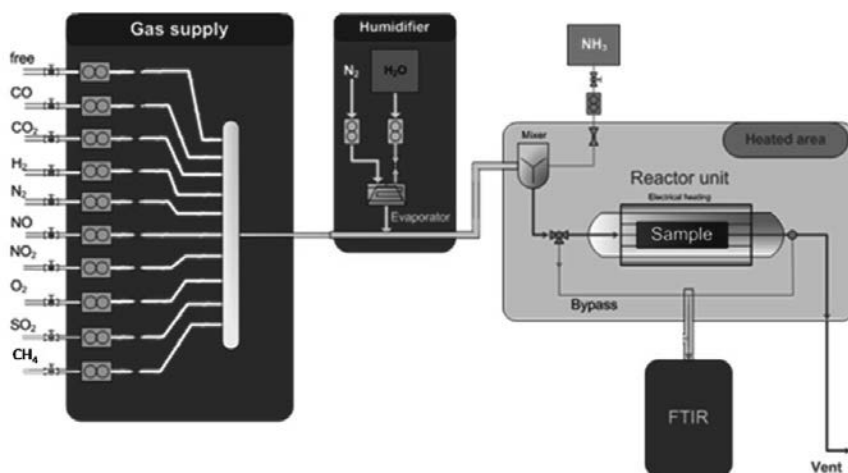


Bild 4: Aufbau des Synthesegasprüfstandes TU Braunschweig

Die Gaszusammensetzung und letztendlich die Raumgeschwindigkeit in der Probe wurden über die Massendurchflußregler für jedes einzelne Gas eingestellt. Formaldehyd, Wasser und Stickstoff wurden über den im Bild dargestellten Befeuchter und einen Verdampfer dem Synthesegas zur Verfügung gestellt. Im eigentlichen Reaktorraum wurde das Gas separat zur Probe auf Temperatur gebracht. Nach dem Mixer wurde die Zusammensetzung des Gases erst im Bypass mittels FTIR Gerät überwacht und bei korrekter Gaszusammenstellung

über das Katalysatormuster geleitet und die Konvertierung der Schadgase mittels FTIR ermittelt. Gemessen wurde Stickoxid (NO) und Formaldehyd (HCHO) vor und nach Katalysator bei Gastemperaturen von 300; 400; 450 und 500 °C.

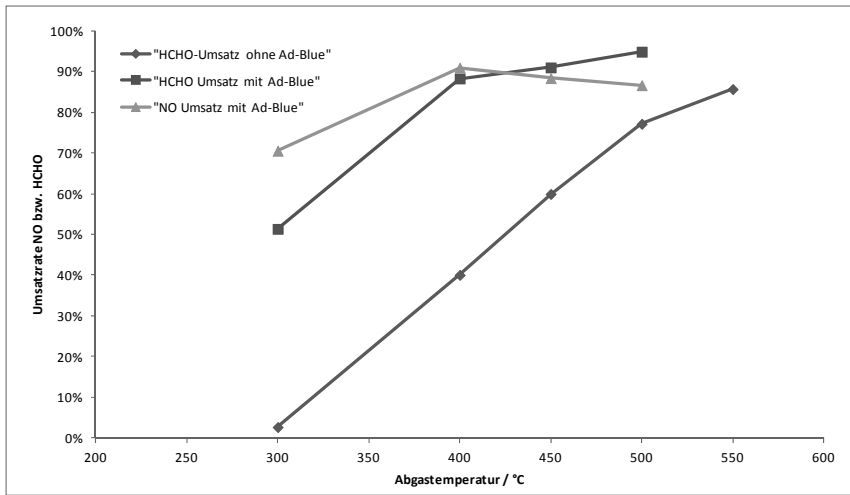


Bild 5: Synthesegasergebnisse: NO_x und HCHO Umsatz über Abgastemperatur unter Anwesenheit von Ammoniak (Quelle: Emission Partner/Institut für Verbrennungskraftmaschinen TU Braunschweig)

Aus vorherigen Untersuchungen war bekannt, dass der SCR Katalysator auch eine leicht oxidierende Wirkung auf Kohlenwasserstoffe hat. Daher war nicht überraschend, dass mit steigender Gastemperatur die Konvertierung an Formaldehyd bis auf 85% ansteigt. (Blaue Kurve). Auch die Reduktion von Stickstoffmonoxid bei stöchiometrischer Eindosierung von AdBlue® folgt den bekannten Umsatzkurve von SCR Katalysatoren bei niedrigen und hohen Temperaturen (rote Kurve). Interessant und ein neues Ergebnis war die Oxidation von Formaldehyd bei Zugabe von AdBlue® (grüne Kurve). Insbesondere der hohe Unterschied im Umsatz von Formaldehyd bei Temperaturen um 300°C mit und ohne AdBlue® lässt vermuten, dass Ammoniak an der Oxidation von Formaldehyd beteiligt ist.

Damit wird aus dem reinen SCR Katalysator ein 2 Wege Katalysator, der neben der Stickoxidreduktion auch Formaldehyd oxidieren kann. Ein nachgelagerter Sperrkatalysator zur Oxidation von Kohlenmonoxid könnte diesen neuen Katalysator zu einem 3-Wege Katalysator (NO_x, HCHO und CO) erweitern.

5. Erfahrung im Feld an realen Biogasmotoren

Von großem Interesse war nun die Untersuchung der Frage, ob sich diese Reaktionen auch unter realen Versuchsbedingungen an einem mit Biogas betriebenen Zündstrahlmotor wiederholen ließen. Gerade Zündstrahlmotoren haben ja Probleme, niedrige Stickoxidemissionen zu erreichen. In Italien ist ein Betrieb von Zündstrahlmotoren aufgrund des einheitlichen Stickoxidgrenzwertes für Selbst und Fremdzündungsmotoren quasi unmöglich.

Als Zielmotor wurde ein Zündstrahlmotor der Firma Deutz vom Typ BF8M1013 mit einer Leistung von 110 kW elektrisch und einer Abgasmasse von ca. $480 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ausgewählt. Verbaut wurde ein SCR Katalysator von Emission Partner mit einem Katalysatorvolumen von 19,17 Litern. (Raumgeschwindigkeit ca. 25.000 h^{-1})

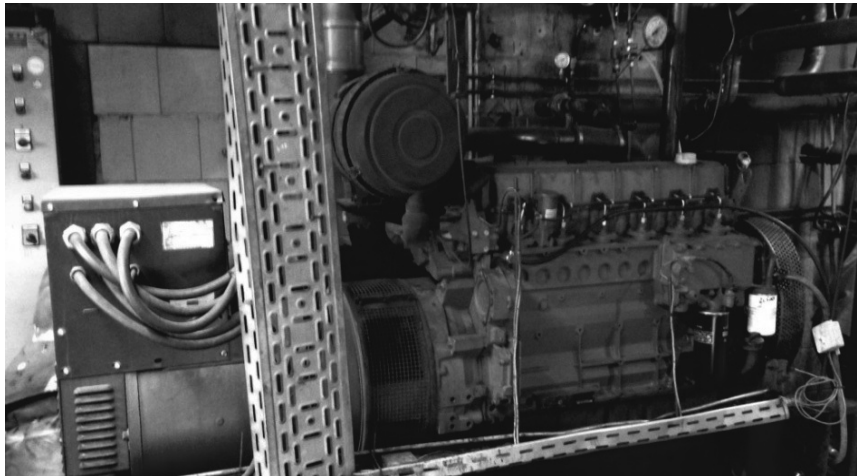


Bild 6: Zündstrahlmotor Deutz BF6M 1013 einer Biogasanlage

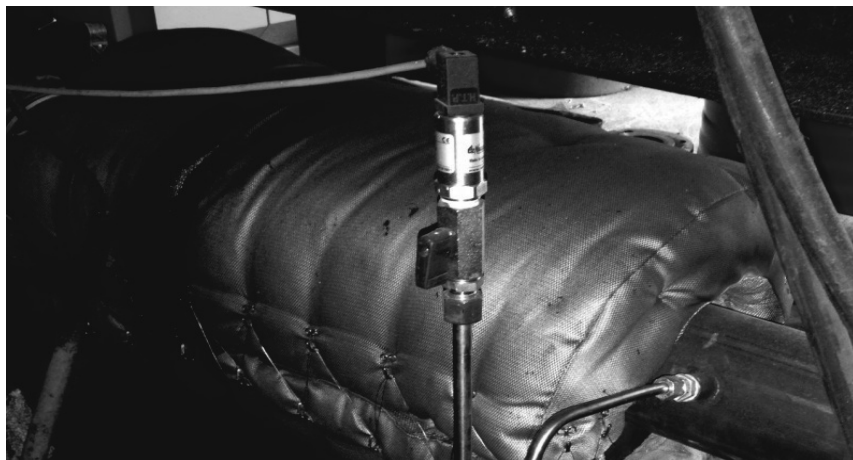


Bild 7: Katalysator EP-SCR 120 mit Abgasgegendrucksensor

Es ist erwähnenswert, dass die Biogasanlage über keine Entschwefelung des Biogases verfügt, das Gas gelangt mit etwa 50 ppm H_2S in den Motor und mit etwa 6 ppm SO_2 in den Katalysator.

Da sich für unsere Anforderungen keine geeignete Harnstoffdosierung am Markt finden ließ, hat Emission Partner die Steuerung, Harnstoffpumpe und die Harnstoffdüse selbst entwickelt. Der Harnstoff wird mittels Druckluft in den Abgasstrom eingedüst.

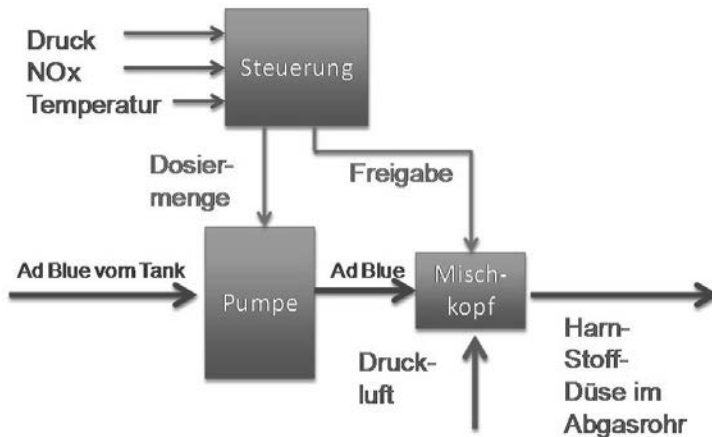


Bild 8: Schematischer Aufbau der Harnstoffdosierung für ein Biogas BHKW

Eine Pumpe fördert das zur Reduktion notwendige AdBlue® aus einem Tank zum Mischkopf, in dem unter Zugabe von Druckluft über die Harnstoffdüse AdBlue® in den Abgasstrom vor Katalysator eindosiert wird. Die Dosiermenge wird über die Steuerung und die Freigabe des Mischkopfes geregelt. Steuergrößen für die Regelung sind der Abgasgegendruck (steigt linear zur Abgasmasse), die NO_x Konzentration im Abgas (es wird solange eindosiert, bis die NO_x Konzentration unterhalb des Grenzwertes ist) und die Abgastemperatur (unterhalb der Betriebstemperatur des Katalysators von ca. 250°C wird kein AdBlue® eindosiert).

Eine erste Abgasmessung wurde am 5.11.2013 kurz nach Aufbau des SCR Systems (21.10.2013) durchgeführt. Hierbei wurden ein Formaldehydwert von 20,1mg/Nm³ (Grenzwert 40 mg/Nm³) und ein NO_x Wert von 580 mg/Nm³ (Grenzwert 1000 mg/Nm³) erreicht. Eine zweite Abgasmessung wurde sieben Monate und 5.295 Betriebsstunden später am 17.5.2014 durchgeführt. An diesem Messtermin wurde nicht nur auf die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte geachtet, sondern auch probiert, die Stickoxid- sowie Formaldehydemissionen maximal zu reduzieren. Gleichzeitig wurden an diesem Tag auch die Rohemissionen und die Konvertierungsrate des Katalysators ermittelt.

Tabelle 1: Messergebnisse vom 7. Mai 2014 und Konvertierung nach 5295 Betriebsstunden

	Roh	1. Wert 30 Minuten	2. Wert 30 Minuten	3. Wert 30 Minuten	Konvertierung [%]
CO [mg/Nm ₃]	1380	1380	1380	1380	-
Nox [mg/Nm ₃]	950	390	370	390	61,05%
HCHO [mg/Nm ₃]	60	14,8	12,6	10,1	83,17%
O ₂ [%]	6,4	6,4	6,4	6,4	-

Sowohl NO_x als auch Formaldehydemissionen wurden mittels mobilem FTIR Gerät kontinuierlich gemessen und gegenüber dem eidosierten AdBlue® aufgetragen.

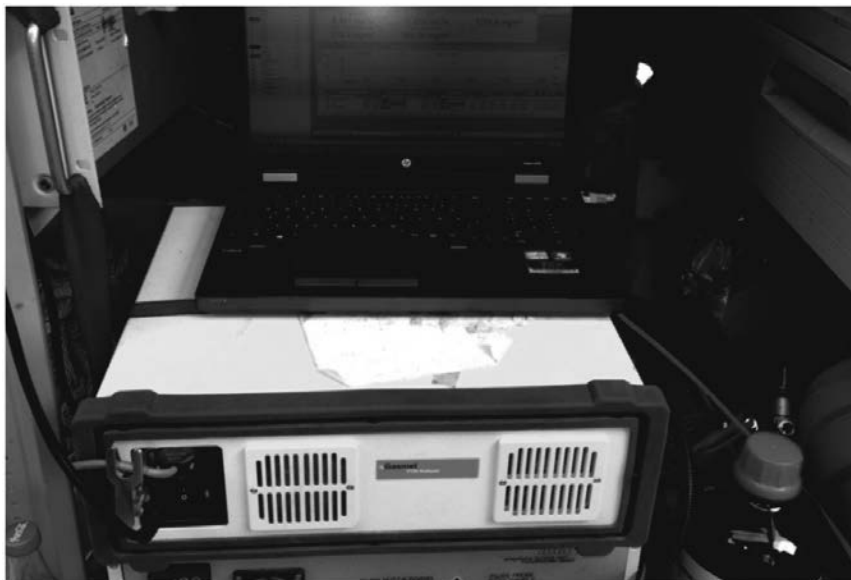


Bild 10: Ansyco FTIR zu mobilen kontinuierlichen Messung von HCHO

Dabei fiel auf, dass die NO_x Emissionen nicht im gleichen Maß abnehmen, wie die AdBlue® Menge zunahm. Emission Partner geht davon aus, dass durch eine bessere Durchmischung von AdBlue® mit dem Abgas die Konvertierung von Stickoxiden weiter erhöht werden kann.

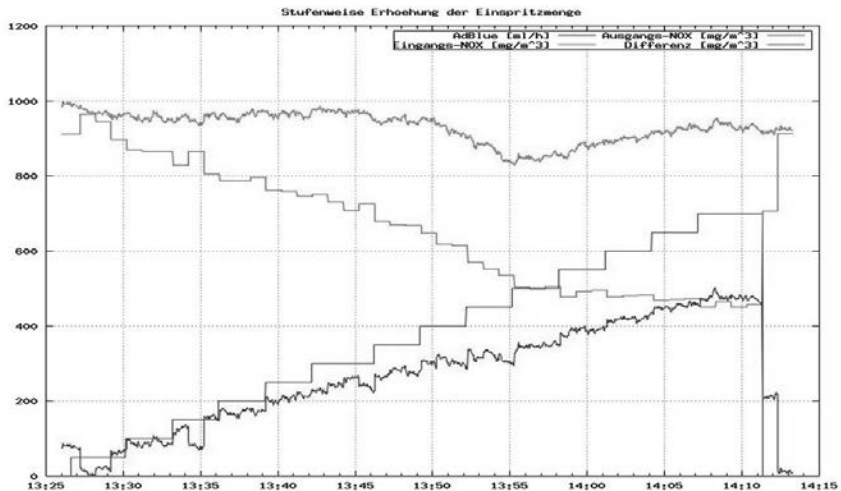


Bild 11: NO_x Reduktion über Einspritzmenge AdBlue® an Biogasmotor

Der Katalysator zeigt bezüglich NO_x Konvertierung auch nach 5.295 Betriebsstunden Volllast noch die gleiche Aktivität wie zum Zeitpunkt des Einbaus. Mit diesem Ergebnis konnte aufgrund der sehr positiven Erfahrungen aus dem Einsatz von Schwerlast LKW gerechnet werden.

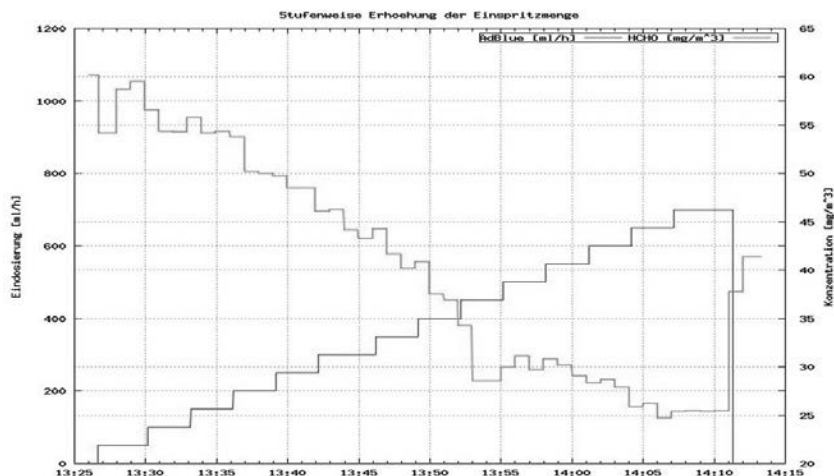


Bild 12: Formaldehyd Reduktion über Einspritzmenge AdBlue®

Sehr viel überraschender war, dass auch die Reduktion von Formaldehyd mit über 80 % noch der Frischkonvertierung entspricht. Die Tatsache, dass während dieser Zeit auf die Reinigung des Biogases von Schwefelwasserstoff komplett verzichtet wurde zeigt die Überlegenheit dieser Technologie gegenüber herkömmlichen Oxidationskatalysatoren.

6. Vorteile der Innovation gegenüber den herkömmlichen Oxidationskatalysatoren

Mit dem neuen 3 Wege Katalysator von Emission Partner wird der Betreiber einer Biogasanlage nicht mehr vor die Wahl gestellt: Verbrauchsoptimierter BHKW Betrieb oder Einhaltung der Emissionsgrenzwerte. Er kann beides erreichen, denn der neue Katalysator reduziert die Stickoxide, die bei optimaler, heißer Verbrennung eben in hohen Konzentrationen anfallen. Die Vorteile des verbrauchsoptimierten Betriebspunktes (3-4 % geringerer Biogasverbrauch, geringerer Methanschlupf) können uneingeschränkt umgesetzt werden und die Emissionen nach TA Luft nachhaltig eingehalten werden.

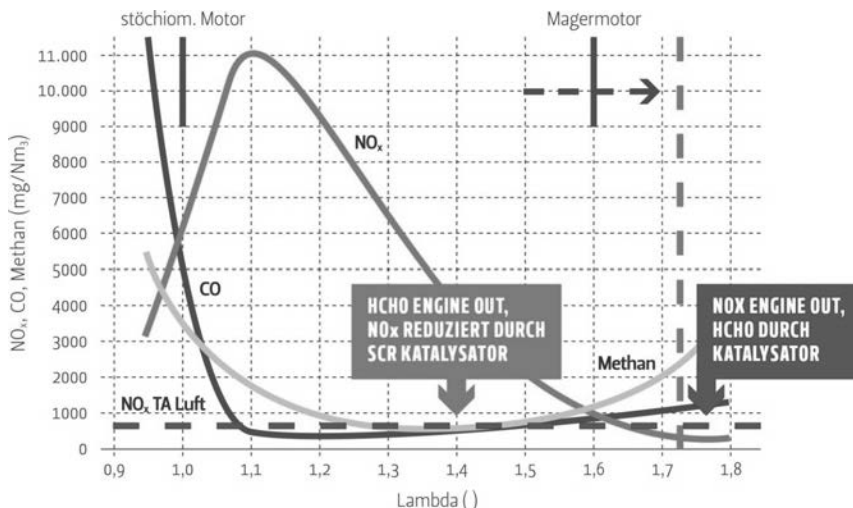


Bild 13: Einsatz eines Reduktionskatalysators im verbrauchsoptimierten Betriebspunkt im Vergleich zum Oxidationskatalysator

Allein der 3-4 % geringere Gasverbrauch summiert sich über das Jahr bei einer Standard 500 kW Biogasanlage mit einem Maisbedarf von ca. 220 Hektar auf 6 bis 9 Hektar Mais. Demgegenüber muss mit einem Einsatz von ca. 4,5 Litern AdBlue® pro Stunde – also ca. 35.000 Litern im Jahr (ca. € 10.000) – gerechnet werden. Gasersparnis und zusätzlicher Betriebsmittelverbrauch halten sich also zurzeit in etwa die Waage.

Da die neue Katalysatortechnologie weitestgehend ohne empfindliche Edelmetalle auskommt, kann auf die Feinstentschwefelung des Biogases verzichtet werden. Der Katalysator ist bezüglich seiner Formaldehydkonvertierung deutlich weniger anfällig gegenüber Schwefeleintrag über das Biogas.

Emission Partner geht davon aus, dass im neuen Betriebspunkt der Methanschlupf signifikant reduziert werden kann. Wieviel das sein wird, wird in einer weiteren Messung ermittelt werden.

Mit Ausblick auf deutlich strengere Emissionsgrenzwerte, wie sie im Vergleich mit den niedrigen Abgasnormen für PKW und LKW nur noch eine Frage der Zeit sind, bietet die neue Katalysatortechnologie großes Potential, da niedrigere NO_x Emissionen einfach über die Harnstoffdosierung eingestellt werden können. Ein entscheidender Vorteil gegenüber dem

Stand der Technik, bei der eine weitere Reduktion der NO_x Emissionen über Verschiebung des Kraftstoff/Luft Gemisches Lambda bei Biogasmotoren kaum noch möglich ist.

Die Autoren sind sich sicher, dass die Umstellung auf die neue Katalysatortechnologie vor diesem Hintergrund nur noch eine Frage der Zeit ist. Mit dieser Technologie könnten auch Zündstrahlmotoren die strengeren NO_x -Abgasgrenzwerte in Italien ohne Probleme einhalten.

7. Danksagung

Emission Partner dankt dem Institut für Verbrennungskraftmaschinen in Braunschweig für konstruktive und freundliche Zusammenarbeit und die Bereitstellung des Synthesegasreaktors. Darüber hinaus bedanken wir uns bei Herrn Ulrich Knelangen aus Friesoythe für die Teilnahme an diesem Pilotprojekt.

8. Referenzen

- [1] Fachverband Biogas e.V.; Branchenzahlen 2012 und Prognose der Branchenentwicklung 2013, http://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE_Branchenzahlen vom 10.9.2013
- [2] Verband Deutscher Maschinen und Anlagenbauer; Abgasgesetzgebungsbroschüre 2011; <http://mus.vdma.org/article/-/articleview/647884> vom 10.9.2013
- [3] Dr. Klaus-Dieter Zanter, Dirk Goeman, Katalysatoren für Biogasanlagen, Joule, Ausgabe Januar 2011; www.emission-partner.de/download vom 10.9.2011.

Stickoxidarme katalytische Nachverbrennung von VOC bei Röstprozessen in der Lebensmittelindustrie am Beispiel von Kaffee

Prof. Dr.-Ing. **Torsten Reindorf**, Hochschule Trier, Trier;
Dipl.-Ing. **Milan Davidovic**, CUTEC Institut GmbH, Clausthal-Zellerfeld;
Dr.-Ing. **Bernd Schricker**, Luft- und Thermotechnik Bayreuth GmbH, Goldkronach

Kurzfassung

Röstprozesse in der Lebensmittelindustrie sind dadurch gekennzeichnet, dass der in den Naturprodukten enthaltene Stickstoff überwiegend in Form von organischen Stickstoffverbindungen freigesetzt wird. Diese werden bei der anschließenden katalytischen Nachverbrennung zum Großteil zu Stickoxiden umgesetzt, wodurch der geforderte Zielwert von $0,35 \text{ g/m}^3$ häufig überschritten wird. Vor diesem Hintergrund wurde im Rahmen eines DBU-Projektes am Beispiel der industriellen Kaffeeröstung ein neues katalytisches Verfahren implementiert und über mehrere Monate getestet. Das Verfahren besteht aus drei Stufen (Oxidation-Reduktion-Oxidation) und ermöglicht ohne Zufuhr von zusätzlichem Reduktionsmittel eine Minderung der Stickoxide von bis zu 50%, bei gleichzeitigem Einhalten der Grenzwerte für C_{ges} und CO.

1. Ausgangssituation

Stickstoff ist neben Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel eines der Hauptelemente von organischen Verbindungen, welche die wichtigste Stoffgruppe in der belebten Natur darstellen. Daher enthalten fast alle Lebensmittel größere Mengen an Stickstoff z. B. in Form von Proteinen, Vitaminen, Aminosäuren und aromatischen Verbindungen. Insofern ist es nicht verwunderlich, dass bei der Wärmebehandlung von Lebensmitteln Stickstoffverbindungen abgegeben werden, wobei in der Regel eine Zunahme der Freisetzung bei höheren Temperaturen festzustellen ist. Dies betrifft insbesondere Röstprozesse mit denen beispielsweise Nüsse, Getreide, Kakao- und Kaffeebohnen behandelt werden, um ihr Aroma zu verändern. Im vorliegenden Beitrag wird zwar exemplarisch die Kaffeeröstung betrachtet, aber es ist anzunehmen, dass die dort gewonnenen Erkenntnisse auf ähnliche Prozesse übertragen werden können.

Unter Rösten von Kaffee versteht man das trockene Erhitzen des Rohkaffees auf Produkttemperaturen bis etwa 250°C. Im Röster (Trommel-, Schalen- oder Fließbett Röster für Chargenbetrieb oder kontinuierlichen Betrieb [1]) werden die Bohnen vom heißen Röstgas umströmt und die Wärme konvektiv auf die Kaffeebohnen übertragen. Die Beheizung des Röstgases erfolgt in der Regel direkt über Gas- oder Heizölbrenner. Zu Beginn des Röstvorgangs werden Feuchtigkeit und Staub aus den Kaffeebohnen freigesetzt. Diese Phase wird als Trocknungsphase bezeichnet. Mit steigender Guttemperatur kommt es im weiteren Verlauf der Röstung zu endothermen chemischen Reaktionen im Röstgut. Diese erreichen bei Guttemperaturen von 150°C ihr Maximum. Ab ca. 180°C treten exotherme chemische Reaktionen auf. In dieser Phase nehmen die Kaffeebohnen ihre braune Farbe an, das typische Kaffeearoma bildet sich und es werden geruchsintensive organische Verbindungen, wie Aldehyde, Alkohole, Phenole, Carbonsäuren, Carbonsäureester, Ketone, stickstoffhaltige Verbindungen, wie z. B. Koffein sowie Kohlenmonoxid und Kohlendioxid freigesetzt. Grosch gibt an, dass bis 1994 insgesamt 835 flüchtige Verbindungen im Röstkaffee nachgewiesen werden konnten, darunter aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, alkohole, Aldehyde, Pyrrole uvm. [2]. Außerdem werden in dieser Phase, die auch als die eigentliche Röstphase bezeichnet wird, Partikel in Form von Kaffeehäutchen emittiert. Ab ca. 230°C beginnt die Verkohlung des Röstgutes.

Insgesamt werden beim Rösten zwischen 45 g und 73 g Wasser, 50 g bis 110 g organische Verbindungen und 15 g bis 35 g sonstige Stoffe (anorganische Gase, organische Stäube insb. Kaffeehäutchen) pro Kilogramm Rohkaffee freigesetzt und vom Röstgas aufgenommen [1]. Vom im Rohkaffee enthaltenen Koffein (Arabica: ca. 1,2%; Robusta: ca. 2,2%) werden dabei ca. 10% bis 15% sublimiert. Der Koffeingehalt des Röstkaffees ändert sich dadurch kaum.

Gemessen an der Erzeugung verschiedener Kaffeeprodukte in den EU27 Staaten von knapp 2,3 Mio. Tonnen im Jahr 2011 ist Deutschland mit einem Anteil von etwa 37% der größte Produzent [3]. Betrachtet man nur die hiesige Herstellung von Röstkaffee von ca. 540.000 t/a entspräche dies bei der o. g. Freisetzung einem Gesamtmassenstrom an organischen Verbindungen im Rohgas von 27.000 bis 59.400 Tonnen pro Jahr.

Die Reinigung des Rösterabgases erfolgt im Allgemeinen durch Entstaubung mittels Zyklonabscheidern und bei Großanlagen (Tagesproduktion > 500 kg [1]) zusätzlich durch katalyti-

sche Nachverbrennung (KNV), sowie in einigen Fällen durch thermische Nachverbrennungsanlagen mit rekuperativer Abluftvorwärmung (TNV) [4]. In jüngerer Zeit werden auch thermische Nachverbrennungsanlagen mit regenerativer Abluftvorwärmung (RNV) eingesetzt.

Die Kaffeeröstung ist in Deutschland oft als Punktquelle für Emissionen in der Nähe zu Wohngebieten vorzufinden. Dies ist in der historischen Entwicklung und den gewachsenen Strukturen begründet. Wenngleich die Stickoxidmassenströme aus Kaffeeröstanlagen im Vergleich zu Emissionsquellen aus anderen Industriezweigen nicht sehr groß sind, können die teilweise auftretenden hohen Konzentrationen in den Abgasen doch von Bedeutung sein. Die TA Luft [5] enthält daher für solche Produktionsanlagen einen (derzeit noch unverbindlichen) NO_x -Zielwert von $0,35 \text{ g/m}^3$. Während die Emissionsgrenzwerte für CO ($0,10 \text{ g/m}^3$) und C_{ges} (50 mg/m^3 gemäß TA Luft) in der Regel eingehalten werden, erweist sich die Unterschreitung des Stickoxid-Zielwertes insbesondere bei Einsatz einer oxidations-katalytischen Stufe häufig als schwierig. Der Grund hierfür liegt darin, dass die bei der Röstung freigesetzten Stickstoffverbindungen bei der Oxidation in der Abgasreinigungsstufe größtenteils zu NO_x umgesetzt werden. Bild 1 zeigt hierzu Messwerte von Stickoxidkonzentrationen in Abhängigkeit der Betriebstemperatur der Nachverbrennung. Die Temperatureinteilung dient hierbei lediglich zum Unterscheiden verschiedener Abgasreinigungssysteme und nicht dazu, NO_x -Bildungstendenzen aufzuzeigen.

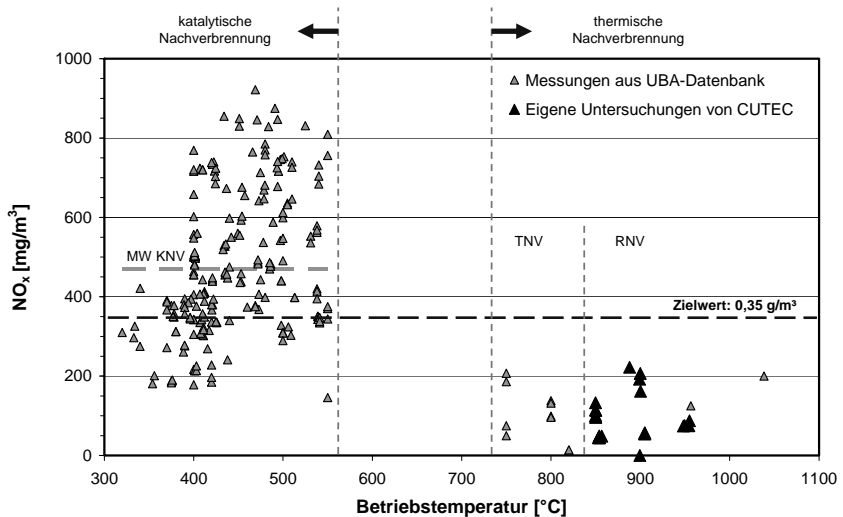


Bild 1: NO_x (Summe von NO und NO_2 , angegeben als NO_2) aus Abgasreinigungsanlagen der Kaffeeröstung

Betrachtet man nur die Abnahmemessungen an katalytischen Nachverbrennungsanlagen, so liegt der Mittelwert aller Werte (470 mg/m^3) um etwa ein Drittel über dem Zielwert. Im Maximum werden sogar einzelne Werte in der Größenordnung von 1.000 mg/m^3 erreicht, abhängig nicht nur von der Reinigungstechnik und -temperatur, sondern auch vom Stickstoff- bzw. Koffeingehalt der eingesetzten Rohkaffeesorten. Dies zeigt anschaulich das vorhandene Optimierungspotential.

Aus Bild 1 könnte die Schlussfolgerung abgeleitet werden, dass Verfahren der thermischen Abgasreinigung generell und insbesondere regenerative thermische Abgasreinigungsverfahren wegen der niedrigen Stickoxidemissionen und des extrem niedrigen Brennstoffbedarfes im Vergleich zu den anderen Verfahren das zukünftige Mittel der Wahl sind. Dem ist Folgendes entgegenzuhalten:

- Im Vergleich zu oxidationskatalytischen Stufen zeichnen sich TNV-Anlagen und im Besonderen RNV-Anlagen durch ein deutlich vergrößertes Bauvolumen und extrem erhöhtes Gewicht aus, so dass sie sich als Nachrüstlösungen in vorhandenen Produktionsanlagen praktisch ausschließen und nur in Fällen kompletter Neubauten infrage kommen.

- Die Investitionskosten von TNV- und besonders RNV-Anlagen liegen i. d. R. deutlich oberhalb derer katalytischer Stufen.
- RNV- und TNV-Anlagen sind nur bedingt für die stark schwankenden Volumenströme bei Chargenröstern geeignet, da der intermittierende Röst- und Kühlbetrieb eine aufwändige Volumenstromregelung erfordert.

Grundsätzlich wäre zwar denkbar die NO_x -Konzentration im Reingas durch eine zusätzliche SCR-Stufe (selective catalytic reduction) zu verringern, jedoch würde hierzu ein zusätzliches Reduktionsmittel benötigt. Aufgrund der potentiellen Gesundheitsgefahr dieser Stoffe (Harnstofflösung, Ammoniakwasser) sind diesbezüglich in der Lebensmittelindustrie große Bedenken vorhanden.

Demnach lässt sich insgesamt ein Bedarf für katalytische Abgasbehandlungsstufen ableiten, die niedrige Stickoxidkonzentrationen ohne zusätzliches Entstickungsmittel erreichen und als Nachrüstlösung geeignet sind.

2. Zielsetzung

Vor diesem Hintergrund wurde im Rahmen des hier vorgestellten Projektes [6] ein katalytisches Nachverbrenungsverfahren entwickelt und erprobt, welches den stickoxidarmen Ausbrand des Abgases ermöglicht, ohne dass ein zusätzliches Reduktionsmittel zugeführt werden muss. Da es mit relativ geringer Baugröße realisiert werden kann, bietet es sich zudem als Nachrüstlösung für bestehende Anlagen an.

3. Prinzip und Aufbau des neuen Verfahrens

Die Idee des neuen patentierten Verfahrens [7] wird anhand von Bild 2 erläutert. Das Röstergas (1), bestehend aus

- den Hauptkomponenten
 - Stickstoff,
 - Sauerstoff,
 - Wasserdampf,
- sowie den Nebenbestandteilen
 - Kohlenstoffdioxid
 - Brennstoff-Stickstoffverbindungen,
 - sonstiger organischer Kohlenstoff,

- Kohlenstoffmonoxid und
- (geringeren Anteilen von) Stickoxiden

wird zunächst in zwei Teilströme aufgeteilt. Der eine Teilstrom durchströmt eine katalytische Voroxidation (OxiKat 1). Es kann in erster Näherung davon ausgegangen werden, dass dort der gesamte organisch gebundene Stickstoff zu Stickstoffmonoxid und der enthaltene Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt werden.

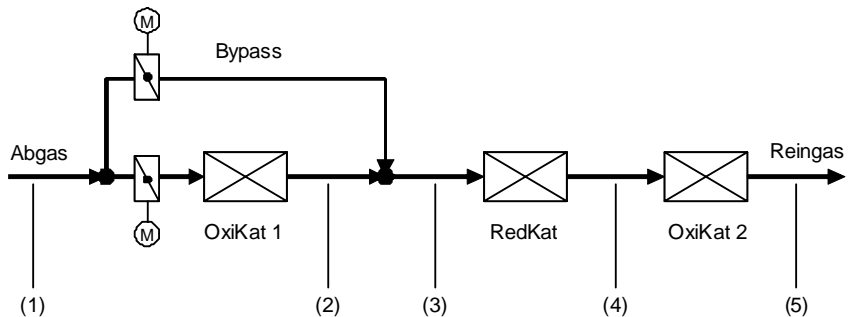
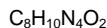
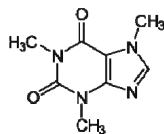


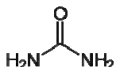
Bild 2: Verfahrensprinzip

Nach diesem OxiKat wird der gereinigte Teilstrom mit dem zweiten unbehandelten Abgasstrom gemischt. Je nach Bypassanteil liegen die Gaskonzentrationen an der Stelle (3) also zwischen denen des voroxidierten Gases (2) und des Abgases (1).

Anschließend durchströmt die Mischung einen Reduktionskatalysator (RedKat), in welchem die im OxiKat 1 gebildeten und vom Abgas bereits mitgeführten Stickoxide teilweise zu molekularem Stickstoff N_2 reduziert werden. Als Reduktionsmittel dienen hierbei das Abgas selbst bzw. die darin enthaltenen organischen Stickstoffverbindungen. Eine typische Verbindung im Rösterabgas ist Koffein, dessen Struktur- und Summenformel in Bild 3 im Vergleich mit den üblichen Reduktionsmitteln (Harnstoff und Ammoniak) gezeigt ist. Wie bereits dargelegt wurde, sind neben Koffein zahlreiche weitere stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe vorhanden. Bei unvollständigem Umsatz in OxiKat 1 ist außerdem anzunehmen, dass auch eine Vielzahl an Reaktionszwischenprodukten enthalten ist.



Koffein



Harnstoff



Ammoniak

Bild 3: Vergleich von Koffein mit üblichen Reduktionsmitteln

Schließlich werden die nach dem Reduktionskatalysator verbleibenden oxidierbaren Bestandteile in der dritten katalytischen Stufe (OxiKat 2) entfernt.

Betrachtet man nur die erste Stufe des Verfahrens (ohne Bypass) so entspricht diese dem momentanen Stand der Technik. Die am Austritt dieses Katalysators vorliegende NO_x -Konzentration kann demnach als Vergleichswert zur Beurteilung des Reduktionsgrades und damit der Wirksamkeit des neuen Verfahrens herangezogen werden. Den Gesamtreduktionsgrad erhält man folglich, indem man den Stickoxid-Gehalt im Reingas (5) zum Gehalt nach OxiKat 1 (Pos. 2) in Beziehung setzt

$$U_{\text{Red,ges}} = 1 - \frac{c(\text{NO})_{(5)}}{c(\text{NO})_{(2)}}.$$

Sind die Abgaskonzentrationen, Umsätze der einzelnen Katalysatoren und der Bypassanteil bekannt, kann man die Reingaskonzentrationen und den Gesamtreduktionsgrad rechnerisch abschätzen. Bild 4 zeigt hierzu ein exemplarisches Rechenergebnis. Durch die Oxidation in der ersten Stufe steigt der NO -Gehalt auf 960 ppm an und wird dann durch die Mischung mit weiterem Rösterabgas auf 438 ppm verringert. Nach dem Reduktionskatalysator wird mit 8 ppm der geringste Wert erreicht, der durch die anschließende Nachoxidation der verbliebenen Kohlenwasserstoffe am Austritt aber wieder auf 144 ppm ansteigt. Der Gesamtreduktionsgrad beträgt somit in diesem Rechenbeispiel ca. 85% und die NO_x -Reingaskonzentration würde mit 296 mg/m^3 den Zielwert unterschreiten. Auch die Konzentrationen von $\text{CO} = 36 \text{ mg/m}^3$ und $\text{C}_{\text{ges}} = 6 \text{ mg/m}^3$ lägen deutlich unter den geforderten Grenzwerten.

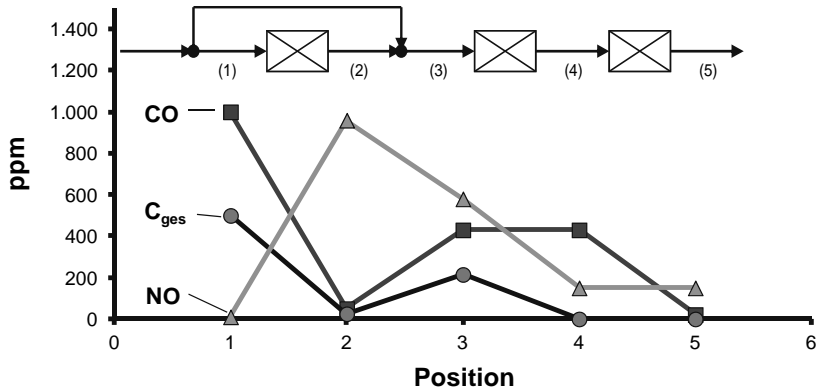


Bild 4: Beispielhafte Konzentrationsniveaus an den einzelnen Positionen (berechnet)

Wie gesagt, handelt es sich hierbei um berechnete Konzentrationen, die auf angenommenen Umsätzen in den einzelnen Katalysatoren basieren ($U_{Ox1} = U_{Ox2} = 95\%$; $U_{Red} = 75\%$). Dies zeigt jedoch, dass das Verfahren vom Grundsatz her funktionieren kann, sofern die erforderlichen Umsätze in den einzelnen Katalysatoren erreicht werden.

4. Messergebnisse

Um den praktischen Nachweis zu erbringen, wurde eine Versuchsanlage aufgebaut und über mehrere Monate hinweg an einem kontinuierlichen Industrieröster im Nebenstrom betrieben. Während des Testbetriebs wurden zahlreiche Versuchseinstellungen abgearbeitet, wobei

- Bypassanteil,
- Volumenstrom bzw. Raumgeschwindigkeit,
- Eintrittstemperatur an OxiKat 1,
- Kaffeesorte und
- Reduktionskatalysator

variiert wurden. Währenddessen wurden die Gaskonzentrationen kontinuierlich aufgezeichnet. Durch Probenahmestellen vor und nach den einzelnen Stufen und eine Messgasumschaltung war es möglich, mit verhältnismäßig geringem Aufwand an Analysatoren, das System durchzumessen. Auf die insgesamt erzielten Ergebnisse kann hier nicht im Einzelnen eingegangen werden, zumal ein Großteil der Einstellungen zum Ziel hatte, die Betriebserfah-

rungen zu sammeln, welche zum sachgerechten Auslegen kommerzieller Anlagen erforderlich sind.

Beispielhaft ist in Bild 5 ein Messergebnis gezeigt, dass die rechnerisch abgeschätzten Konzentrationen (Bild 4) im Großen und Ganzen bestätigt. Der NO_x -Gehalt nach OxiKat 1 (Pos. 2) von 860 mg/m^3 wurde in diesem Fall bis zum Austritt auf 450 mg/m^3 vermindert. Der NO_x -Zielwert der TA-Luft wurde zwar noch nicht erreicht, die Grenzwerte für C_{ges} und CO waren aber mit 28 mg/m^3 bzw. 9 mg/m^3 deutlich unterschritten.

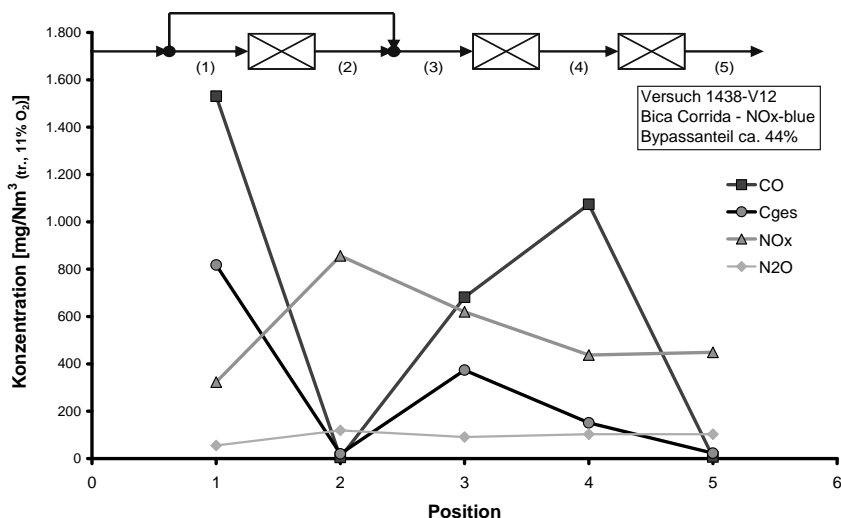


Bild 5: Gemessene Konzentrationen an den einzelnen Positionen (Beispiel)

Der Einfluss des Bypassanteils auf die Reduktion der Stickstoffoxide ist in Bild 6 beispielhaft für einen koffeinreichen Kaffee dargestellt. Es wird deutlich, dass bereits bei geringem Bypassanteil (wenig Reduktionsmittel) eine erhebliche Reduktion der Stickoxide stattfindet. Im Bereich von ca. 35% bis 55% Bypassanteil ist ein breites Maximum des Reduktionsgrades vorhanden, wobei Werte um 60% erreicht werden. Durch das Verfahren wird nicht nur NO_x vermindert, sondern auch N_2O (Distickstoffoxid, Lachgas), dass zwar ebenfalls ein Stickoxid ist, aber beim NO_x -Grenzwert nicht berücksichtigt wird. Der ermittelte Kurvenverlauf ist ähnlich dem der NO_x -Minderung, allerdings ist das Maximum von 30% deutlich geringer (bedingt

durch sehr viel kleinere Ausgangskonzentrationen im Bereich 100..200 mg/m³) und wird bereits bei etwas geringeren Bypassanteilen erreicht.

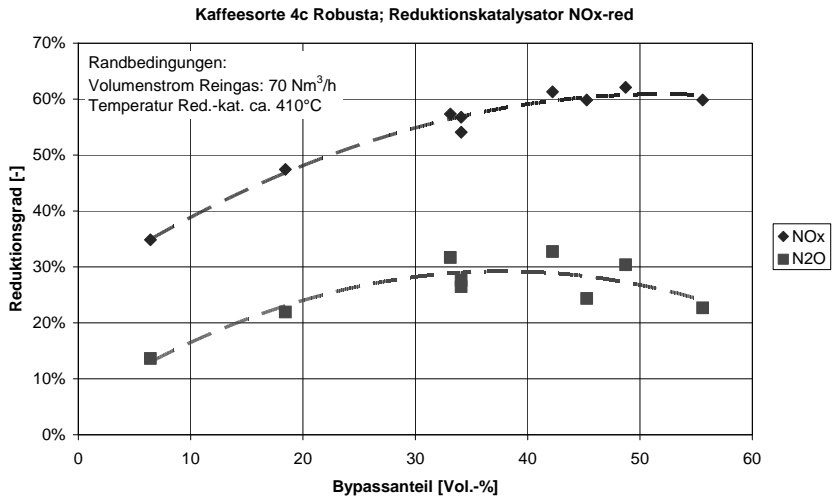


Bild 6: Einfluss des Bypassanteils auf die Reduktionsgrade von NO_x und N₂O

Die gezeigte Abhängigkeit des Reduktionsgrads vom Bypassanteil hat einen entscheidenden Vorteil. Dadurch, dass der maximale Reduktionsgrad nur wenig vom Bypassanteil abhängt, kann die Industriearrangement so gestaltet werden, dass ohne Regelorgan immer ein Bypassanteil von ca. 50% erreicht wird. Bild 7 zeigt hierzu die Ausführungsskizze für eine Anlage mit einem Abgasstrom von 3.000 m³/h. Der feste Bypassanteil wird dadurch erzielt, dass in der ersten Verfahrensstufe die Katalysatorwaben zur Voroxidation mit inerten Waben abgewechselt werden. Am Austritt der ersten Stufe ist ein statischer Mischer vorgesehen, der die Aufgabe hat, die Ströme des unbehandelten und gereinigten Teilstroms aufzuheben. Anschließend werden die zweite (Reduktion) und dritte Stufe (Nachoxidation) durchströmt, wobei der dazwischen liegende Leerraum ein weiteres Durchmischen des Gases ermöglichen soll. Im Vergleich zum Stand der Technik (einstufige Oxidation mit zwei Lagen Katalysatoren) kommt lediglich eine weitere Lage von Reduktionskatalysatoren hinzu. Dadurch wird es in vielen Fällen möglich sein, dieses neue Verfahren an Ort und Stelle der bisherigen katalytischen Nachverbrennung in das vorhandene Anlagengefüge zu integrieren.

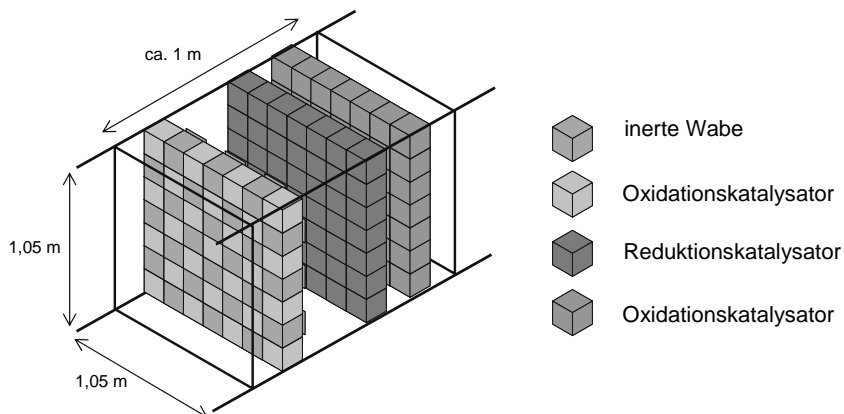


Bild 7: Mögliche Bauform einer industriellen Ausführung

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des vorgestellten Projektes [6] wurde ein neues patentiertes Verfahren [7] zur stickoxidarmen Nachverbrennung von Abgasen aus Kaffeeröstern getestet. Insgesamt konnten bei einer Vielzahl von Einstellungen sehr zufriedenstellende Ergebnisse gewonnen werden. So lagen die höchsten erzielten Reduktionsgrade bei ca. 60% bei absoluten NO_x -Konzentrationen im Reingas zwischen 400 mg/m^3 und 500 mg/m^3 . (je nach produzierter Kaffeesorte und eingesetztem Reduktionskatalysator). Zwar wurde der Zielwert von 350 mg/m^3 im bisherigen Versuchsbetrieb nicht unterschritten, die Ergebnisse lassen aber erwarten, dass nach weiterer Optimierung des Verfahrens der Zielwert bei industriellen Ausführungen unterschritten werden kann. Erstes Interesse von Seiten der Industrie wurde zwar bereits bekundet, die dauerhafte Ausrüstung eines Rösters mit einer Vollstromanlage steht aber noch aus. Neben der Kaffeeindustrie wird das Verfahren auch bei anderen ähnlichen Prozessen in der Lebensmittelindustrie einsetzbar sein. Je nach Qualität des Abgases sollten aber zunächst experimentelle Voruntersuchungen durchgeführt werden, um die Eignung insbesondere der Katalysatoren zu validieren.

- [1] VDI 3892: Emissionsminderung - Röstkaffee produzierende Industrie - Anlagen mit einer Tagesproduktion von mindestens 0,5 Tonnen Röstkaffee, März 2015
- [2] Grosch, W.: Warum riecht Kaffee so gut? Chemie in unserer Zeit, 30. Jahrg. 1996 Nr. 3, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1996
- [3] European Coffee Federation: European Coffee Report 2012/2013
- [4] von Postel, E.; Erich, E.; Grüning, F.: Emissionsminderung für kleine Kaffeeröstanlagen mittels neuartigen Katalysators und angepasster Verfahrensführung, gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (Az. 15983), Abschlussbericht, 2007 (unveröffentlicht)
- [5] Erste allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz, Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft TA Luft vom 24. 07.2002. Gemeinsames Ministerialblatt vom 30. Juli 2002 (GMBL 2002, Heft 25 – 29, S. 511 – 605)
- [6] Schricker, B.; Davidovic, M.; Reindorf, T.: Entwicklung eines neuen katalytischen Verfahrens zur Minderung der Stickoxidemissionen ohne zusätzliche Hilfsstoffe am Beispiel von Kaffeeröstanlagen- „Kaffee-DeNOx“ -, gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (Az. 29661), Abschlussbericht, 2015
- [7] Carlowitz, O.; Euler, St.; Reindorf, T.; Schricker, B.: Verfahren zur Stickoxidarmen Oxidation von Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen und Vorrichtungen hierfür, Patent WO 2013/004711 A1, 2011

Gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt



Emissionen von Nanopartikeln aus Anlagen und Prozessen – von der Produktion bis zum Recycling

Dr. Astrid C. John, Dipl.-Ing. H. Kaminski, Dr. C. Nickel,
Dr. U. Quass, Dr. B. Stahlmecke, Prof. Dr. T.A.J. Kuhlbusch,
Luftreinhaltung & Nachhaltige Nanotechnologie;
Dr. C. Asbach, Luftreinhaltung & Filtration, IUTA e.V., Duisburg

Kurzfassung

Nanomaterialien werden in zunehmendem Umfang in Produkten eingesetzt und parallel dazu steigt die Produktion an Nanoobjekten, d. h. an Partikeln mit Durchmessern von < 100 nm in ein bis drei Dimensionen. Bisher wurden mögliche Freisetzungen von technisch hergestellten Nanopartikeln insbesondere an Arbeitsplätzen und aus Produkten untersucht.

Der Beitrag widmet sich einer systematischen Betrachtung über Freisetzungsprozesse von Nanopartikeln in die Umwelt und stellt Studien zum Stand des derzeitigen Wissens vor.

1. Einleitung, Definitionen und aktuelle Forschung

Die Europäische Kommission veröffentlichte am 18. Oktober 2011 einen ersten gemeinsamen Definitionsentwurf zu "Nanomaterial". Dabei handelt es sich um ein "2. ...natürliches, bei Prozessen anfallendes oder hergestelltes Material, das Partikel in ungebundenem Zustand, als Aggregat oder als Agglomerat enthält, und bei dem mindestens 50 % der Partikel in der Anzahlgrößenverteilung ein oder mehrere Außenmaße im Bereich von 1 nm bis 100 nm haben. In besonderen Fällen kann der Schwellenwert von 50 % für die Anzahlgrößenverteilung durch einen Schwellenwert zwischen 1 % und 50 % ersetzt werden, wenn Umwelt-, Gesundheits-, Sicherheits- oder Wettbewerbserwägungen dies rechtfertigen. 3. Abweichend von Nummer 2 sind Fullerene, Graphenfloccen und einwandige Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit einem oder mehreren Außenmaßen unter 1 nm als Nanomaterialien zu betrachten." [1]

Weiterhin kann man Nanoplättchen (mit mindestens einer Dimension im Nanometerbereich), Nanofasern (mit mindestens zwei Dimensionen im Nanometerbereich) und Nanopartikel (mit mindestens drei Dimensionen im Nanometerbereich) unterscheiden, die auch als Nanoobjekte zusammengefasst werden. Nanoobjekte werden aufgrund ihrer Eigenschaften in vielen Bereichen und Produkten eingesetzt und es ist zukünftig mit einer weiteren Zunahme an Produkten und Anwendungen, auch im Verbraucherbereich, zu rechnen. Das Nanotechnology Consumer Products Inventory (CPI, [2], <http://www.nanotechproject.org/cpi/>) listet aktuell

(02/2016) 1827 Konsumgüter von 715 Firmen in 33 Ländern. Die meisten Produkte entfallen dabei mit 50 % auf die Kategorie "Gesundheit und Fitness", gefolgt von "Haus und Garten" mit 19 %. Silber ist das mit 24 % am häufigsten aufgeführte Nanomaterial, wobei aber etwa die Hälfte der Produkte, die in der Datenbank erfasst sind, die Art des enthaltenen Nanomaterials nicht spezifiziert.

Die stetige Zunahme der Anwendungen und somit die höhere Wahrscheinlichkeit einer Exposition gegenüber Nanomaterialien erhöht die Notwendigkeit einer wissenschaftlichen Auseinandersetzung insbesondere über mögliche Auswirkungen auf Mensch [3] und Umwelt [4]. Dies spiegelt sich auch in den zur Verfügung gestellten Forschungsmitteln, beispielsweise von der EU-Kommission, wider: vom 5. bis 7. Forschungsrahmenprogramm stiegen die für "Forschungsprojekte zu möglichen Umwelt- und Gesundheitsauswirkungen der Nanotechnologien" zur Verfügung gestellten Mittel von 2.5 Mio. € über 30 Mio. € auf 102 Mio. €. Im Bereich der Nanotoxikologie sowie dem Arbeits- und Verbraucherschutz erfolgten viele neue Entwicklungen im Bereich der Messtechnik, Freisetzung- und Expositionsbeurteilung sowie Sicherheitsmaßnahmen. Leider ist trotz der gestiegenen Forschungsausgaben aufgrund der Komplexität des Themas der Kenntnisstand über Freisetzungsszenarien, Verhalten, Verbleib und Auswirkungen von nanoskaligen Partikeln im Verlauf ihres Lebenszyklus in der Umwelt immer noch recht lückenhaft. Nanoskalige Varianten eines Materials verhalten sich häufig anders in der Umwelt als deren größer strukturierte Varianten ("Bulk-Material") [5-7], was eine Risikobewertung aufgrund vorhandener Daten, die sich auf das Bulk-Material beziehen, erschwert bzw. nicht erlaubt.

Während sich die ersten Projekte im Bereich Nanosafety Research zum größten Teil mit toxikologischen Fragestellungen beschäftigten (z. B. CELLNANOTOX (EU), NANOTOX (EU), NanoCare (BMBF)) gewinnen inzwischen zunehmend Betrachtungen zur Freisetzung und Exposition in der Umwelt sowie Risk Assessment an Bedeutung (z. B. NanoFASE (EU), ENPRA (EU), NANOHOUSE (EU), NanoUMWELT (BMBF)). Weiterhin widmen sich aktuelle Studien verstärkt einer möglichen Kategorisierung, um die Vielzahl an Nanomaterialien mit ähnlichen Eigenschaften bezüglich z. B. Toxikologie, Ökotoxikologie und Freisetzungverhalten zu gruppieren und die Eigenschaften neuer Materialien besser vorhersagen zu können (z. B. NanoREG (EU), NanoToxClass (EU), nanOxiMet (Era-Net SIINN), nanoGRAVUR (BMBF)).

Zur Beurteilung, ob und wie Nanomaterialien in die Umwelt gelangen, sind Untersuchungen entlang des kompletten Lebenszyklus notwendig.

2. Wo, wann und wie können Nanomaterialien freigesetzt werden?

Eine Freisetzung von Nanomaterialien ist während des gesamten Lebenszyklus von der Herstellung der Nanomaterialien und der Endprodukte über deren Nutzung bis zur Behandlung nach Nutzungsende in Kläranlagen, Müllverbrennungsanlagen, Deponien oder beim Recycling möglich. Betroffene Umweltkompartimente sind sowohl Luft als auch Böden, Gewässer und Sedimente.

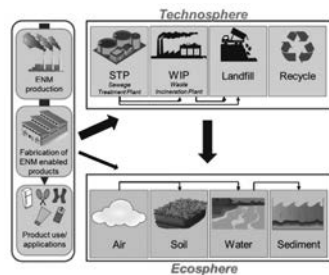


Bild 1: Überblick über mögliche Freisetzungen von Nanomaterialien (aus [8])

2.1 Freisetzung während der Produktion

Nahezu jeder industrielle Herstellungs- und Verarbeitungsprozess besitzt das Potential einer Partikelfreisetzung in die Umgebungsluft. Die Emissionen können dabei einerseits als geführte Abgasströme entstehen, z. B. bei gezielten Verbrennungsprozessen oder Absaugungen in Lackierereien oder an Schweißraucharbeitsplätzen. Weiterhin können diffuse Emissionen entstehen, z. B. durch Dachreiter auf Produktionshallen oder beim offenen Materialumschlag. Grundsätzlich können solche Emissionen auch bei der Herstellung und Verarbeitung von Nanomaterialien auftreten. Im Gegensatz zu den unbeabsichtigt bzw. unerwünscht entstandenen nanoskaligen Partikeln, die üblicherweise als "ultrafeine Partikel (UFP)" bezeichnet werden, besteht an den gezielt hergestellten Produktnanopartikeln ein wirtschaftliches Interesse, so dass Verluste durch Emissionen auch aus kommerziellen Gründen zu vermeiden sind.

Die meisten Untersuchungen zur Freisetzung von Nanomaterialien während der Produktion wurden in Hinblick auf den Arbeitsschutz durchgeführt und betrachten daher die Exposition an Arbeitsplätzen in den entsprechenden Produktionsanlagen. Verschiedene Studien haben gezeigt, dass bei der Herstellung und Verarbeitung von Nanomaterialien bei sachgemäßer Handhabung keine freien nanoskaligen Partikel emittiert werden. Lediglich in Störfällen wurden signifikante Emissionen beobachtet [9]. Die Betrachtung der Freisetzung bezieht sich dabei aber auf die Exposition am Arbeitsplatz, Partikelkonzentrationen in Absaugungsanlagen etc. wurden dagegen nicht betrachtet. Im Gegensatz zu den genannten Nanoobjekten

< 100 nm wurde eine Freisetzung von agglomerierten Nanoobjekten, in der Regel > 300 nm, häufig beobachtet, insbesondere beim offenen Umgang mit pulverförmigen Nanomaterialien [10-12].

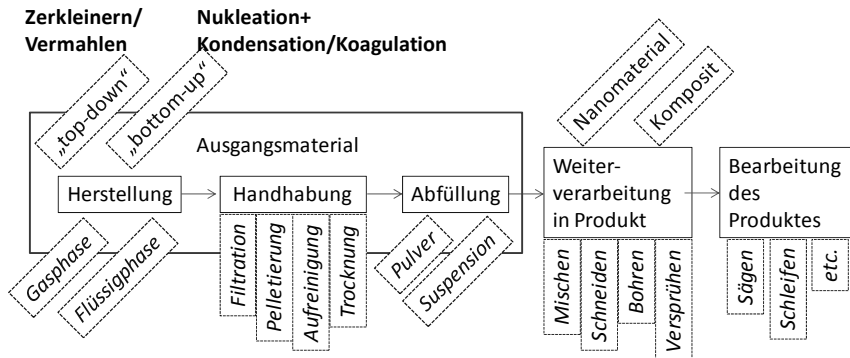


Bild 2: Schritte bei der Produktion von Nanomaterialien (nach [9])

Abbildung 2 gibt einen Überblick über die bei der Produktion von Nanomaterial-enthaltenden Erzeugnissen wichtigen Schritte. Mengenmäßig führend (weltweit 8 Mt/a) ist nach wie vor die Herstellung von Industrieruß ("Carbon Black") [13], gefolgt von anorganischen Oxidpartikeln, insbesondere SiO_2 und TiO_2 . Im Gegensatz zu Carbon Black, das grundsätzlich Primärpartikel im nanoskaligen Bereich enthält, beträgt z. B. das Produktionsvolumen von nano- TiO_2 weniger als 1 % der produzierten Menge von TiO_2 -Pigmenten von weltweit 5 Mt/a in 2009 [14-15]. Im Bereich von 1000 t/a folgen Carbon Nanotubes (CNT) und silikatische Partikel ("nanoclays") sowie viele weitere, teilweise sehr diversifizierte Nanopartikel (z. B. Nanosilber, Quantendots) [2], die im Kilogramm bis Tonnenmaßstab hergestellt und genutzt werden.

2.2 Freisetzung während der Nutzung

Während der Nutzung von Nanomaterial-haltigen Produkten können Freisetzungen über mechanische, thermische oder chemische Prozesse erfolgen (siehe Abbildung 3). Bei Nanoobjekten, die fest in eine Matrix eingebunden sind, ist die Freisetzung eher gering. Untersuchungen von nano- TiO_2 -haltiger Fassadenfarbe zeigten z. B. eine Freisetzung von 0.007 % des gesamten Titans während 113 Bewitterungszyklen [16]. Es besteht jedoch das Problem, dass sich das Matrixmaterial aufgrund der photokatalytischen Aktivität des nano- TiO_2 schneller zersetzt als bei Einsatz von Pigment- TiO_2 . Kein einheitliches Verhalten wurde dagegen

für Silber festgestellt. In einer Studie an Fassadenfarben waren innerhalb eines Jahres 30 % des nano-Ag ausgewaschen [17], eine andere Studie fand bei Bewitterungsversuchen geringe Ti-Konzentrationen, aber kein Silber oberhalb der Nachweisgrenze von 0.1 µg/l [18]. Zu ähnlichen Ergebnissen kam die Studie "UMSICHT" (BMBF) bezüglich des Auswaschens von nano-Silber aus Textilien. Dabei wurde deutlich, dass die Art der Textilherstellung entscheidend dafür ist, ob und in welcher Menge die Silbernanopartikel in die Umwelt gelangen: im Idealfall so gut wie nichts, im schlechtesten Fall nahezu alles [19].

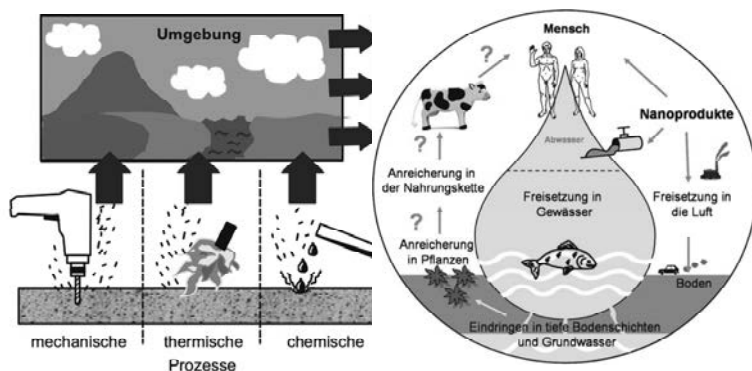


Bild 3: Möglichkeiten der Freisetzung von Nanomaterialien und Exposition (nach [20])

2.3 Freisetzung nach Nutzungsende

Wird ein Nanomaterial-haltiges Produkt am Ende des Lebenszyklus ordnungsgemäß entsorgt, so kann es entweder dem Recycling oder der Abfall-/Abwasserbehandlung zugeführt werden. Dabei kommen mechanische und/oder thermische und/oder chemische Prozesse zum Einsatz, die eine Freisetzung der enthaltenen Nanomaterialien bewirken können.

Untersuchungen zum thermischen Verhalten von Carbon Nanutubes (CNT) in unterschiedlichen Matrices (PA=Polyamid, PC=Polycarbonat, PE=Polyethylen) wurden z. B. im Rahmen des Projektes CarboLifeCycle [21] durchgeführt. Eine Freilegung der CNT kann dann erfolgen, wenn das Matrixmaterial bei niedrigeren Temperaturen degradiert als die CNT. Abbildung 4 zeigt eine REM-Aufnahme eines Komposits mit teilweise freigelegten CNT nach thermischer Belastung bis 560°C (links) sowie einen Vergleich der Gewichtsabnahme unterschiedlicher Materialien mit steigender Temperatur (rechts). Die Versuche zeigten, dass es bei unkontrollierten Verbrennungsprozessen (zu geringe Temperaturen und Sauerstoffkonzentrationen) zu einer Freilegung von CNT aus dem Matrixmaterial kommen kann. Bei einer

kontrollierten Verbrennung dagegen werden die CNT vollständig umgesetzt, so dass keine Freisetzung erfolgt [21-22]. Ob dies auf die Verhältnisse in realen (Müll)-Verbrennungsanlagen zutrifft, muss aber überprüft werden. Eine Studie mit C_{60} , das isoliert bei $\sim 500^\circ\text{C}$ komplett umgesetzt wird, stellte beispielsweise eine Freisetzung bei der Verbrennung fest, was evtl. mit einer Verhinderung der vollständigen Oxidation durch andere Abfallbestandteile erklärt werden kann [23].

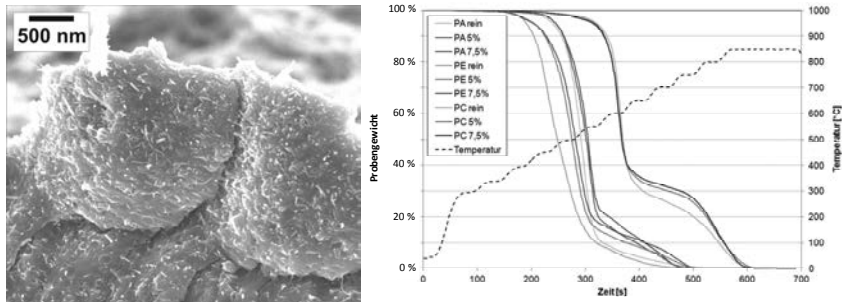


Bild 4: (Links) teilweise freigelegte CNT-Fasern eines CNT-Polycarbonat-Komposit nach thermischer Belastung bis 560°C in einem TGA-(thermogravimetrische Analyse)Experiment mit 20 Vol.% O_2 ; (rechts) kumulative Darstellung der Thermogramme von Mikrotom-Proben der einzelnen Materialien mit unterschiedlichen CNT-Gehalten [21]

Eine Studie an einem Ofen einer realen Müllverbrennungsanlage mit einer Kapazität von 8.5 t/h mit CeO_2 -Nanopartikeln [24] hat gezeigt, dass diese sich lose an die festen Verbrennungsrückstände anlagern und mit aktueller Filtertechnologie entfernt werden können. Dabei verblieb mit 81 % der Großteil in der Rostasche und 19 % gelangten in die Flugasche. Die Emissionskonzentration der CeO_2 -Nanopartikel lag in einem Versuch unterhalb des Detektionslimits, in einem weiteren Versuch bei 0.0004 % der gesamten CeO_2 -Masse. In dem untersuchten Fall fand keine physikalische oder chemische Veränderung der Nanopartikel statt. Dies bedeutet, dass eine Emission in die Luft durch die thermische Abfallverwertung zwar vermeidbar ist, möglicherweise ergibt sich aber eine Freisetzung, wenn der gefilterte Staub deponiert wird. Modellierungen für die Schweiz ergaben, dass unter 100 kg/a an CNT auf Deponien verbracht werden, unter 5 t/a für nano-Ag und nano-ZnO und ca. 150 t/a für das relativ weit verbreitete und inerte TiO_2 [23].

Eine Laborstudie mit TiO_2 , NiO, Silber, CeO_2 , Fe_2O_3 , CdSe/ZnS Quantendots und C_{60} hat gezeigt, dass - mit Ausnahme von C_{60} - der Großteil der Nanomaterialien im Ascherückstand

verbleibt und ihre ursprüngliche Größe und Morphologie behält. Allerdings konnte nicht ausgeschlossen werden, dass z. B. Änderungen der Kristallstruktur auftreten, die ein verändertes physikalisch-chemisches Verhalten und somit verändertes Transport- und Umweltverhalten nach sich ziehen. Interessanterweise verringerte der Zusatz der Metalloxide oder C_{60} die Konzentration von partikelgebundenen PAHs, wohingegen das metallische Silber deren Konzentration erhöhte. Die Autoren schätzten unter der Annahme, dass 13 % des Abfalls 0.1 % Nanomaterialien enthalten, für eine typische Müllverbrennungsanlage mit einem Tagesdurchsatz von 100 Tonnen eine Emission von ca. 0.1 kg - 1.5 kg Nanomaterialien pro Jahr über das Abgas, entsprechend 0.02 % - 0.25 % des angegebenen Nanomaterials [25]. Ähnliche Ergebnisse zeigten diverse Studien an (Modell-)Kläranlagen, in der mehr als 90 % der Nanomaterialien (Ag, TiO_2 , CeO, C_{60} , ZnO) im Klärschlamm zurückgehalten wurden [26]. Auch hier ergibt sich somit eine Anreicherung der Nanomaterialien in den festen Rückständen der Abfallbehandlung.

3. Wie kann die Freisetzung von Nanomaterialien detektiert werden?

Grundsätzlich kann eine Freisetzung von Nanomaterialien in die Umweltkompartimente Luft, Wasser und Böden erfolgen. Dieses Kapitel konzentriert sich auf die Emission in Luft, da für den Menschen die inhalative Aufnahme zur Zeit als der Hauptaufnahmepfad gesehen wird [27].

In der Luftqualitätsüberwachung werden mit PM₁₀ und PM_{2.5} die Massenkonzentrationen des Feinstaubes im Mikrometer- und Submikrometerbereich bestimmt. Zur Quantifizierung nanoskaliger Partikel ist diese Metrik jedoch zu unempfindlich, so dass zumeist anzahlbasierte Messungen zum Einsatz kommen. Für zeitaufgelöste Messungen werden häufig Kondensationskernzähler (CPC) verwendet, für die zusätzliche Erfassung des Größenspektrums werden Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), Fast Mobility Particle Sizer (FMPS) oder Electrical Low Pressure Impactor (ELPI) eingesetzt. Streulichtphotometer sind nur empfindlich gegenüber Partikeln größer als ca. 200 nm und daher zur Detektion von Nanopartikeln ungeeignet. Ein Nachteil der genannten Methoden ist die Tatsache, dass nicht zwischen Produktpartikeln und Hintergrundaerosol bzw. im Produktions- und Verarbeitungsprozess unbeabsichtigt entstandenen ultrafeinen Partikeln unterschieden werden kann. Hierüber gibt eine chemische Charakterisierung nähere Auskunft, wozu die Partikel per Filtration, Impaktion oder elektrostatischer Abscheidung gesammelt werden müssen. Soll zusätzlich die Morphologie der Partikel untersucht oder eine genaue Größenbestimmung zusammen mit der chemischen Zusammensetzung durchgeführt werden, so ist eine aufwändige elektronenmikroskopische Analyse erforderlich (REM bzw. REM-EDX).

Die Messstrategie richtet sich danach, ob die Freisetzung als geführte Emission mit der Abfuhr des Prozesses auftritt oder als diffuse Emission, beispielsweise beim Öffnen des Reaktors oder Umfüllen des Produktes. Die meisten Untersuchungen zur Freisetzung von Nanopartikeln wurden in Hinblick auf den Arbeitsschutz durchgeführt und betrachten daher die Exposition an Arbeitsplätzen in den entsprechenden Produktionsanlagen [9]. Um die prozessbedingte Nanopartikelfreisetzung vom Hintergrund unterscheiden zu können, werden entweder Messungen am entsprechenden Arbeitsplatz und an einer repräsentativen Vergleichsmessstelle durchgeführt, oder die Untersuchungen finden am betreffenden Arbeitsplatz mit und ohne "Nanopartikel-Aktivität" statt. Wie kritisch diese Unterscheidung sein kann, zeigten beispielsweise Untersuchungen an Carbon Black Arbeitsplätzen, an denen im Abfüllbereich erhöhte Konzentrationen an ultrafeinen Partikeln detektiert wurden, die aber aller Wahrscheinlichkeit nach nicht von Carbon Black Emissionen verursacht wurden, sondern von Gabelstaplerbewegungen und Gasheizungen [10].

Die genannten Studien wurden in der Regel mit stationären Geräten durchgeführt, die nur wenige (repräsentative) Messpunkte im Bereich der Nanomaterialproduktion und -verarbeitung abdecken können. Diese stationären Werte sind jedoch nur bedingt aussagekräftig zur Überwachung der Exposition der Mitarbeiter an den entsprechenden Nanopartikel-Arbeitsplätzen, da hierfür Probenahmen im Atembereich der betreffenden Person, d. h. im Abstand von max. 30 cm von Mund und Nase, genommen werden müssen [28]. Diese unbefriedigende Vorgehensweise ließ sich jedoch nicht vermeiden, da für personengebundene Messungen keine geeignete Messtechnik für die Detektion von Nanopartikeln zur Verfügung stand. Erst in letzter Zeit wurden tragbare Geräte entwickelt und eingesetzt, mit denen die tatsächliche Belastung eines Arbeiters zeitaufgelöst einschließlich möglicher Konzentrationspitzen erfasst werden kann. Dabei zeigte sich, dass die Konzentrationen von nanoskaligen Partikeln räumlich teilweise extrem variabel sind, so dass stationäre Messungen die persönliche Exposition nur ungenügend wiedergeben [29]. Zur Zeit sind drei Nanopartikelmonitore kommerziell verfügbar (DiSCmini (Testo AG, Titisee-Neustadt, Deutschland), Partector (naneos particle solutions GmbH, Windisch, Schweiz) und nanoTracer (oxilixity B.V., Eindhoven, Niederlande)), die batteriebetrieben sowie klein und leicht genug sind, um an einem Gurt o. ä. befestigt direkt bzw. über einen Schlauch im Atembereich des Trägers messen zu können. Das Messprinzip aller drei Geräte basiert auf der unipolaren Diffusionsaufladung eingesaugter Aerosolpartikel und anschließender Messung des durch die geladenen Partikel hervorgerufenen Stroms. Die mittlere Anzahl an Elementarladungen pro Partikel ist eine Funktion der Partikelgröße und materialunabhängig. Mit Hilfe eines Kalibrierfaktors kann aus dem gemessenen Strom die alveolar lungendeponierbare Oberfläche (LDSA, lung deposited

surface area) berechnet werden, der erfasste Größenbereich beträgt dabei 20 nm - 400 nm. Die Oberflächenkonzentration wird als ein noch besseres Maß zur Beschreibung gesundheitlicher Effekte von Nanopartikeln gesehen als die Anzahlkonzentration [30]. Im Rahmen des Projektes nanoIndEx werden die drei Monitore insbesondere hinsichtlich Messgenauigkeit und Feldtauglichkeit evaluiert. Die Untersuchungen ergaben, dass alle Geräte robust arbeiten und eine Genauigkeit und Vergleichbarkeit von $\pm 30\%$ oder besser erreichen. Ein weiteres wichtiges Ergebnis der Vergleichsmessungen war die Erkenntnis, dass zur Probenahme nicht nur wie üblich leitfähige, sondern auch silikonfreie Schläuche eingesetzt werden müssen, da es sonst zu massiven Minderbefunden (bis Faktor 3) der gemessenen Konzentrationen kommen kann [31].

Noch wesentlich schwieriger als die Detektion von Nanomaterialien innerhalb oder im Nahbereich einer Produktionsanlage gestaltet sich der Nachweis in der Umwelt. Hier sind deutlich niedrigere Konzentrationen zu erwarten, so dass ein sehr hoher Messaufwand notwendig wäre, weshalb zur Abschätzung von Nanopartikelkonzentrationen in der Umwelt meist Modellierungen eingesetzt werden. Im kürzlich angelaufenen EU-Projekt NanoFASE wird beispielsweise ein integriertes Exposure Assessment Framework entwickelt, das es erlaubt, die gesamte Breite der industriellen Nanomaterialien und deren Produkte im regulatorischen Bereich harmonisiert zu beurteilen. Ein Fokus dabei ist, die Modellierung gefasster und diffuser Emissionen aus Produktionsanlagen mittels Messungen in der Umgebung von Anlagen zu evaluieren.

Diffuse Emissionen aus Produktionsanlagen können über Dachreiter, Unfälle wie Sackplatzler oder beim Prozessieren bzw. der Weiterverarbeitung von Nanoobjekten entstehen. Zur Abschätzung, ob durch diese Prozesse größere Mengen freigesetzt werden, können spezifische Untersuchungen wie z. B. das Staubungsverhalten herangezogen werden, aber ob diese Modellszenarien die Wirklichkeit wiedergeben muss durch Felduntersuchungen belegt werden. Zur Zeit laufen hierzu verschiedene Studien in Frankreich und Deutschland, die aber noch nicht veröffentlicht wurden. Im Rahmen von NanoFASE werden dann basierend auf den Prozess- und Feldstudien nanospezifische Emissionssubmodule weiterentwickelt und in existierende Modelle integriert, z. B. in das multi-media fate model SimpleBox4Nano für die Anwendung in EUSES.

Wie schwierig eine quantitative Abschätzung der Emissionen von Nanomaterialien ist, zeigt auch der Abschlussbericht des Projektes "Industrial emissions of nanomaterials and ultrafine particles" [32], in dem zwar Zahlen für die Emissionen von ultrafeinen Partikeln (UFP) für verschiedene Industriezweige genannt sind, für die Emission von bewusst hergestellten Nanomaterialien finden sich jedoch keine Werte.

4. Fazit

Abschließend ist festzustellen, dass die bisherigen Forschungsarbeiten zu Nanosicherheit für die Bereiche Arbeits- und Verbraucherschutz große Fortschritte gemacht haben. Zur Freisetzung und Identifizierung von Nanomaterialien in der Umwelt und hier mit Fokus "Luft" inklusive möglicher atmosphärenchemischer Implikationen liegen aber noch kaum Informationen vor.

Literatur

- [1] Empfehlung der Kommission vom 18. Oktober 2011 zur Definition von Nanomaterialien (2011/696/EU), Amtsblatt der Europäischen Union L275/38 vom 20.10.2011.
- [2] Marina E. Vance, Todd Kuiken, Eric P. Vejerano, Sean P. McGinnis, Michael F. Hochella Jr., David Rejeski and Matthew S. Hull; Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory; *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, 6, 1769–1780.
- [3] Oberdörster, G., Oberdörster, E., Oberdörster, J., Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles, *Environmental Health Perspectives* 2005 (113), 823-839.
- [4] Krug, H.F., Klug, P., Impact of nanotechnological developments on the environment, *Nanotechnology - Volume 2: Environmental Aspects*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH 2008, 291-303.
- [5] Tiede, K., Boxall, A.B.A., Tear, S.P., Lewis, J., David, H., Hassellöv, M. (2008): Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment. *Food Additives and Contaminants* 25 (7) 795-821.
- [6] Burleson, D.J., Driessen, M.D., Penn, R.L. (2004): On the characterization of environmental nanoparticles. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 39, 2707-2753.
- [7] Nel, A., Xia, T., Mädler, L., Li, N. (2006): Toxic potential of materials at the nanolevel, *Science* 311, 622-627.
- [8] Sun, T.Y., Gottschalk, F., Hungerbühler, K., Nowack, B., Comprehensive probabilistic modelling of environmental emissions of engineered nanomaterials, 2014, *Environmental Pollution* 185 (2014) 69-76.
- [9] Kuhlbusch, T., Asbach, C., Fissan, H., Göhler, D., Stintz, M., (2011) Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review, *Particle and Fibre Toxicology* 8, 22-40.

- [10] Kuhlbusch, T.A.J., Neumann, S., Fissan, H. (2004) Number size distribution, mass concentration, and particle composition of PM₁, PM_{2.5} and PM₁₀ in Bag filling Areas of Carbon Black Production, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* 1: 660 - 671.
- [11] Kuhlbusch, T.A.J., Fissan, H. (2006) Particle Characteristics in the Reactor and Pelletizing Areas of Carbon Black Production, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 3(10): 558 - 567.
- [12] Kaminski, H., Beyer, M., Fissan, H., Asbach, C., Kuhlbusch, T.A.J. (2015) Measurements of Nanoscale TiO₂ and Al₂O₃ in Industrial Workplace Environments – Methodology and Results, *Aerosol and Air Quality Research* 15, 129-141.
- [13] <http://www.nanopartikel.info/nanoinfo/materialien>
- [14] PR Web.com (EN) (30.08.2010). Global Titanium Dioxide Industry Stabilises and Heads for Recovery, TZMI Pressemitteilung.
- [15] Cefig.org (EN): Industry responds to Nano-TiO₂ study published in American Association for Cancer Research Journal, Offener Brief des Titanium Dioxide Stewardship Council vom 3. März 2010.
- [16] Al-Kattan, A., Wichser, A., Vonbank, R., Brunner, S., Ulrich, A., Zuin, S., Nowack, B. (2013) Release of TiO₂ from paints containing pigment-TiO₂ or nano-TiO₂ by weathering, *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 15, 2186.
- [17] Kaegi, R., Sinnet, B., Zuleeg, S., Hagendorfer, H., Mueller, E., Vonbank, R., Boller, M., Burkhardt, M., (2010) Release of silver nanoparticles from outdoor facades, *Environmental Pollution*, 2900–2905.
- [18] Zuin, S., Gaiani, M., Ferrari, A., Golanski, L., (2014) Leaching of nanoparticles from experimental water-borne paints under laboratory test conditions, *J Nanopart Res* 16: 2185.
- [19] Köser, J., Engelke, M., Kück, A., Lesnikov, E., Arning, J., Thöming, J., Filser, J., (2013) Abschätzung der Umweltgefährdung durch Silber-Nanomaterialien: vom chemischen Partikel bis zum technischen Produkt : Verbundprojekt: UMSICHT; Universität Bremen - Zentrum für Umweltforschung und Umwelttechnologie (UFT) - Abt. 10; FKZ 03X0091A.
- [20] <http://www.nanopartikel.info/nanoinfo/grundlagen>
- [21] CarboLifeCycle Konsortium (2014). CarboLifeCycle : Materialeigenschaften, Freisetzung und Verhalten von CNT in der Umwelt ; gemeinsamer Endbericht / Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, FKZ 03X0114 A-E; TIB Hannover.

- [22] CarboSafe Konsortium (2012). CarboSafe : Sicherheit, Gesundheit und Qualität im Umgang mit CNTs ; Funktionalisierung, Charakterisierung und Messung von CNTs ; mögliche Freisetzung von CNTs während des gesamten Produktlebenszyklus ; Umweltverhalten von CNTs ; gemeinsamer Endbericht; FKZ 03X0043 A-D, TIB Hannover.
- [23] Mueller, N., Buha, J., Wang, J., Ulrich, A., Nowack, B. (2013) Modelling the flows of engineered nanomaterials during waste handling, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15, 251.
- [24] Walser, T., Limbach, L., Brogioli, R., Erismann, E., Flamigni, L. Hattendorf, B., Juchli, M., Krumeich, F., Ludwig, C., Prikopsky, K., Rossier, M., Saner, D., Sigg, A., Hellweg, S., Günther, D., Stark, W., (2012) Persistence of engineered nanoparticles in a municipal solid-waste incineration plant, *NATURE NANOTECHNOLOGY* (7) 520-524.
- [25] Vejerano, E., Leon, E., Holder, A., Marr, L. (2014) Characterization of particle emissions and fate of nanomaterials during incineration, *Environ. Sci.: Nano*, 1, 133-143
- [26] Nickel, C., Kuhlbusch, T., Praktikabler Umgang mit Nanomaterialien im Wasser - Anforderung an die Forschung, Vortrag nANO meets Water, Oberhausen 18.02.2016.
- [27] Borm, P., Robbins, D., Haubold, S., Kuhlbusch, T., Fissan, H., Donaldson, K., Schins, R., Stone, V., Kreyling, W., Lademann, J., Krutmann, J., Warheit, D., Oberdörster, E., (2006) The potential risk of nanomaterials: a review carried out for ECETOC, *Particle and Fibre Toxicology* 3, 11.
- [28] DIN EN 1540: Exposition am Arbeitsplatz - Terminologie. Berlin, Beuth 2012.
- [29] Asbach, C., Measurement of Personal Exposure to Airborne Nanoparticles, oral presentation at the Danish Centre for Nanosafety, Copenhagen, January 20th, 2016.
- [30] Oberdörster et al., *Phil. Trans. Roy. Soc.* (2000) 358: 2719
- [31] Asbach C., Kaminski H., Dahmann D., Monz C., Neumann V., Plitzko S., Meyer-Plath A., Dziurawitz N., Simonow B., Fierz M., Todea A.M. (2015). Genauigkeit, Vergleichbarkeit und Feldtauglichkeit personengetragener Monitore zur Bestimmung der Exposition gegenüber Nanopartikeln. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft* 11-12/2015, 469–478.
- [32] European Commission, Industrial emissions of nanomaterials and ultrafine particles (Final Report) AMEC Environment & Infrastructure UK Limited in partnership with the Institute for Occupational Medicine (IOM) and Aether, October 2011.

Heißgasfiltration mit simultaner katalytischer Entstickung industrieller Abgase

Dr.-Ing. **U. Schwarz**, Dipl.-Ing. **R. Skroch**,
GEA Bischoff GmbH, Frankfurt am Main;
Dr. rer. nat. **M. Dunkel**,
BWF Tec GmbH & Co. KG, Offingen

Kurzfassung

Zur Reinigung industrieller Abgase sind Staubabscheidung mit Schlauchfiltern oder Elektrofiltern sowie die katalytische Entstickung in SCR-Anlagen Stand der Technik. Mit katalytisch aktivierten Filterkerzen bietet sich die Möglichkeit einer kombinierten Entstaubung und Entstickung heißer Abgase, eine Alternative mit Potential zur Platz- und damit Kostensenkung im Vergleich zu den separaten Gasreinigungsschritten. Zur großtechnischen Überprüfung des kombinierten Verfahrens wurde eine Demonstrationsanlage in einem Zementwerk installiert, welche seit 2014 mit Filterkerzen unterschiedlicher Hersteller erfolgreich betrieben wird. Die Messergebnisse zeigen, dass der klassische Verfahrensschritt der Heißgasfiltration gemeinsam mit der Entstickung durch die katalytisch aktiven Filterkerzen realisiert wird.

1. Einleitung

Zur Einhaltung immer strikterer Emissionsgrenzwerte bei gleichzeitig steigendem Kostendruck werden in der Industrie Abgasreinigungsverfahren benötigt, die hohe Abscheidegrade der Emittenten bei niedrigen Investitions- und Betriebskosten aufweisen. In der Vergangenheit hat sich ergeben, weitere vom Gesetzgeber geforderte Minderungsmaßnahmen für Abgaskomponenten durch die kaskadenförmige Verschaltung weiterer technischer Verfahrensschritte in der Gasreinigung einzuhalten. Vorhandenen Entstaubungsschritten mit Elektrofiltern oder Schlauchfiltern sind beispielsweise SCR-Anlagen zur Stickoxidminderung nachzuschalten. Die zusätzlichen Prozessschritte beinhalten auch immer einen zusätzlichen Platzbedarf.

Die Kombination verschiedener Abscheidetechnologien in einem verfahrenstechnischem Schritt bietet nunmehr eine Möglichkeit zur Kostenreduktion und Verringerung der Anlagen-Grundfläche. Staub- und Stickoxidemissionen können in heißen Abgasen mittels Heißgasfiltration bei Verwendung katalytisch aktivierter Filterelemente simultan gemindert werden. Dabei wird das Abgas durch Filterkerzen geleitet, die feste Partikel abscheiden. Gleichzeitig kann das Filtermedium mit SCR-Katalysatormaterial versehen werden, das mittels heterogener Katalyse unerwünschte, gasförmige Spezies selektiv in unschädliche Moleküle umwandelt.

2. Grundlagen

2.1 Oberflächenfiltration

Eine grundsätzliche Möglichkeit zur Entstaubung industrieller Abgase ist die Oberflächenfiltration, die in druckstoß- (pulse jet-) abgereinigten Schlauchfiltern schon seit Langem Stand der Technik ist. Die dabei verwendeten flexiblen, textilen Filtermedien eignen sich indes nur für Gastemperaturen bis ca. 250°C. Liegen Abgase mit Temperaturen >250°C vor, die zum Beispiel für eine nachgeschaltete SCR-Anlage dieses Temperaturniveau im weiteren Strömungsverlauf beibehalten sollen, können zur Entstaubung Filterelemente aus keramischen Fasern verwendet werden. Diese Filterelemente sind nicht mehr flexibel wie Filterschläuche, sondern starr und werden daher auch als Filterkerzen bezeichnet.

Die Abreinigung von Filterkerzen erfolgt wie bei Schlauchfiltern in der Regel online über eine Druckstoß-Regenerierung. Die durch die Druckluft aufgeprägten Strömungskräfte sorgen für die Ablösung des Staubkuchens. Der Zeitpunkt der Abreinigung erfolgt entweder Δp - oder zeitgesteuert.

2.2 Katalytische Entstickung

Zur Einhaltung der Stickoxid-Emissionsgrenzwerte industriell genutzter Feuerungsanlagen müssen neben sog. Primärmaßnahmen, wie z. B. der Brenneroptimierung, auch sog. Sekundärmaßnahmen getroffen werden. Eine Möglichkeit ist die Reduktion der Stickoxide aus dem Rauchgas zu elementarem Stickstoff durch Ammoniak-Injektion.

Es stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung:

- SNCR: Selektive nicht-katalytische Reduktion (selective non-catalytic reduction)
- SCR: Selektive katalytische Reduktion (selective catalytic reduction)

Bei der SNCR wird Ammoniak dem heißen Abgas bei Temperaturen $>800^{\circ}\text{C}$ zugeführt, so dass die für die Reduktion notwendige Aktivierungsenergie bereits durch das heiße Gas bereitgestellt wird. Hinter vielen industriellen Brennprozessen, z. B. in der Glas- oder Zementindustrie, werden bereits SNCR-Verfahren zur Entstickung der Ofengase eingesetzt. Allerdings sind NO_x -Abscheidegrade bei diesem Verfahren begrenzt und genügen den heutigen Anforderungen an Emissionsminderung nicht mehr. Ein weiterer Nachteil des SNCR-Verfahrens ist der vergleichsweise recht hohe NH_3 -Schlupf.

Bei der SCR wird dagegen ein Katalysator eingesetzt, meist auf Basis von V_2O_5 , der die Senkung der Aktivierungsenergie übernimmt. Bedingung für die Reduktion der Stickoxide sind Gastemperaturen im Bereich 250°C bis max. 430°C . Als Katalysatoren kommen waben- oder plattenförmige Strukturen zum Einsatz, welche vom heißen Abgas durchströmt werden. Auch die katalytische Entstickung benötigt Ammoniak zur Reduktion der Stickoxide, welcher vor dem Katalysator eingedüst wird. Häufig enthalten Abgase Schwefeloxide. Diese können mit dem Ammoniak bei nicht ausreichend hohen Gastemperaturen Ammoniumsulfite bilden, die sich als Salze auf den Katalysatoroberflächen niederschlagen und dessen Aktivität herabsetzen. Dieser unerwünschte Nebeneffekt wird bei ausreichend hohen Gastemperaturen unterbunden. Die Temperatur, bei der eine SCR-Anlage zu betreiben ist, hängt also wesentlich von der SO_2 -Konzentration ab.

In Bezug auf die Anordnung einer SCR-Anlage gibt es grundsätzlich zwei Optionen:

- High-Dust SCR (HDSCR)
- Low-Dust SCR (LDSCR).

In der Regel besitzen Abgase, welche die für die SCR notwendigen Temperaturen von über 250°C aufweisen, noch einen hohen Staubgehalt. Dieser kann beim eingesetzten Katalysator zu Belegungen und damit zur Deaktivierung der aktiven Oberfläche oder zur Verstopfung der freien Gasquerschnitte führen.

Bei der HDSCR wird der Katalysator direkt von dem heißen, staubbeladenen Abgas durchströmt. Daher muss der Katalysator regelmäßig von Staub abgereinigt werden. Zur Anwendung kommt u.a. ein plattenförmiger Katalysator [1]. Die Abreinigung wird normalerweise mit

Druckluft betrieben, deren Bereitstellung erhöhte Betriebskosten bewirkt. Dennoch besteht die Gefahr der irreversiblen Verstopfung der aktiven Katalysatoroberfläche.

Demgegenüber steht die LDSCR. Hier ist die SCR-Anlage hinter einer Entstaubungsvorrichtung angeordnet (s. Bild 1). Stand der Technik ist dies beispielsweise in der Glasindustrie [2]. Zur Staubabscheidung werden hier üblicherweise Elektrofilter eingesetzt, welche problemlos mit den hohen Gastemperaturen von bis zu ca. 450°C zurechtkommen.

Bei den hier vorliegenden hohen Abgastemperaturen empfiehlt sich überdies im Sinne der Energieeffizienz die Nutzung der Abgaswärme. Wie in Bild 1 dargestellt, wird die überschüssige Enthalpie des Abgases zur Stromerzeugung, z. B. über eine ORC-Anlage (Organic Rankine Cycle) genutzt.

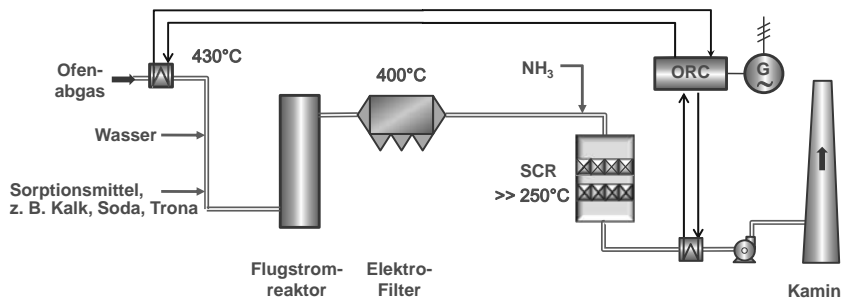


Bild 1: Fließbild einer typischen Gasreinigungsanlage nach einem Glasschmelzofen mit LDSCR und integrierter ORC-Anlage zur Stromerzeugung

Beträgt die Temperatur eines Abgases hingegen weniger als 250°C, muss das Abgas aufgeheizt werden. Hierfür muss ein Abgaswärmetauscher und ein Wärmeverschiebe-System installiert werden. Dies geht mit erhöhten Investitionskosten einher. Auf eine regelmäßige Abreinigung kann aber verzichtet werden [3]. Bild 2 zeigt das Fließbild einer LDSCR in einer Anlage zur Herstellung von Zementklinker.

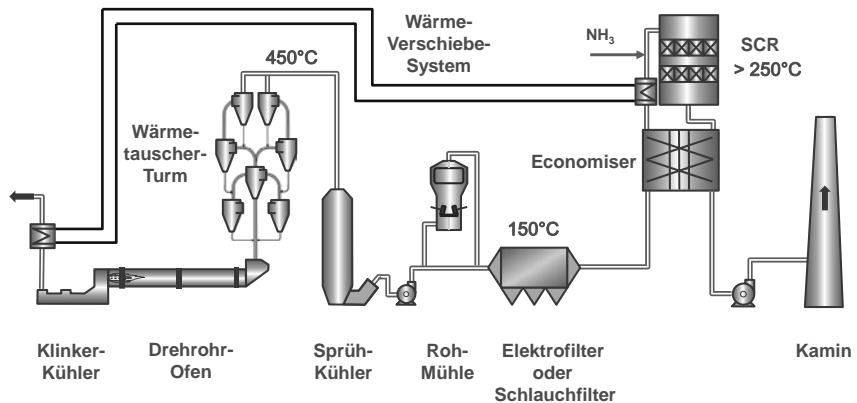


Bild 2: Schematische Darstellung einer LDSCR in der Zementindustrie

3. Kombinierte Entstaubung / Entstickung

3.1 Filtermedium – Katalysator

Für die kombinierte Entstaubung und Entstickung eines heißen Abgases kommen katalytisch aktivierte starre Filterelemente zum Einsatz. Eine Erprobung solcher Filterelemente erfolgte bereits 1998 mit einer Versuchsanlage in einer Müllverbrennungsanlage [4].

Zur Herstellung der Filterelemente werden keramische Fasern zu Formteilen verarbeitet (s. Bild 3). Stand der Technik hinsichtlich Baugröße sind derzeit Filterelemente aus keramischen oder vergleichbaren temperaturbeständigen Fasern mit einer Länge von max. 3 m und einem Durchmesser von typischerweise 150 mm bei einer Wandstärke von 20 mm.

Die Aufhängung der Kerzen in einem Filtergehäuse erfolgt über verstärkte konische oder T-Kragen. Durch entsprechende Verfahrensschritte erhalten Filterkerzen eine anwendungsspezifische Luftdurchlässigkeit (Permeabilität).



Bild 3: Darstellung einer Filterkerze

Zur katalytischen Aktivierung werden die keramischen Fasern mit katalytisch aktivem Material in Form von Partikeln dotiert (s. Bild 4). Dadurch befinden sich die aktiven Katalysatoroberflächen gleichmäßig verteilt in der Faserschicht der Kerzen.

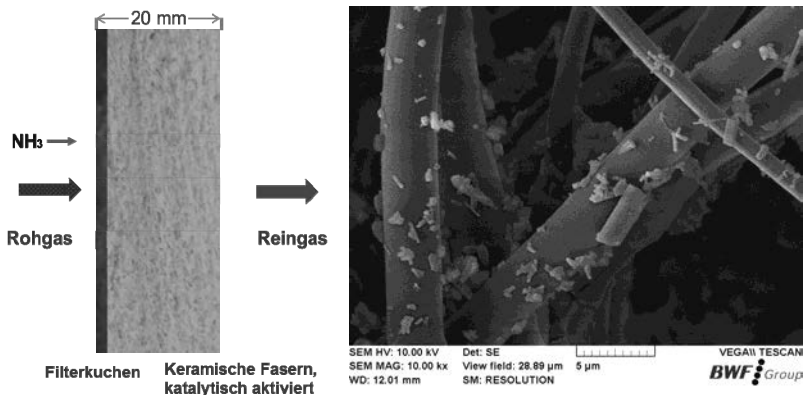


Bild 4: Prinzip und Aufbau der katalytisch aktivierten Filterkerze.

Für die diesem Bericht zugrunde liegenden Versuche wurden im Vorfeld verschiedene Filter- und Katalysatormaterialien und unterschiedliche Fertigungsverfahren untersucht. Mehrere vielversprechende Varianten wurden daraufhin weiterverfolgt und werden seitdem in einer Demonstrationsanlage erfolgreich eingesetzt.

3.2 Ausführungsbeispiele

Die Implementierung der kombinierten Entstaubung und Entstickung ist in Bild 5 als Fließbild beispielhaft für die Abgasreinigung hinter einem Glasschmelzofen dargestellt. Wiederum kann überschüssige Wärme in dem dargestellten Fall zusätzlich noch für Stromerzeugung mittels ORC-Anlage dienen. Gegenüber der bisherigen Schaltung gemäß Bild 1 entfällt hier das Elektrofilter.

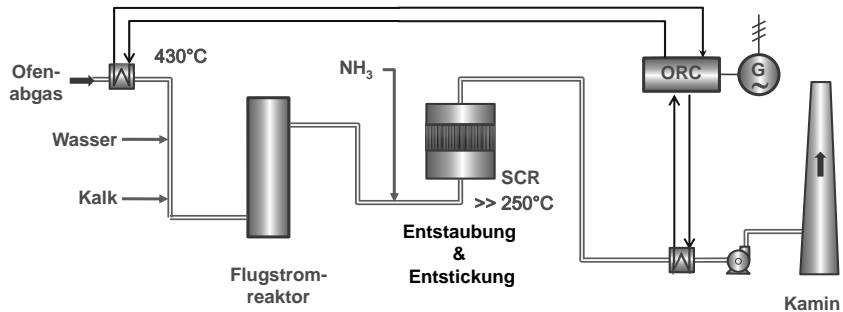


Bild 5: Implementierung der kombinierten Entstaubung und Entstickung am Beispiel einer Glashütte

Diese Art der Schaltung kommt im Normalfall für neue Gasreinigungsanlagen im Wesentlichen im Bereich der Behälterglasindustrie zur Anwendung. In Glaswerken mit bereits vorhandenen Entstaubungsanlagen bieten sich indes eine Erweiterung mit einer separaten konventionellen SCR an.

Bild 6 zeigt die entsprechende Schaltung in einer Anlage zur Zementproduktion. Auch hier ist jetzt die Wärmeauskopplung mit einem Wärmetauscher, der im praktisch staubfreien Gas betrieben wird, zur Gewinnung von Elektrizität möglich.

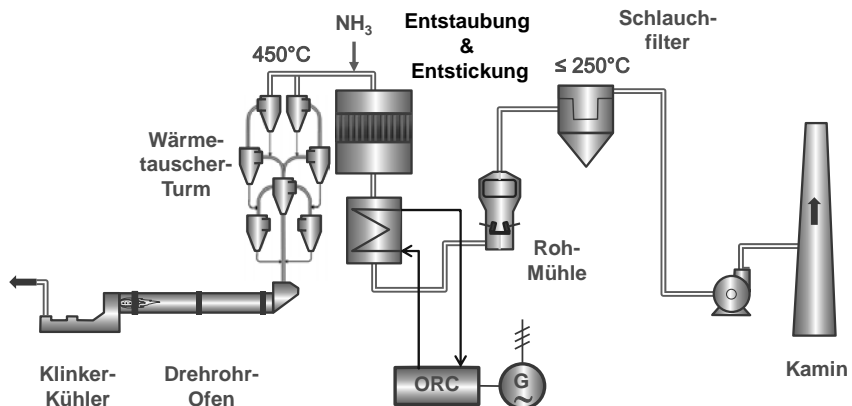


Bild 6: Implementierung der kombinierten Entstaubung und Entstickung am Beispiel eines Zementwerks

Der Charme des Verfahrens besteht darin, dass trotz einer relativ hohen Staubbeladung im heißen Abgas unmittelbar hinter dem Filterkuchen eine LDSCR betrieben werden kann.

4. Demonstration des Verfahrens

4.1 Demonstrationsanlage

Für die Überprüfung der Ergebnisse unter Realbedingungen und zur Klärung anlagentechnischer Aspekte wurde eine Demonstrationsanlage in einem Zementwerk errichtet. Das staubbeladene Abgas wird über einen Bypass der Anlage zugeführt. In der Rohgasleitung befinden sich die zur Entstickung benötigte Ammoniakzufuhr und ein statischer Mischer. Danach strömt das Gas mit einem Volumenstrom von insgesamt bis zu 1500 m³/h (i.B.) in das Filtergehäuse. In diesem sind drei Filterkammern zu je drei Filterkerzen angeordnet. Die Kammern sind mit unterschiedlichen Kerzen bestückt, welche mit verschiedenen Katalysatormaterialien katalytisch aktiviert sind. Jede Kammer ist mit einer Lanze zur Druckstoßabreinigung bestückt.

Der Staub wird an der äußeren Kerzenoberfläche abgeschieden und bildet einen Staubkuchen, der je nach Versuchseinstellung zeit- oder differenzdruckgesteuert abgereinigt wird. Der Staub fällt nach unten in den Staubbunker und wird von dort über eine Förderschnecke der Hauptgasleitung wieder zugeführt.

Die Anlage ist seit rund 1,5 Jahren mit unterschiedlichen Filterflächenbelastungen und Abreinigungsbedingungen im Einsatz. Sie ist vollständig automatisiert und wird quasi als „Nebengasreinigung“ industriell betrieben. Eingesetzt sind drei verschiedene keramische Filterkerzen-Typen, die sich sowohl durch das eingesetzte Filter- als auch durch das Katalysatormaterial unterscheiden.

Neben der für den sicheren Betrieb notwendigen Leittechnik werden wesentliche Anlagenparameter kontinuierlich aufgezeichnet, wie z. B.

- Druckdifferenzen,
- NH₃-Schlupf,
- NO_x im Roh- und Reingas.

Ein Staubwächter detektiert potenzielle Staubburchbrüche.

Bild 7 zeigt die schematische Anordnung der Anlage an einer Ofengasleitung im Zementwerk.

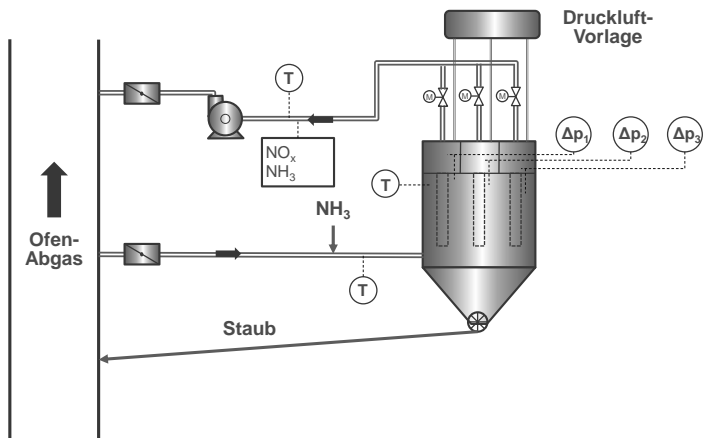


Bild 7: Fließbild der Demonstrationsanlage

4.2 Ergebnisse

4.2.1 Druckverlust

In Bild 8 ist der zeitliche Verlauf der Differenzdrücke über die Filterkerzen dargestellt. Die Filterkerzen weisen auch nach längerer Betriebsdauer einen konstanten Restdruckverlust auf. Die Abreinigung erfolgte zeitgesteuert mit einem Intervall von 5 min. Die hohe Wiederholungsrate wurde gewählt, um eine maximale Belastung der Filterelemente durch die Abreinigung zu erreichen. Zu erkennen ist der große Unterschied zwischen den Kerzentypen. Während die Typen 1 & 2 einen Restdruckverlust bei ca. 9-10 mbar aufweisen, liegt der durchschnittliche Wert des Kerzentyps 3 bei ca. 25 mbar (ohne Berücksichtigung des kurzzeitigen Abfalls auf ca. 16 mbar). Dieser Typ unterscheidet sich von den anderen beiden Kerzentypen vor allem durch die vordefinierte Permeabilität.

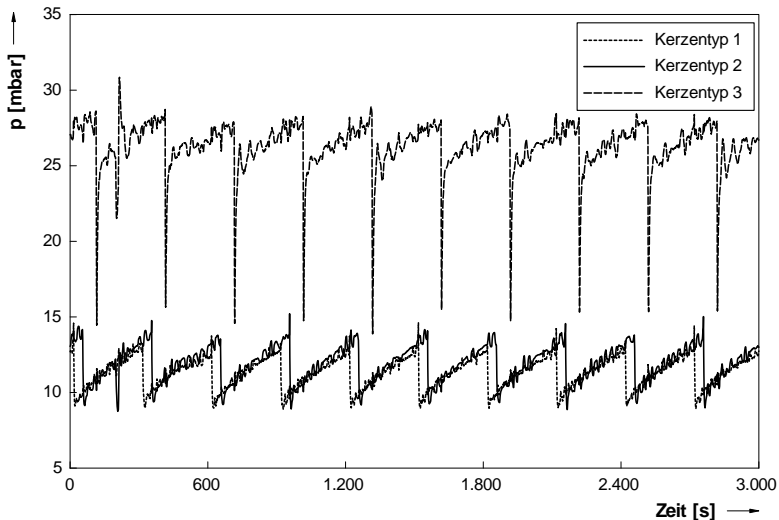


Bild 8: Differenz-Druckverläufe über die einzelnen Filterkerzen-Kammern

4.2.2 Staub-Abscheidung

Die Staubabscheidung im heißen Gas erfolgt unabhängig vom Vorhandensein einer katalytischen Aktivierung der Filterelemente. Unter industriellen Bedingungen werden Staubbelaungen im Reingas von 10 mg/m^3 im Dauerbetrieb sicher unterschritten. Im Material selbst ist ein Eindringen von Staubpartikeln nicht nachweisbar. Demzufolge liegt reine Oberflächenfiltration vor.

4.2.3 Entstickung

Wichtigste Kriterien bei der Entstickung sind der NO_x -Abscheidegrad sowie der NH_3 -Schlupf. Die Demonstrationsanlage wurde so realitätsnah wie möglich geregelt. Daher stand nicht so sehr der maximale NO_x -Abscheidegrad im Vordergrund, vielmehr wurde auf die kontinuierliche Einhaltung eines Werts von 100 mg/m^3 (i.N.tr. bei 10 Vol.-% O_2) bei minimalem NH_3 -Schlupf geachtet. In Bild 9 sind die Ergebnisse beispielhaft für einen zeitlichen Verlauf von ca. 5 Stunden dargestellt. Trotz schwankender NO_x -Rohgaswerte um $250\text{--}450 \text{ mg/m}^3$ (i.N.tr. @ 10 Vol.-% O_2) bleibt der Reingaswert relativ konstant bei ca. 90 mg/m^3 (i.N.tr. @ 10 Vol.-% O_2). Der Ammoniak-Schlupf liegt bei einem durchschnittlichen Wert von ca. 2 mg/m^3 (i.N.tr. @ 10 Vol.-% O_2).

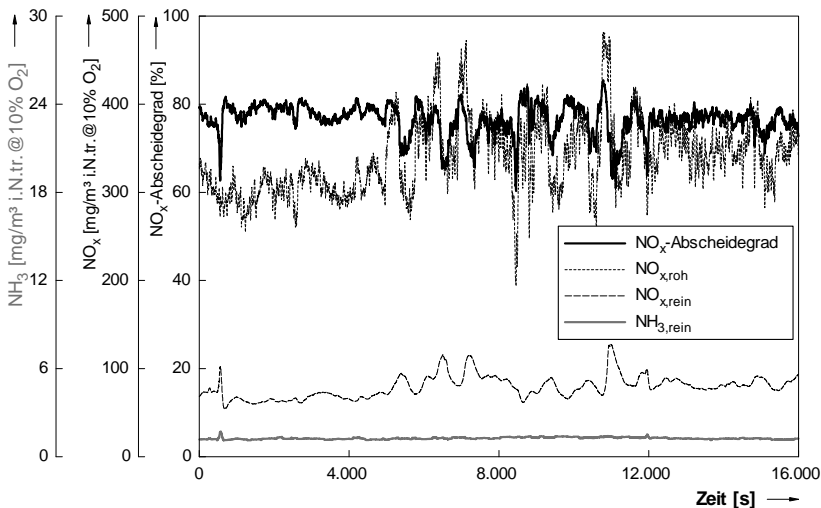


Bild 9: Zeitliche Verläufe der normierten NO_x-Roh- und Reingaswerte, des NO_x-Abscheidegrads sowie des NH₃-Schlupfs

Es sei darauf hingewiesen, dass die Trendkurven in Bild 9 reingasseitige Mischkonzentrationen angeben, da die Reingasbelastungen hinter den unterschiedlich bestückten Kammern in einer gemeinsamen Reingasleitung kontinuierlich gemessen werden, um das Langzeitverhalten aufzuzeichnen. Daher wurden zusätzlich diskontinuierliche Probemessungen an den einzelnen Kammern vorgenommen, um die Leistungsdaten NO_x-Abscheidegrad und NH₃-Schlupf der unterschiedlichen Katalysatoren zu erfassen. Tabelle 1 gibt eine Zusammenfassung der Ergebnissituation.

Tabelle 1: NO_x-Abscheidegrad und NH₃-Schlupf für 3 verschiedene Kerzentypen

Katalysator/ Kammer	η_{NO_x} [%]	NH ₃ -Schlupf [mg/m ³ (i.N.tr.@10%O ₂)]
1	68-70	10-13
2	87-89	<1
3	90-92	2

Es ist zu sehen, dass die in den Kerzen der Kammern 2 und 3 eingebrachten Katalysatoren gut arbeiten, während die Spezies in Kammer 1 nicht im optimalen Bereich arbeitet.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Eignung von katalytisch aktivierten keramischen Filterelementen wird seit rund eineinhalb Jahren in einer Demonstrationsanlage in einem Zementwerk erfolgreich demonstriert.

Die verschiedenen eingesetzten Filtermaterialien weisen alle gute Entstaubungsleistungen auf. Die sich durch die regelmäßige Abreinigung einstellenden stabilen Druckverluste zeigen für Kerzenfilter teilweise hervorragende Werte.

Die Regelung der für die Entstickung notwendigen Ammoniakzufuhr erfolgt in Anlehnung an die Betriebsweise einer Großanlage. Die dargestellten Ergebnisse sind daher keine maximal möglichen NO_x -Abscheidegrade, sondern vielmehr eine Optimierung zwischen einer möglichst hohen NO_x -Reduzierung und der dafür notwendigen Ammoniak-Menge. Dadurch ergeben sich NO_x - und NH_3 -Reingaswerte, die trotz stark schwankenden Rohgaswerten im Dauerbetrieb weitgehend unterhalb den zukünftig zu erwartenden Emissionsgrenzwerten liegen.

Die Heißgasfiltration mit simultaner katalytischer Entstickung hat auch in der Zementindustrie das Potential zur Kosten- und Platzersparnis ohne Einschränkung heute möglicher technischer Minderungsraten.

Literatur

- [1] Jeffers, K.: SCR Catalyst Selection & Design, Reinhold Environmental NOx Round table & Expo WPCA SCR Training, Richmond (VA), USA, 2008
- [2] Cheng, M., Leivo, C., Skroch, R.: Advanced gas cleaning for glass furnaces, GLASS WORLDWIDE, 29 (2010) S. 62-65
- [3] Leibinger, H.: Beitrag zur katalytischen Abgasreinigung in der Zementindustrie – Betriebserfahrungen der ersten Tail-End-SCR Anlage, VDI-Fachtagung Emissionsminderung 2012, Nürnberg, 2012
- [4] Frey, R., Koller, F. und Hilligardt, T.: Einsatz von Keramikfiltern in Müllverbrennungsanlagen, Umwelt 11/12 (1998) S. 28-30

Emissionen aus Kleinfeuerungsanlagen und deren Minderung

Dr. rer. nat. **Ingo Hartmann**, Dr.-Ing. **Volker Lenz**, DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, Leipzig

Kurzfassung

Die Verbrennung von Stückholz in Einzelraumfeuerungen verursacht in Abhängigkeit von der Brennstoffqualität, dem Technisierungsgrad der Feuerung und dem Betriebsverhalten der Nutzer im Wesentlichen Emissionen an Kohlenstoffmonoxid, Staub, Stickstoffoxiden und flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen. Unter Berücksichtigung der thermochemischen Grundlagen der Holzverbrennung lassen sich auf Basis von experimentellen Verbrennungsuntersuchungen an unterschiedlichen Feuerungen über den Stand der Technik hinausgehende Ansätze zur Entwicklung von emissionsarmen Stückholzöfen ableiten. Die Erfahrungen auf Feuerungsprüfständen zeigen, dass bei Anwendung des Sturzbrandprinzips mit integrierten hochtemperaturstabilen Katalysatoren die Emissionsgrenzwerte der 1. BImSchV (für Einzelraumfeuerungen nur als Typenprüfwerte) auch im realen Feldbetrieb deutlich unterschritten werden können.

1. Einleitung

Moderne vollautomatische Kessel können heute nachhaltig Wärme mit geringem Schadstoffausstoß bereitstellen. Probleme hinsichtlich relevanter Emissionen bestehen bei diesen Kesseln dann, wenn die Anlagen mit einem für die jeweilige Feuerung ungeeigneten Brennstoff betrieben werden, die Feuerung nicht auf den Brennstoff eingestellt ist oder die Kessel für die Wärmeversorgungsaufgabe zu groß ausgelegt sind. Teillastzustände und/oder häufiges An- und Abfahren eines Biomassekessels können auch bei modernen Anlagen zu einem erheblichen Schadstoffausstoß führen. Ein möglichst kontinuierlicher Betrieb mit stationärer Fahrweise ist bei heutigen Kesseln anzustreben. Diese Forderung kann durch optimale Gesamtsystemauslegungen der Heizungsanlage unter Berücksichtigung von Pufferspeichern und Lastprofilen der Verbraucher eingehalten werden.

Einzelraumfeuerungsanlagen wie herkömmliche Scheitholz-Kaminöfen sind dagegen aufgrund des charakteristischen Chargenabbrandes mit variablen Brennraumtemperaturen und regelmäßigen Störungen des Verbrennungsablaufs durch das Brennstoffnachlegen in der Regel deutlich emissionsintensiver. Es gibt eine ganze Reihe von Kaminöfen am Markt, die zwar die geforderten Typenprüfwerte einhalten und damit nach 1. BImSchV zulässig sind, die aber im realen Betrieb sehr deutliche Mehremissionen aufweisen. Dies geht wiederholt ein-

her mit einer extremen Einsparung in den Herstellungskosten, kann aber auch mit kunden-spezifischen Verkaufsargumenten (sehr breite Feuerungen mit großer Sichtscheibe) verbunden sein. Weiterhin kommt hinzu, dass der Betreiber auf den Verbrennungsprozess und damit auf die Schadstoffemissionen bei handbeschickten Einzelraumfeuerstätten einen erheblichen Einfluss hat. Die Überladung des Brennraumes, die Verbrennung von zu feuchtem Holz und der Einsatz von nicht zugelassenen Brennstoffen sind wesentliche Einflussfaktoren des Nutzers, die häufig zu einem überproportionalen Anstieg der Schadstoffemissionen führen.

Für ein besseres Verständnis der Schadstoffbildung aus Biomassefeuerungen und die Minderung der Emissionen ist es notwendig, die Schadstoffe mit geeigneten Messverfahren detailliert zu erfassen und mit den entscheidenden Einflussgrößen des Verbrennungsprozesses zu korrelieren. In Abhängigkeit von der Feuerung und den Verbrennungsbedingungen können somit Schlussfolgerungen für einen optimierten Prozess abgeleitet werden, mit dem Ziel eine möglichst vollständige Oxidation des organischen Materials zu CO_2 und H_2O in allen Betriebszuständen zu erreichen.

Die thermochemische Umsetzung von fester Biomasse in Verbrennungsanlagen lässt sich in die vier Phasen

- Trocknung und Aufheizung
- pyrolytische Zersetzung
- Vergasung
- Oxidation/Nachverbrennung

aufteilen [1]. Im Allgemeinen laufen diese Prozesse parallel zueinander ab. Lediglich die vollständige homogene Oxidation der erzeugten Brenngase in der Verbrennungszone nach Zugabe der Sekundärverbrennungsluft ist bei modernen Feuerungen örtlich (Sekundärreaktionszone) von den übrigen Umwandlungsschritten (Primärreaktionszone) getrennt.

2. Emissionen aus Biomassefeuerungen

Organische Schadstoffe aus Verbrennungen

Aus den Pyrolyse- und Vergasungsvorgängen werden flüchtige und semiflüchtige organische Verbindungen gebildet, welche durch die vorliegenden chemischen Strukturen teilweise eine große Stabilität auch bei hohen Brennkammertemperaturen besitzen. Es werden bei den Initiierungsschritten der thermochemischen Umwandlungen C1- und C2-Radikale durch H-Abstraktion und C-C-Bindungsspaltungen gebildet (Radikalkettenmechanismus). Aber auch größere organische Fragmente wie beispielsweise alkylierte Phenole aus Zersetzungsreaktionen von Lignin oder zyklische Zuckerfragmente wie Levoglucosan sowie Aromaten aus

Dehydrierungsvorgängen der Ringsysteme der Cellulose und Hemicellulose sind Bestandteile der während der Pyrolyse gebildeten Brenngase [2, 3].

Bei sehr hohen Aufheizraten und Temperaturen über 800 °C sowie der Anwesenheit von O₂ (Vergasung und Verbrennung) entstehen im Wesentlichen gasförmige Verbindungen (C1- und C2-Kohlenwasserstoffe) aus der pyrolytischen Zersetzung von Biomassen. Im geringen Maße bilden sich jedoch vor allem in brennstoffreichen Zonen ($\lambda < 1$) auch schwerflüchtige polyzyklische Aromaten (PAK) mit hohem Toxizitätspotenzial, welche als Rußvorläufer zur Rußpartikelbildung führen können. Dieser Prozess der PAK-Bildung wird als Pyrosynthese bezeichnet [3, 4], wobei vermutet wird, dass niedermolekulare Kohlenwasserstoffradikale wie Methyl (CH₃), Ethinyl (C₂H) und daraus das sich bildende Propargyl (C₃H₃) als Intermediate auftreten und zum PAK-Vorläufer Benzol und weiter zu höhermolekularen Aromaten reagieren.

Warnatz und Koautoren [5] führen als weiteren Grund für die Emission von Kohlenwasserstoffen aus Verbrennungsprozessen das Erlöschen von Flammen an. Sowohl in mageren als auch in fetten Flammen kann unter hohen Turbulenzverhältnissen die Flamme erlöschen, wobei das Absinken der Flammentemperatur unter diesen Bedingungen dazu führt, dass die benötigte Reaktionszeit für die Kohlenwasserstoffoxidation größer wird, als die benötigte Zeit für den Stofftransport (Diffusion). Die Flammenerscheinung in einem Kessel kann als nichtvorgemischte turbulente Verbrennung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen aufgefasst werden, bei der eine zu hohe Luftzufuhr dazu führt, dass die Flamme „ausgeblasen“ wird. Auch in einzelnen abgegrenzten äußeren Bereichen von Flammen kann durch eine hohe Turbulenz die Flamme stark gedehnt und verzerrt werden. Auch hier erfolgt eine starke Abkühlung der Reaktionszone mit der Folge, dass gasförmige Kohlenwasserstoffe aus der heißen Zone unverbrannt austreten. Erfolgt keine zweite Entzündung, werden so die gebildeten Schadstoffe aus der Feuerung mit dem Abgas ausgetragen.

Die vollständige Oxidation der PAK zu CO₂ erfolgt nur bei hohen Temperaturen, ausreichenden Verweilzeiten und ausreichenden O₂-Konzentrationen bei gleichzeitig guter Durchmischung (Turbulenz). Das Verhältnis von Sauerstoff zu Brennstoff in der Gasphase beeinflusst stark die ablaufenden Reaktionen [6]: In mageren Flammen ($\lambda > 1$) dominieren die OH-Radikale. Diese reagieren mit C_NH_M-Molekülen zu Wasser und dem korrespondierenden C_NH_M-Radikal, welches thermisch instabil ist und deshalb zu einem Olefin und einem Methylradikal zerfällt. Weiterhin können Ethylradikale entstehen, die in einem weiteren Schritt Ethen und ein H-Radikal bilden. Das Ethen reagiert beispielsweise mit einem O-Radikal zu einem Methylradikal unter Bildung eines Formylradikals (HCO). Das HCO-Radikal reagiert dann mit einem weiteren O-Radikal zu Kohlenstoffmonoxid und einem OH-Radikal.

Der Ablauf der Totaloxidation der Modellschubstanz Methan ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$) kann somit als eine grundlegende Oxidationsreaktion in Flammen angesehen werden.

In fetten Flammen ($\text{Lambda} < 1$) dominieren hauptsächlicly H-Radikale. Auch CH_3 -Radikale sind in höheren Konzentrationen vorzufinden, die dadurch an Additionsreaktionen teilnehmen und somit zur Synthese von Kohlenwasserstoffen führen. Die Reaktionsmechanismen dieser Synthesereaktionen sind komplex und deshalb nur schwer aufzuklären. Wie oben gezeigt, entsteht CO als Zwischenprodukt der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen. Die Oxidationsgeschwindigkeit von Kohlenwasserstoffen (Propan, Hexan, Methanol usw.) ist im Allgemeinen deutlich höher als die CO-Oxidation zu CO_2 (Ausnahmen: CH_4 , C_2H_6 , C_6H_6). Die CO-Oxidation wird somit als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der vollständigen Oxidation angesehen. Bei unvollständiger Verbrennung werden um mehr als eine Größenordnung höhere CO- als $\text{C}_\text{N}\text{H}_\text{M}$ -Konzentrationen erhalten. CO reagiert mit OH zu CO_2 und H (Elementarreaktion). Wasserdampf dient als Quelle der OH-Radikale. Bei H_2O -Gehalten unter 1 Vol.-% wird CO langsam mit O-Radikalen oxidiert. Im Glutbett kann zusätzlich CO durch die Boudouard-Reaktion entstehen, d.h. bevorzugt in heißen Zonen kann in Gegenwart von festem elementarem Kohlenstoff CO durch Reaktion mit CO_2 entstehen.

Anorganische Schadstoffe aus Verbrennungen

Bei der Verbrennung von Biomasse entstehen durch mineralische Brennstoffbestandteile wie Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen und Silikate sowie durch Heteroatome wie Stickstoff, Schwefel und Chlor sowohl gasförmige als auch aerosolförmige Schadstoffe. Diese anorganischen Schadstoffe können zur Staubemission führen und wirken zumeist als Träger für organische Verbindungen und primäre Rußaerosole. Schwermetalle wie Zink, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Blei, Cadmium usw. können in Spuren in Biomassen enthalten sein und in geringen Mengen aus der Biomasseverbrennung freigesetzt werden. Da die Schwermetallverbindungen im Vergleich zu anderen mineralischen Stoffen im Allgemeinen stärker flüchtig sind, kann eine Anreicherung im Feinstaub erfolgen. Aus diesem Grund wird Filterasche aus Großfeuerungen getrennt von der Rostasche entsorgt und unter speziellen Sicherheitsvorkehrungen deponiert. Eine Unterteilung der Schwermetalle in essentielle (Zn, Cu, Fe) und nichtessentielle Elemente (Hg, Pb, Cd, Cr, As) ist zudem sinnvoll. Die Assimilierung von toxischen Schwermetallen wie Cd und Pb ist für langsam wachsende Biomasse (z.B. Holz) von größerer Bedeutung. In technischen realen Verbrennungsprozessen liegen daher die anorganischen Emissionen nicht getrennt von den Kohlenstoffspezies vor.

Aus einem vom BMUB geförderten Projekt zu Feinstaubemissionen [7] sind die nachfolgenden Aussagen zur Bildung von Feinstaub bekannt.

Aerosole aus vollständiger Verbrennung (Bildung: Nukleation + Koagulation oder direkte Kondensation) bestehen aus den folgenden Komponenten.

- Mineralische Bestandteile: CaO , Al_2O_3 , SiO_2
- Flüchtige oder neugebildete Verbindungen: KCl , K_2SO_4 , Nitrate
- Schwermetalle (Assimilation, Verunreinigungen)

Aerosole können weiterhin durch das Mitreißen von Aschebestandteilen aus der Glutbettzone entstehen. Die Strömungsverhältnisse im Feuerraum und der Glutbettzone sowie der Anteil an schwerflüchtigen anorganischen Verbindungen im Brennstoff sind dafür von großer Bedeutung.

Die bei vollständiger Verbrennung aufgrund der Flüchtigkeit freigesetzten anorganischen Aerosole werden auch als Aerosolbildner bezeichnet und können aufgrund der Mineralienanteile von Biomassebrennstoffen nur bedingt gemindert werden.

Nach Obernberger hat demnach bei vollständiger Verbrennung die Brennstoffzusammensetzung einen sehr viel größeren Anteil an der Aerosolbildung als die Reaktionsführung im Feuerraum. Bei der Umwandlung von KCl und SO_2 zu K_2SO_4 wird in der Feuerung umweltschädliches, toxisches und korrosives HCl freigesetzt. Das bei hohen Temperaturen ($> 1200^\circ\text{C}$) flüchtige und stabile KOH ist dabei das Primärprodukt aus der Reaktion in der Glutbettzone und wird mit der stattfindenden Abkühlung der Reaktionsgase in anorganische Aerosole umgewandelt, wobei KCl und K_2SO_4 zusammen häufig einen Anteil von 80 bis 90 % der gesamten anorganischen Aerosolmasse ausmachen.

Die mineralischen Aerosole aus Holzfeuerungen können bei geringen Störungen der vollständigen Verbrennung zu Trägern besonders toxischer organischer Substanzen werden. Dieses ist besonders unerwünscht, da die Partikelgrößen im lungengängigen Bereich liegen. Die Zersetzungs- und Pyrolyseprodukte sowie Syntheseprodukte aus den organischen Fragmenten sind bei den üblichen Verbrennungsbedingungen gasförmig. Diese lagern sich bei Abkühlung jedoch durch Adsorption und Kondensation an den Oberflächen der anorganischen Aerosole an und werden so Teil der partikulären Phase.

Bei Feuerungen mit Leistungen unter 100 kW liegen Partikelanzahlverteilungen mit einem Partikelgrößenmaximum unter $1\text{ }\mu\text{m}$ vor. Bei größeren Anlagen ist bekannt, dass bei diesen Feuerungen Verteilungen mit einem zusätzlichen zweiten Maximum mit geringerer Intensität bei Partikelgrößen über $1\text{ }\mu\text{m}$ vorliegen.

Faktoren wie Brennstoff, Feuerungstechnik (inkl. Umgebungsbedingungen) und Bedienvhalten wurden im Hinblick auf die Feinstaubbildung in bisherigen Untersuchungen betrachtet. Bei weitem nicht alle Einflüsse sind bisher vollständig theoretisch verstanden, wobei jedoch folgende Ansätze allgemein akzeptiert werden:

- Es gibt Inhaltsstoffe in den Brennstoffen, die direkten Einfluss auf die Feinstaubmenge haben, da diese bei der Verbrennung freigesetzt werden und dann als Stäube emittiert werden (z.B. K, Ca, Na, S, Cl sowie Zn und weitere Schwermetalle).
- Das Sauerstoffangebot im Verhältnis zum Sauerstoffbedarf beeinflusst sowohl in der primären Vergasungszone als auch in der sekundären Ausbrandzone maßgeblich die Entstehung von Feinstäuben.
- Die Temperaturverhältnisse im Zusammenspiel mit dem Sauerstoffangebot und den Strömungsbedingungen in der Feuerung beeinflussen die Entstehung von Feinstäuben – insbesondere auch im Hinblick auf die Entstehung von kohlenstoffhaltigen Partikeln.

Die Reaktionsbedingungen (dritter Punkt) werden von der Geometrie, der Regelung für Brennstoff und Luftzufuhr und dem Brennstoff (Zusammensetzung, Aufbereitungsform und Wassergehalt) beeinflusst.

Feinstaub

Der Begriff Feinstaubemission beschreibt die Emission von festen und flüssigen Teilchen (Partikel und Tröpfchen), die direkt aus den Verbrennungsprozessen freigesetzt werden (primäre Teilchen) oder in der Atmosphäre aus Vorläufersubstanzen wie SO_2 und NO_x gebildet werden (sekundäre Teilchen) (vgl. Bild 1).

Die Feinstaubbildung in Biomassefeuerungsanlagen erfolgt durch vier Routen. Demnach können Aerosole aufgrund vollständiger und unvollständiger Verbrennung aber auch durch Mitreißen von Partikeln aus dem Brennstoff oder der Asche entstehen. Die Bildungsmechanismen werden nachfolgend kurz beschrieben.

Aerosole aus dem Brennstoff

Bei hohen Geschwindigkeiten der Luftströmung in der Feuerung, Brennstoffen mit niedriger Dichte, oberem Abbrand und nicht ausreichender Durchmischung von Verbrennungsluft und Brennstoff sowie nicht durchgängig ausreichend hohen Verbrennungstemperaturen können Teile des Brennstoffs mit dem Gasstrom mitgerissen werden, un- oder nur teilverbrannt die Feuerung verlassen und in die Atmosphäre gelangen.

Die Größe derartiger Partikel liegt deutlich über $1\text{ }\mu\text{m}$ (typischerweise bei Holzfeuerungen $> 10\text{ }\mu\text{m}$) und kann mehrere Millimeter erreichen. Da diese Partikel alle Inhaltsstoffe des

Brennstoffs aufweisen können, wird hierdurch der Kohlenstoffanteil im Staub deutlich erhöht. Im Extremfall kommt es im unmittelbaren Umfeld des Abgasauslasses zu Ablagerungen von deutlich sichtbaren Partikeln mit faserartigen Strukturen, die den ursprünglichen Brennstoff noch erahnen lassen [1].

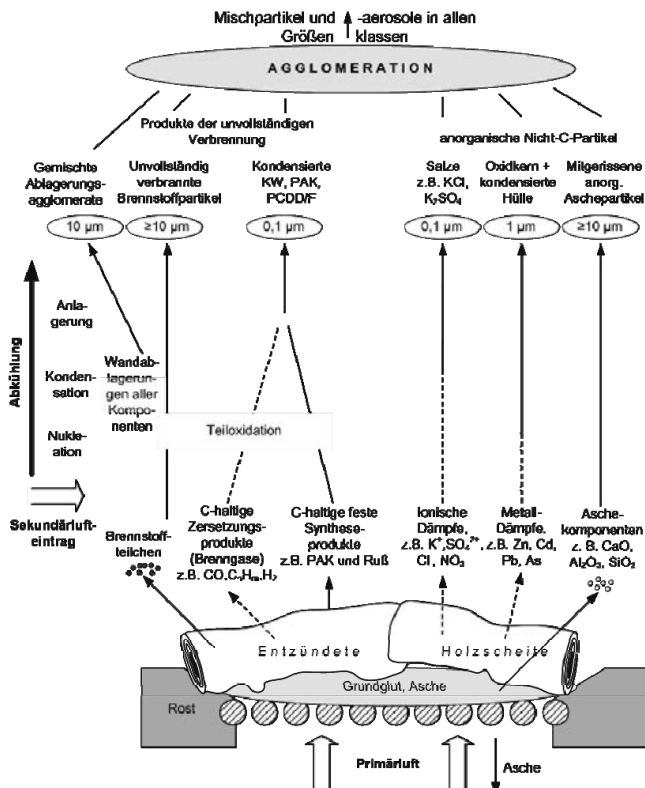


Bild 1: Schematische Darstellung der Partikelbildung von naturbelassenem Holz in Feuerungen nach [8] KW: Kohlenwasserstoffe; gestrichelte Linien: gasförmige Komponenten; durchgezogene Pfeile: Partikel und Aerosole

Das Mitreißen größerer Partikel aus dem Glutbett ist auch bei modernen Feuerungsanlagen - trotz der bisherigen Verbesserungen [9] - bis zu einem bestimmten Maß unvermeidbar. Treten diese Partikel in größeren Mengen auf, ist dies ein Indiz für eine grundsätzliche Stö-

rung der Verbrennung, entweder durch einen behebbaren Defekt oder einen Konstruktionsmangel, der die Feuerungsanlagen für den gewählten Brennstoff ungeeignet macht.

Aerosole aus unvollständiger Verbrennung

Aerosole aus der unvollständigen Verbrennung entstehen, wenn die bei der pyrolytischen Zersetzung entstehenden Kohlenstoffverbindungen im Brennraum nicht vollständig oxidiert werden. Dabei wird zwischen den kohlenstoffhaltigen festen oder flüssigen Zersetzungsprodukten sowie kohlenstoffhaltigen festen Syntheseprodukten unterschieden.

- Kohlenstoffhaltige Zersetzungsprodukte: Diese Partikel entstehen bei der pyrolytischen Zersetzung des Brennstoffs aufgrund des hohen Flüchtiganteils der Biomasse und bilden sich durch die thermochemische Fragmentierung der polymeren Holzbestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Diese Pyrolyseprodukte können in das Abgas gelangen, wenn z. B. die Vermischung mit Sauerstoff, die Verweilzeit oder die Temperatur im Brennraum ungenügend sind, so dass kein vollständiger Ausbrand stattfindet.
- Kohlenstoffhaltige feste Syntheseprodukte: Diese Aerosole bilden sich in der Flamme durch Agglomeration kleinster Kohlenstoff-Cluster, welche aus C1-, C2- und C3-Fragmenten wie z. B. Ethin (C_2H_2) entstehen. Lagern sich diese Verbindungen an die aus der pyrolytischen Zersetzung vorhandenen monozyklischen Ringstrukturen an, können neue Ringe gebildet werden. Dadurch entstehen in brennstoffreichen Zonen der Flamme bei hohen Temperaturen (500 bis 2000 °C [10]) polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem möglichen Bildungsmaximum im Temperaturbereich von 750 bis 850 °C [11]. Gelangen die PAK vor der vollständigen Oxidation von heißen sauerstoffreichen Zonen der Flamme in kältere Zonen (z. B. kalte Wände des Brennraums), wird der Abbau unterbrochen und die Syntheseprodukte werden emittiert [12]. Nach der Bildung der PAK adsorbieren diese teilweise an vorhandenen kleinen Partikeln. Wachsen gasförmige PAK in heißen sauerstoffarmen Zonen weiter an, entstehen Makromoleküle, die feinste Partikel bilden können und durch Agglomeration immer weiter wachsen und somit Ruß bilden [1]. Die Rußbildung läuft hauptsächlich über die Entstehung stabiler PAK ab. Von diesen kann dann ein Wasserstoffatom abgelöst werden und über die Anlagerung von Ethin- (C_2H_2) oder Ethen- (C_2H_4) Molekülen kommt es zum weiteren Wachstum bis zu einem Rußkeim mit einer Größe von rund 1 nm. Neben den weiter ablaufenden Oberflächenreaktionen, die neben dem Wachstum auch zu einem Abbau über die Oxidation mit Sauerstoff oder OH-Radikale führen kann, kann es durch Zusammenstöße zur Teilchenkoagulation oder durch das Aneinanderheften (Teilchenagglomeration) zu kettenartigen Verbindungen kommen. Die

Rußbildung wird durch ungenügende Luftzufuhr, ungleichmäßige Entzündung und schlechte Durchmischung von Brennstoff und Luft begünstigt [13, 14, 15].

Die Größe der Partikel und Tröpfchen, die Produkte der unvollständigen Verbrennung enthalten, variiert in einem weiten Bereich, da diese Produkte selbst je nach Verbrennungsbedingungen sehr unterschiedlich zusammengesetzt sein können und sich zusätzlich an den verschiedensten im Aerosol vorhandenen Komponenten anlagern. Die primären Rußpartikel haben eine Größe im Bereich von 10 nm [16, 17].

Die als Staub erfassbaren Teilchen und Tröpfchen können in organische Kohlenstoffverbindungen, die in einem Temperaturfenster von 80 bis 620 °C verdampfbar sind, und in elementare Kohlenstoffverbindungen (einschließlich Carbonate) unterschieden werden [18]. Als toxikologisch besonders relevante Untergruppe der organischen Kohlenstoffverbindungen sind die PAK anzusehen.

Aerosole aus vollständiger Verbrennung

Bei den Aerosolen aus vollständiger Verbrennung handelt es sich um nicht-kohlenstoffhaltige Bestandteile des Brennstoffs, die nach einer Fragmentierung und Verdampfung des Brennstoffpartikels bei wieder sinkenden Temperaturen über die Nukleation mit anschließender Koagulation sowie die direkte Kondensation entstehen [19]. Die Bildung hängt neben den vorhandenen nicht-kohlenstoffhaltigen Inhaltsstoffen des Brennstoffs stark vom Sauerstoffangebot und der Temperatur im Glutbett ab. Bei Biomassefeuerungen gibt es vor allem zwei Bildungspfade, die nachfolgend näher beschrieben werden.

Während der Verbrennung bilden sich aus den Elementen Kalium, Chlor und Schwefel HCl und SO₂ sowie oberhalb von 1200 °C KOH. Bei einer Abkühlung der Gase reagieren KOH und HCl zu KCl. Außerdem wird zwischen 820 bis 1000 °C SO₂ zu SO₃ oxidiert, wobei das gebildete SO₃ sofort zu Kaliumsulfat (K₂SO₄) umgewandelt wird. Die beiden Reaktionen laufen parallel ab [20]. Unterhalb von 1070 °C liegt K₂SO₄ als Feststoff in Form sehr kleiner Partikel vor. Für Kaliumchlorid ist die heterogene Kondensation bevorzugter als die homogene Nukleation, kann aber bei niedrigerer Temperatur selber auch Kondensationskeime bilden und erstarrt erst bei niedrigeren Temperaturen als K₂SO₄ [21].

Metalle und Metalloxide: Zink wird unter den im Glutbett vorherrschenden reduzierenden Bedingungen als elementares Zink gasförmig freigesetzt. Nach der Oxidation zu ZnO kommt es schnell zu einer Übersättigung und Nukleation als Partikel [12]. Insbesondere Cadmium, Zink, Blei, Arsen und Selen sind relativ leicht flüchtig und kondensieren in der Abkühlphase

an den Staubpartikeln [22]. Bei sauerstoffreicher Verbrennung kann Chrom als krebserregende Chrom-VI-Verbindung emittiert werden [10].

Durch Wachstumsprozesse im Anschluss an die ursprüngliche Bildung können die Partikel und Tröpfchen Größen zwischen 0,1 und 1 µm aufweisen [1]. Weitergehende Untersuchungen an Holz-Feuerungsanlagen mit deutlich mehr als 300 kW zeigen, dass die im Brennstoff enthaltenen Hauptaschebildner Kalium zu 16 bis 36 %, Zink zu 30 bis 82 %, Schwefel zu 87 bis 93 % und Cl zu 97 bis 99 % in Stäuben freigesetzt werden. Auch Blei wird mit 80 bis 100 % fast vollständig im Staub wiedergefunden [23]. Häufig haben KCl und K₂SO₄ zusammen einen Anteil von 80 bis 90 % an der gesamten anorganischen Aerosolkonzentration [24].

Zurückzuführen sind die Emissionen der vollständigen Verbrennung von Biomasse vor allem auf die Pflanzennährstoffe Stickstoff (N), Kalium (K), Phosphor (P), Kalzium (Ca), Magnesium (Mg) und Schwefel (S) sowie einige der Spurenelemente Chlor (Cl), Natrium (Na), Silizium (Si), Eisen (Fe), Aluminium (Al), Mangan (Mn), Zink (Zn), Kupfer (Cu), Molybdän (Mo), Kobalt (Co), Chrom (Cr), Cadmium (Cd), Blei (Pb), Nickel (Ni), Quecksilber (Hg) und Arsen (As) [1, 11]. Der Anteil der aschebildenden Inhaltsstoffe hängt vom Brennstoff selbst und auch von möglichen angelagerten Verunreinigungen ab.

Aerosole durch Mitreißen von Aschekomponenten

In der Feuerung können Aschepartikel als Feststoffe mit dem Primärluftstrom aus dem Glutbett mitgerissen werden [1]. Diese Partikel haben häufig einen aerodynamischen Durchmesser um 1 µm. Dabei handelt es sich vor allem um schwerflüchtige, mineralische Holzaschebestandteile wie z. B. CaO, CaCO₃, Al₂O₃, MgO, FeO, Fe₂O₃ und SiO₂ [25].

Das Mitreißen hängt u. a. ab von der Feuerraum- und insbesondere der Glutbettgestaltung sowie den Strömungsverhältnissen in der Glutzone und den eingesetzten Brennstoffen bzw. den damit eingetragenen Verunreinigungen (z. B. Anteil an schwerflüchtigen Bestandteilen wie Sand und Erde). Werden diese Partikel innerhalb der Feuerung nicht wieder abgeschieden, tragen diese zur Gesamtfinstaubemission bei [1].

Partikelwachstum

Neben den beschriebenen Bildungsmechanismen ist bei der Feinstaubentstehung auch das Partikelwachstum zu betrachten. Durch Koagulation von Partikeln, welche aufeinanderstoßen und durch Oberflächenkräfte aneinander haften bleiben, erfolgt ein Korngrößenwachstum bereits gebildeter Aerosolbestandteile. Im Unterschied zur Koagulation tritt bei der Koa-

lesenz ein Aufschmelzen der Partikel auf, das ebenfalls zu einem Korngrößenwachstum führt [26].

3. Verbrennungsemissionen aus Einzelraumfeuerungen

Aus den am DBFZ zahlreich durchgeführten Prüfstandsmessungen mit unterschiedlichen Kaminöfen kann das Emissionsverhalten je nach Art und Technisierungsgrad von Stückholzkaminöfen abgeleitet werden [27, 28]. Mit der in [27, 28] beschriebenen Messprozedur unter Naturzugbedingungen kann über die Abgasanalyse mittel FTIR eine eindeutige Unterscheidung der Emissionscharakteristik je nach Technisierungsgrad erfolgen. Die Verläufe ausgewählter Emissionen (CO , CH_4 , C_2H_2 und Aromaten) ist in Bild 2 gegenübergestellt.

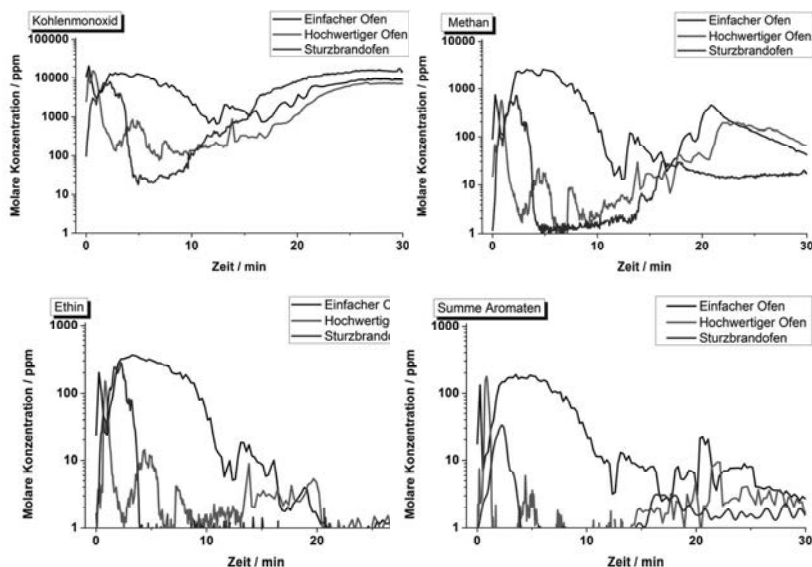


Bild 2: Verlauf ausgewählter Emissionen aus unvollständiger Verbrennung von Stückholz in drei Kaminöfen mit unterschiedlichem Technisierungsgrad als Mittelwerte aus 5 aufeinanderfolgenden Abbränden

Sehr deutlich lässt sich erkennen, dass der einfache Stückholzofen hohe Emissionen an CO und organischen Verbindungen aufweist. Dagegen zeigen die beiden Feuerungen „Hochwertiger Kaminofen“ und „Sturzbrandofen“ einen charakteristischen Chargenabbrand mit einer vergleichsweise hohen Emissionsspitze unmittelbar nach dem Nachlegen von frischem Scheitholz und einen typischen Emissionsanstieg von CO im Holzkohleausbrand am Ende

eines jeden Abbrandes. In der quasistationären Phase zwischen 5 bis 15 min werden niedrige Emissionen beobachtet.

Die absoluten im Mittel über die vollständigen Abbrände gemessenen Emissionen an CO, VOC und Staub bezogen auf 13 Vol.-% O₂ (im Normzustand) schwanken stark je nach Holzart, Auflegezeitpunkt, Wassergehalt des Stückholz, anorganische Inhaltsstoffe und Luftzufuhreinstellung bzw. Schornsteinzug. Es können unter definiert reproduzierbaren Prüfstandsbedingungen jedoch die in Tabelle 1 aufgeführten Bereiche für die nach 1. BImSchV relevanten Emissionen angegeben werden.

Tabelle 1: Emissionsbereich für die nach 1. BImSchV relevanten Abgasbestandteile je nach Technisierungsgrad der Stückholzkaminöfen unter definiert reproduzierbaren Prüfstandsbedingungen bezogen auf 13 Vol. % O₂ und im Normzustand

Kaminöfen	Einfacher Ofen	Hochwertiger Ofen	Sturzbrandöfen
CO	größer 1500 mg/m ³	1000 bis 1500 mg/m ³	1000 bis 1500 mg/m ³
VOC	größer 200 mg/m ³	100 bis 200 mg/m ³	unter 150 mg/m ³
Staub	größer 100 mg/m ³	50 bis 100 mg/m ³	unter 50 mg/m ³

4. Konzeptstudie Einzelraumfeuerungen

Auf Basis einer Konzeptstudie lassen sich Ansätze für die Entwicklung emissionsarmer Stückholzöfen ableiten. Zunächst lässt sich wie bei Festbrennstofffeuerungen allgemein anerkannt feststellen, dass eine definierte Trennung der Verbrennungsluftströme in Primär-, Sekundär-, und Tertiärluft essentiell für eine gute Verbrennungsführung ist. Zudem sollten die Lufteinlässe so dimensioniert und angeordnet sein, dass eine gleichmäßige Durchströmung des Glutbettes sowie eine gute Durchmischung von Brenngasen und Sauerstoff im Brennraum ermöglicht werden. Einen weiteren wichtigen Entwicklungsgrundsatz stellt die ausreichende Dimensionierung der Brennkammer dar, wobei der Gasphasenausbrand möglichst in mehrzügigen Systemen erfolgen sollte. Die Realisierung einer mehrzügigen Brennkammer soll einerseits ausreichend Verweilzeit für die Oxidation der Brenngase zur Verfügung stellen, andererseits bieten die Brennkammerzüge mit den dafür notwendigen Gasumlenkungen Platz für Absatzzonen für Grobstaub und bei ausreichender Temperatur (> 550 °C) können Rußpartikel abgebaut werden.

Das Prinzip der sogenannten Vergaserfeuerungen, welches seit einigen Jahren Stand der Technik bei Stückholzkesseln ist, kann auch auf Einzelraumfeuerungen angewendet werden. Mittlerweile gibt es mehrere Hersteller, die Öfen mit dem Sturzbrandprinzip anbieten. Die Firmen Wallnöfer [29] und Specht Modulare Ofensysteme [30] waren Anfang der 2000-Jahre die ersten Firmen mit Sturzbrandöfen am Markt. Diese Feuerungen zeigen emissionsseitige Vorteile gegenüber klassischen Oberbrandöfen auf, da mit dem Sturzbrandprinzip eine sehr gute Trennung von Primär- und Sekundärzone ermöglicht wird und bei guter Ausgestaltung der Sekundärluftzufuhr auch eine sehr gute Durchmischung der Brenngase mit Sauerstoff realisierbar ist (vgl. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

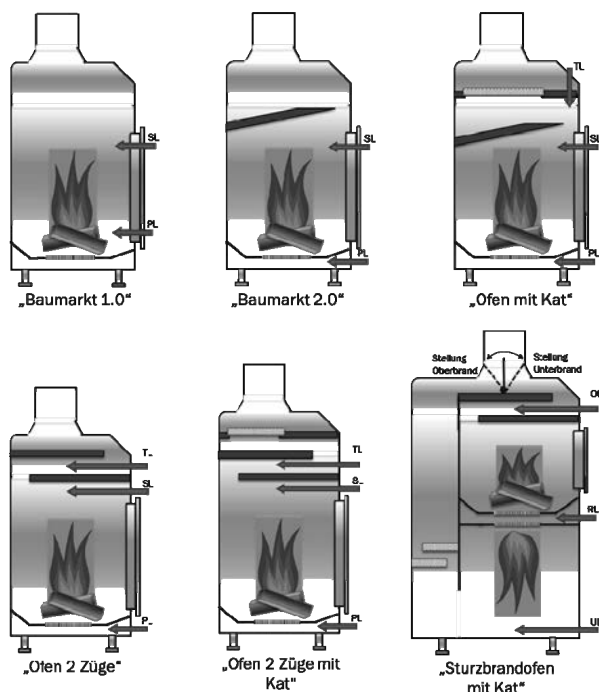


Bild 3: Vereinfachte Skizzierung einer Ofenstudie zur Entwicklung emissionsarmer Stückholzöfen unter Beachtung der Prinzipien zur definierten Trennung von Primär- und Sekundärzone (PL: Primärluft, SL: Sekundärluft, TL: Tertiärluft, OL: Oberluft, RL: Rostluft, UL: Unterluft)

Mit der Entwicklung von hochtemperaturstabilen Katalysatoren sind seit 2014 integrierbare Systeme für Stückholzöfen am Markt verfügbar, die eine weitere Emissionsminderung bezüglich CO, VOC und Staub ermöglichen [30]. Die in einem von der DBU geförderten Projekt [31, 32] zunächst für eine Sturzbrandfeuerung entwickelten Katalysatoren werden seit 2015 von der Blue Fire GmbH vertrieben [33]. Es konnte durch entsprechende Übertragungsarbeiten ein Oberbrandofen für Saunen mit diesen Katalysatoren ausgerüstet werden. Dieser Saunaofen ist seit 2015 vom TÜV zugelassen und unterschreitet die geforderten Werte der 1. BImSchV deutlich.

5. Weiterentwicklung des Sturzbrandofens xeoos

Im Rahmen eines von der DBU geförderten Projektes („DBU-NEKO“, FKZ: 28412) [34] wurden Forschungsarbeiten zur Entwicklung von in einem Kaminofenbrennraum integrierbaren Festkörperkatalysatoren durchgeführt. Dazu wurde die Geometrie des Sturzbrandkaminofens modifiziert. Außerdem wurde der Einsatz eines Festkörperkatalysators bei höherer Temperatur direkt in der Brennkammer umgesetzt. Zunächst wurde zur Modifizierung der Kaminofengeometrie der untere Brennraum verlängert, um die Verweilzeit der Brenngase in der Flamme erhöhen zu können. Anschließend wurde ein Brennnerring zur optimierten Sekundärluftzufuhr unter dem Rost eingebaut. Dadurch konnte ein erhöhter Sekundärluftmassenstrom zur Verbrennung genutzt werden. Die Emissionswerte von CO und VOC wurden nach dem Einsatz des Brennnerrings um 69 % bzw. 82 % reduziert. Darüber hinaus wurde der Katalysator in unterschiedlichen Varianten untersucht sowie dessen Langzeitstabilität (3 Heizperioden) nachgewiesen und abschließend zusammen mit dem Brennnerring im Prototyp bei einem ausgewählten privaten Betreiber in Coswig bei Dresden eingesetzt.

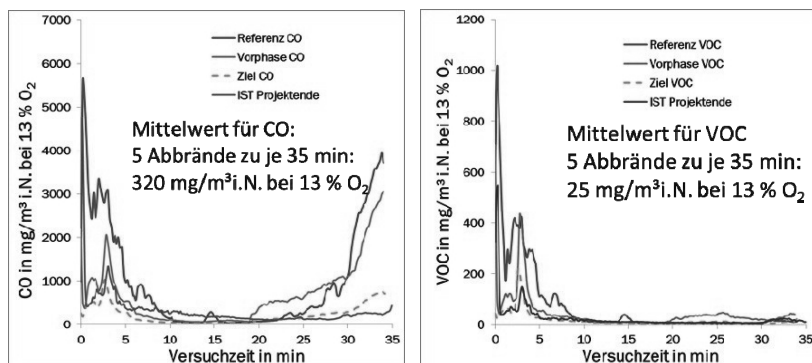


Bild 4: Mittelwerte des CO-Verlaufs (links) und VOC-Emissionen (rechts) am NEKO-Prototyp mit Wandkatalysator aus der Serienfertigung

Zur Optimierung des NEKO-Prototyps wurde ebenfalls ein Regelungssystem konzipiert. Das Luftregelungssystem stabilisiert eine optimale Rost-Temperatur, sodass geringe Emissionswerte erreicht werden konnten. Diesbezüglich wurde der Einlass von Primär - und Sekundärluft im NEKO-Prototyp getrennt geführt. Die kontrollierte Nachlegung des Brennstoffs mittels einer Anzeige der Regelung ermöglichte ein rechtzeitiges Nachlegen von Holzscheiten, um die Emissionswerte in der Ausbrandphase so niedrig wie möglich zu halten.

Zum Abschluss wurde eine Feldmessung mit dem weiterentwickelten Wandkatalysator und dem Brennerring durchgeführt, um die Ergebnisse vom Prüfstand bestätigen zu können. Die Ergebnisse zeigten, dass die Ergebnisse vom Prüfstand auf den Praxisbetrieb übertragbar sind. Das Projekt ist seit 2015 abgeschlossen und der Endbericht wurde bereits durch die DBU geprüft. Die vollständigen Ergebnisse sollen zeitnah in Form eines DBFZ-Reportes veröffentlicht werden, der frei zum Download zur Verfügung gestellt wird (<https://www.dbfz.de/referenzen-publikationen/dbfz-reports.html>).

6. Fazit und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass durch eine optimierte Brennraumgestaltung, den Einsatz hochtemperaturstabiler Katalysatoren, einer verbesserten Luftregelung und eine Nachlegehilfe für den Betreiber maßgebliche Emissionsreduktionen auch im realen Betrieb möglich sind. Auch wurde die Langzeitstabilität des Katalysators über drei Heizperioden nachgewiesen.

Bei Mehrkosten beim Endkunden von rund 500??? € (oder etwa 20%) gegenüber dem ursprünglichen Produkt gibt es aus ökologischer Sicht keine Begründung Einzelraumfeuerungen nicht weiter im Hinblick auf das reale Emissionsverhalten durch angewandte Forschung und Entwicklung zu verbessern. Neben der Entwicklung von entsprechenden Prüfverfahren und Labeln, die diese verbesserten Geräte auch sichtbar vom Stand der Technik abgrenzen, sind ggf. auch spezielle Förderanreize oder in Innenstädten regulatorische Anreize zu setzen.

- [1] Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.; Hofbauer, H. (Hrsg.): Energie aus Biomasse : Grundlagen Techniken und Verfahren. 2. Auflage. Heidelberg: Springer Verlag, 2009. - ISBN 978-3-540-85094-6
- [2] Amen-Chen, C.; Pakdel, H.; Roy, C.: Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review. In: Bioresource Technology 79 (2001), S. 277-299

- [3] Simoneit, B.R.T.: Biomass burning - a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. In: Applied Geochemistry 17 (2002), S. 129-162
- [4] Atal, A.; Levendis, Y.A.; Carlson, J.; Dunayevskiy, Y.; Vouros, P.: On the Survivability of PAH during Combustion of Pulverized Coal and Tire Crumb. In: Combustion and Flame 110 (1997), S. 462-478
- [5] Warnatz, J.; Maas, U.; Dibble, R.W.: Combustion : Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation. Heidelberg: Springer Verlag, 2006. - ISBN 3540259929
- [6] Marutzky, R.: Erkenntnisse zur Schadstoffbildung bei der Verbrennung von Holz und Spanplatten. Braunschweig: Wilhelm-Klauditz-Institut, 1991 (WKI-Bericht Nr.26).
- [7] Lenz, V.; Thrän, D.; Hartmann, H.; Turowski, P.; Ellner-Schubert, F.; Gerth, J.; Schröder, T.; Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH (Hrsg.): Bewertung und Minderung von Feinstaubemissionen aus häuslichen Holzfeuerungsanlagen. DBFZ Report Nr. 1, Leipzig, 2008
- [8] Oser, M.; Nussbaumer, T.; Müller, P.; Mohr, M.; Figi, R.: Grundlagen der Aerosolbildung in Holzfeuerungen, Beeinflussung der Partikelemissionen durch Primärmaßnahmen und Konzept für eine partikelarme automatische Holzfeuerung (Low-Particle-Feuerung). Bern: Bundesamt für Energie, 2003 (Schlussbericht April 2003). - ISBN 3-908705-02-9
- [9] Nussbaumer, T.; Hustad, J.: Overview on Biomass Combustion. In: Developments in Thermochemical Biomass Conversion (1997), S. 1229-1243. - ISBN 0 7514 0350 4
- [10] Greiselis-Bailer, S.; Kemper, B.-M.: Ermittlung und Minderung der Emissionen krebserzeugender und weiterer besonders gesundheitsgefährdender Stoffe bei Kleinfeuerungsanlagen für feste Brennstoffe. Dessau: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Ref. 31 - Umwelttechnologie, 2006 (UFOPLAN 20344358)
- [11] Launhardt, T.; Hartmann, H.; Link, H.; Schmid, V.; Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (Hrsg.): Verbrennungsversuche mit naturbelassenen biogenen Festbrennstoffen in einer Kleinfeuerungsanlage - Emissionen und Aschequalität. München: Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, 2000 (Schriftenreihe "Materialien" Nr. 156)
- [12] Brunner, T.; Bärnthaler, G.; Oberberger, I.: Feinstaubemissionen aus modernen Pellet-Kleinfeuerungsanlagen - Charakterisierung, Bildung und Möglichkeiten zur Emissionsminderung. In: Österreichischer Ingenieur- und Architekten-Verein (Hrsg.): Österreichische Ingenieur- und Architektenzeitschrift ÖIAZ, Heft 10-12, Wien, 2006

- [13] Czerwinski, J.: Combustion Particles Number Concentrations with Different Engines and Fuels. 1st Int. ETH-Workshop on Nanoparticle Measurement, ETH Zürich, Laboratorium für Festkörperphysik, 1997
- [14] Kittelson, D.B.: Engines and Nanoparticles. 1st Int. ETH-Workshop on Nanoparticle Measurement, ETH Zürich, Laboratorium für Festkörperphysik, 1997
- [15] Goldberg, E.: Black Carbon in the Environment. New York: John Wiley & Sons, 1985
- [16] Sojka, J.: Simulation der Rußbildung unter homogenen Verbrennungsbedingungen. Heidelberg, Universität, Fakultät für Chemie und Geowissenschaften, Inaugural - Dissertation, 2001
- [17] Kaiser, G.; Wiedemann, T.; Ballschmiter, K.: Organische Spurenstoffe als Emissionen aus Verbrennungsanlagen und deren humantoxikologische und ökotoxikologische Einordnung/ Teil 1: Organische Emissionen. Stuttgart: Akad. für Technikfolgenabschätzung, 1998 (Arbeitsbericht Nr. 101 der Akademie für Technikfolgenabschätzung in Baden-Württemberg)
- [18] VDI 2465 Blatt 2: 1996-12. Messen von Ruß (Immission) - Chemisch-analytische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffes nach Extraktion und Thermodesorption des organischen Kohlenstoffes
- [19] Kauppinen, E.I.; Pakkanen, T.A.: Coal Combustion Aerosols: A Field Study. In: Environ. Sci. Technol. 24 (1990), S. 1811-1818
- [20] Jensen, J.R.; Nielsen, L.B.; Schulz-Moller, C.; Wedel, S.; Livbjerg, H.: The nucleation of aerosols in flue gases with a high content of alkali - a laboratory study. In: Aerosol Science and Technology 33 (2000), S. 490-509
- [21] Christensen, K.A.; Stenholm, M.: The formation of submicron aerosol particles, HCl and SO₂ in straw-fired boilers. In: J. of Aerosol Sci. 29 (1998), S. 421-444
- [22] Härdtlein, M.; Eltrop, L.; Thrän, D.(Hrsg.): Auswirkungen der Eigenschaften biogener Festbrennstoffe. In: Voraussetzungen zur Standardisierung biogener Festbrennstoffe. Münster: Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung, 2004 (Schriftenreihe "Nachwachsende Rohstoffe", Band 23)
- [23] Obernberger, I.: Aktuelle Forschungsergebnisse bei der Feinstaub- und NO_x-Bildung bei der Verbrennung von Stroh. 1.Internationale Fachtagung Stroheergie, Jena, 2008
- [24] Christensen, K.A.; Livbjerg, H.: A Field Study of Submicron Particles from the Combustion of Straw. In: Aerosol Sci. and Tech. 25 (1996), S. 185-199

- [25] Brunner, T.; Obernberger, I.; Scharler, R.: Primary measures for low-emission residential wood combustion - comparison of old with optimised modern systems. 17th European Biomass Conference and Exhibition : From Research to Industry and Markets, Hamburg, Germany, 29 June to 3 July 2009
- [26] Koch, W.; Friedlander, S.K.: Particle Growth by Coalescence and Agglomeration. In: J. Aerosol Sci. 21 (1990), S. 73-76
- [27] Hartmann, I.; Schenker, M; Thiel, Ch.: Emissionsmessung und Schadstoffminderungsmaßnahmen an Biomassekleinfeuerungsanlagen. In: Kachelofen&Kamin 12/2010, S. 15-22
- [28] Hartmann, I.; Schenker, M; Thiel, Ch.: Emissionsmessung und Schadstoffminderungsmaßnahmen an Biomassekleinfeuerungsanlagen - Teil 2. In: Kachelofen&Kamin 01/2011, S. 24-32
- [29] <http://www.wallnoefer.it/produkte/walltherm-kaminoefen.html>, Zugriff: 07.02.2016
- [30] <http://www.xeoos.de/kaminoefen.html>, Zugriff: 07.02.2016
- [31] Patentverfahren 10 2013 020 398.8 Deutschland: Brennraum, Vorrichtung mit Brennraum, Verfahren und Nachrüstset, eingereicht am 10.12.2012, Anmeldetag: 10.12.2013
- [32] René Bindig; Saad Butt, Daniel Dvoracek; Wolf-Dietrich Einicke; Dirk Enke; Ingo Hartmann; Martin Herbon; Bodo Specht; Frank Werner: „Minderung der Schadstoffemissionen durch katalytisch wirksame Baugruppen in einem neuartigen Kaminofen“, Abschlussbericht DBU-AZ 28412, 2013, https://www.dbu.de/OPAC/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-28412_01.pdf
- [33] <http://www.blue-fire.org/>, Zugriff: 08.02.2016
- [34] <https://www.dbfz.de/presse/pressemitteilungen-2013/neuentwicklung-verbundvorhaben-dbu-neko-entwickelt-schadstoffarmen-kaminofen.html>, Zugriff: 08.02.2016

eSorb – von der Apparate-Charakterisierung zur Auslegung einer Gesamtanlage

M. Napp, M. Sc., Dr. rer. nat. **S. Meyer**, Prof. Dr.-Ing. **O. Carlowitz**, **S. Gutperl**, B. Sc., TU Clausthal, Institut für Umweltwissenschaften; **J. Altmann**, B. Sc., **S. Hermann**, B. Sc., AWS Group AG, Heilbronn; Dipl.-Ing. **A. Wollmann**, Dr.-Ing. **B. Benker**, CUTEC-Institut GmbH, Clausthal-Zellerfeld

Kurzfassung

Die Rückgewinnung von Lösemitteln bei der Bedruckung flexibler Verpackungen ist für kleine und mittelständische Unternehmen eine Verfahrensalternative zur oxidativen Entsorgung. Ein absorptiver Verfahrensansatz wird im Technikum erprobt. Es erfolgt eine Charakterisierung der Apparate, so dass eine Gesamtanlage ausgelegt werden kann. Abschließend wird gezeigt, dass das Gesamtkonzept ökonomisch und wirtschaftlich vorteilhaft sein kann.

Abstract

The recovery of solvents in the printing of flexible packaging is for SMBs an alternative method to the oxidative disposal. An absorptive process approach was tested in the technical center. The apparatus was characterized, so that a complete system could be designed. Finally, we show that the overall concept can be economically and commercially advantageous.

1. Ausgangssituation

Die Rückgewinnung von Lösemitteln aus Produktionsprozessen leistet einen Beitrag zur Energie- und Ressourceneffizienz. Kleine und mittelständische Unternehmens des Verpackungsdrucks (flexible Verpackungen) sind die primäre Zielgruppe des „eSorb“-Verfahrensansatzes. Sie haben einen Lösemiteleinsatz von (100...500) kg/h. Bislang ist für diese Unternehmen eine Rückgewinnung nicht wirtschaftlich, so dass die Abluftreinigung vielfach mit einer Nachverbrennung (Regenerative Thermische Oxidation – RTO) erfolgt [1]. Der „eSorb“- („extended sorption“) -Ansatz wurde auf der Emissionsminderung 2014 vorgestellt [2]. Er basiert auf einer absorptiven Aufkonzentration der Lösemittel in der Abluft. Im Rahmen eines Vorhabens der Deutschen Bundesstiftung Umwelt wurde die Absorption

von Lösemitteln mit einer Technikumsanlage untersucht. Die Versuche ermöglichen es, das Absorptionsverhalten zu charakterisieren, so dass ein weiterer Schritt zur Projektierung einer Hauptausführung vollzogen ist.

2. Erkenntnisse aus Technikumsversuchen

2.1 Versuchsanlage

Zur Untersuchung des Kreislaufes aus Absorption und Desorption wurde eine Versuchsanlage im Technikum des Instituts für Umweltwissenschaften aufgebaut. Als Absorbens wird Genosorb 1843¹ [3] genutzt. Das vereinfachte Verfahrensfliessbild ist in Bild 1 dargestellt.

Zunächst ist es gemäß Bild 1 notwendig, einen mit Lösemitteln beladenen Abgasmengenstrom bereit zu stellen. Hierzu wird Außenluft durch den Ventilator VU-1 angesaugt und über den Wärmeübertrager W-1 temperiert, weil einerseits der Absorptionsgrad von der Temperatur abhängig ist und andererseits weitestgehend reproduzierbare Verhältnisse gewährleistet werden sollen². Im Lösemittelverdampfer Y-1 wird ein definierter Lösemittelmassenstrom mittels Druckluft zerstäubt. Der Vordruck für die (zunächst flüssigen) Lösemittel entsteht, indem ein Druckluftpolster im Vorlagebehälter B-1A erzeugt wird. Die mit Lösemitteln beladene Abluft tritt anschließend in zwei in Reihe geschaltete Absorber (Y-2 und Y-3) ein.

Es wird vermerkt, dass die Absorber zwei Fahrweisen ermöglichen:

1. Die sogenannte „Teilstrom-Fahrweise“ (Fahrweise A), bei der das Absorbens aus einem Fußbehälter B-2 bzw. B-3 entnommen, dort Frischlösung zugeführt und beladene Flüssigkeit ausgeschleust wird.
2. Die sogenannte „direkte Fahrweise“ (Fahrweise B), bei der Frischlösung unmittelbar zerstäubt wird.

Das beladene Absorbens wird zunächst im Behälter B-5 zwischengespeichert. Von dort gelangt es mit Hilfe der Pumpe P-5 nach zweistufiger Aufheizung in W-4 (Wärmeübertrager zur Wärmerückgewinnung) und W-5 (Erwärmung auf die Solltemperatur von (100...130) °C) in die Desorptionskolonne Y-5, in die ebenfalls – jedoch im Gegenstrom zum Absorbat – das

¹ Produkt der Fa. Clariant

² Im Zuge der durchgeführten Versuche hat sich gezeigt, dass die Umgebungstemperatur Einfluss hat. Begrenzt veränderte Temperaturen entstehen, weil die Absorptionsapparate nicht isoliert sind und bei z.B. hohen Außentemperaturen Wärme an das Absorbens übertragen wird. Auch die Pumpen P1 bis P3 bringen Dissipationsenergie in die Absorber Y2 und Y3 ein.

in W-6 erhitzte Desorptionsgas eingespeist wird. Die frisch regenerierte Waschlösung kühlt sich in W-4 und W-3 ab, bevor sie in dem Behälter B-4 zwischengespeichert wird. Von dort gelangt sie erneut zur Absorptionseinheit. Das Desorbat selbst wird in W-7 abgekühlt, wobei auch Genosorb kondensiert, das wieder dem Behälter B-5 vorgelegt wird.

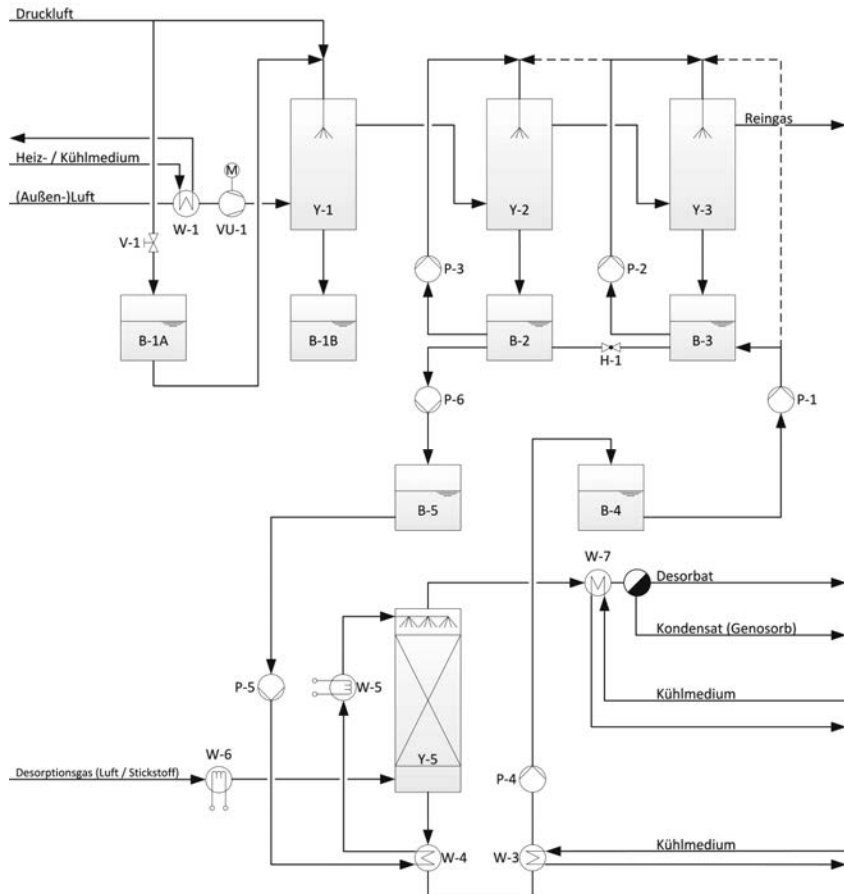


Bild 1: Vereinfachtes Verfahrensschema der Technikumsanlage (gestrichelt: Alternativfahrweise B)

2.2 Versuchsergebnisse

Es ist plausibel, dass bei sehr hohen Eintrittskonzentrationen an Lösemitteln von max. ca. 10 g/m³ eine einstufige Absorption trotz Zerstäubung des Absorbens und damit der Erzeugung einer großen Stoffübergangsfläche nicht ausreichen wird. Insofern muss bei der anlagentechnischen Umsetzung der Projektergebnisse auf eine Reihen- bzw. Kaskadenschaltung zurückgegriffen werden. Um eine solche jedoch bezüglich ihrer Wirkung mit Blick auf den Abscheidegrad abschätzen zu können, wird im Folgenden zunächst versucht, den Absorberapparat zumindest vereinfacht zu charakterisieren, bevor die Versuchsergebnisse im Einzelnen dargestellt und bewertet werden [siehe auch 4].

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Druckzerstäubung des Absorbens soll mit konstantem Massenstrom (800 L/h) beaufschlagt werden, so dass eine gleichbleibende Zerstäubungsqualität gewährleistet wird. Der gasseitige Durchfluss (300 m³/h) bleibt erhalten. Setzt man weiter voraus, dass die Temperatur invariant bleibt (z. B. Lösungswärmen vernachlässigt) und die Viskosität des Absorbens sich durch die Aufnahme von Lösemitteln und ggf. Wasser nur vernachlässigbar verändert, kann im stationären Fall formuliert werden:

$$\dot{m}_{LM} = \beta \cdot A \cdot \Delta X_m, \quad \text{Gl. (1)}$$

mit

\dot{m} : Massenstrom

β : Stoffübergangskoeffizient

A : stoffübertragende Fläche

Index LM: Lösemittel (organisch)

wobei die Größe

$$„\beta \cdot A“ \quad \text{Gl. (2)}$$

eine weitgehend konstante Größe darstellt. In Analogie zur Wärmeübertragung [5] lässt sich eine mittlere Konzentrationsdifferenz mit

$$\Delta X_m = \frac{\Delta X_{\text{groß}} - \Delta X_{\text{klein}}}{\ln\left(\frac{\Delta X_{\text{groß}}}{\Delta X_{\text{klein}}}\right)} \quad \text{Gl. (3)}$$

berechnen. ΔX beschreibt jeweils (am Ein- und Austritt des Gegenstromstoffübertragers) den Abstand zum Gleichgewicht. Hier stellt sich die Frage, wie das Gleichgewicht beschrieben werden kann. Da zu erwarten ist – wie Erfahrungswerte gezeigt haben –, dass Genosorb 1843 im praktizierten Applikationsbereich lediglich bis etwa 10 g/L an Lösemitteln aufnimmt, ist von einer praktisch unendlichen Verdünnung auszugehen, so dass das Henry'sche Gesetz (vereinfachend) angesetzt werden kann:

$$Y = H \cdot X \quad \text{Gl. (4)}$$

mit

H : Henry-Koeffizient

Y : Lösemittelkonzentration im Abgas (in der Abluft)

Vergibt man für den Eintritt eines Mediums in den Stoffübertrager den Index E, für den Austritt A und für das Gleichgewicht GG, gilt

$$\Delta X_A = X_{A,GG} - X_A \quad \text{Gl. (5)}$$

mit

$$X_{A,GG} = \frac{Y_E}{H} \quad \text{Gl. (4a)}$$

und

$$\Delta X_E = X_{E,GG} - X_E \quad \text{Gl. (6)}$$

mit

$$X_{E,GG} = \frac{Y_A}{H} \quad \text{Gl. (4b)}$$

Weiter ist auf der stoffab- und stoffaufnehmenden Seite folgende Massenbilanz gültig:

$$\dot{m}_{LM} = \dot{V}_{Ab,n} \cdot (Y_E - Y_A) \quad \text{Gl. (7)}$$

$$\dot{m}_{LM} = \dot{V}_{G,n} \cdot (X_A - X_E) \quad \text{Gl. (8)}$$

mit

Index G: Genosorb

Das vorstehende Gleichungssystem ermöglicht eine vereinfachte Ermittlung von Austrittskonzentrationen bzw. Abscheidegraden, sofern die Größe „ $\beta \cdot A$ “ bekannt ist. Dies gilt ebenso für die Kaskadenschaltungen von absorptiven Abscheidestufen gemäß Bild 2.

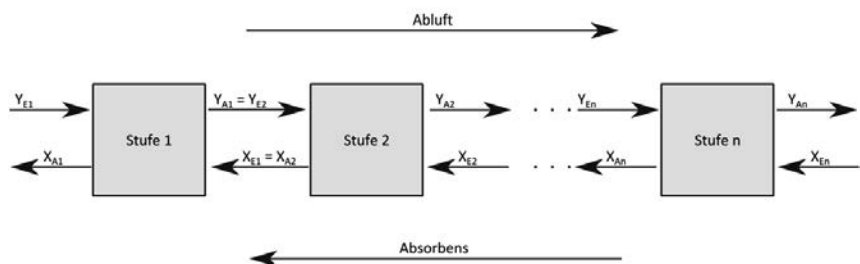


Bild 2: Kaskadenschaltung von Absorptionsstufen

Ausgewählte Ergebnisse aus den Versuchen sind in Bild 3 zusammengefasst und den Berechnungen nach den o.g. Überlegungen gegenübergestellt.

Beide Phänomene sind jedoch plausibel:

- Bei sehr kleinen Eintrittsbeladungen sinkt die zur Verfügung stehende Konzentrationsdifferenz ΔX , so dass bei gleich bleibendem Parameter „ $\beta \cdot A$ “ der Abscheidegrad fallen muss.
- Bei fallendem Austauschvolumenstrom sinkt zwangsläufig die absolute Aufnahmefähigkeit des Absorbens, so dass sich auch der Abscheidegrad verringert.

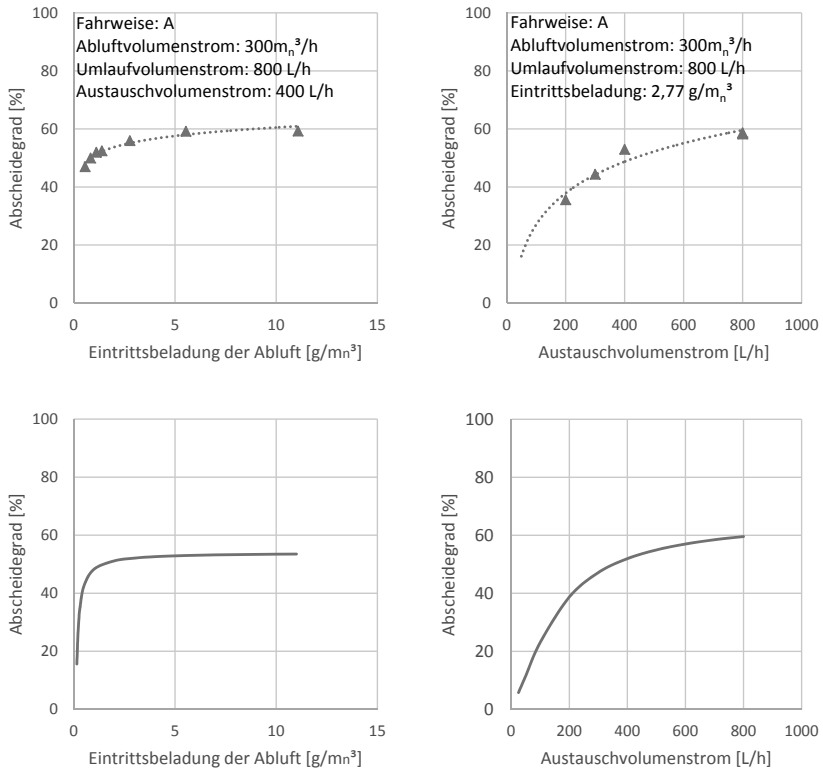


Bild 3: Abhängigkeit des Abscheidegrades von Eintrittsbeladung und

Austauschvolumenstrom

(oben: Messwerte (Ablufttemperatur 20 °C); unten: Berechnungen für $\beta \cdot A = 500 \text{ L/h}$)

3. Projektierung einer Hauptausführung

Das „eSorb“-Verfahren ist – wie eingangs erwähnt – vorwiegend für mittelständische Unternehmen gedacht, die einen Lösemittelmassenstrom von 150 kg/h bis etwa 500 kg/h einsetzen. Geht man beispielhaft im Mittel von 250 kg/h und einem Abluftvolumenstrom von 60.000 m³/h sowie Lösemittelkonzentrationsspitzen von bis zu 8 g/m³ für die Projektierung aus, ergibt sich das im Folgenden entworfene Szenario.

Die Projektierung einer Hauptausführung umfasst drei Bereiche:

1. Absorption
2. Desorption, Kondensation, Inertgaserzeugung
3. Lösemittelaufbereitung

Das Forschungsvorhaben wird durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt in zwei Phasen gefördert. Erkenntnisse aus der 1. Förderungsphase bilden die Grundlage für die Absorption [4]. Die Desorption ist grundsätzlich bekannt, wobei durch die Technikumsversuche die benötigten Randbedingungen (Auslegung, Desorptionstemperatur etc.) ermittelt wurden. Die Desorption ist im Zusammenhang mit der Inertgaserzeugung zu sehen, die auch einen nicht unerheblichen Kostenfaktor darstellen kann. Der Hauptfokus der 2. Förderungsphase, die noch bis zum dritten Quartal 2017 läuft, liegt auf der Lösemittelaufbereitung.

3.1 Absorption

Die Absorptionsleistung der Wäscher wurde auf iterativem Wege modelliert. Für jede Absorptionsstufe wurde der Lösemittelmassenstrom auf zwei Arten berechnet. Einmal über Gleichung 1 mit dem Absorptionskoeffizienten, der stoffübertragenden Fläche und der mittleren Konzentrationsdifferenz und zweitens über Gleichung 7 mit der Lösemittelkonzentrationsdifferenz im Abgas und dem Abgasvolumenstrom. Die zwei so berechneten Lösemittelmassenströme müssen pro Wäscher identisch sein. Um das zu erreichen, wird der Abscheidegrad so lange angepasst, bis die Differenz der zwei berechneten Lösemittelströme annähernd Null beträgt. Dieser Vorgang wird für jede Absorptionsstufe wiederholt.

Aus den Erfahrungen der Technikumsversuche und der Charakterisierung des Wäschers ergibt sich für die hier angesetzten Randbedingungen, dass eine mindestens siebenstufige Absorption notwendig ist (Bild 4). Wie stark sich Demister zwischen den Absorberstufen innerhalb eines Apparates auf den Gesamtabscheidegrad auswirken, wird derzeit noch untersucht.

Bild 5 zeigt eine Schaltungsvariante, die den apparativen Aufwand von mehreren Absorberstufen reduziert. Die insgesamt 9 Stufen stellen dabei eine Auslegung mit einem

Sicherheitszuschlag dar. Bei dieser Bauweise ist auch das temporäre Abschalten einzelner Stufen möglich.

Für eine Schaltung gemäß Bild 5 hat für $\beta \cdot A = 500 \text{ L/h}$ und eine Eintrittsbeladung von 8 g/m^3 Ethylacetat bei einem Massenstromverhältnis von

$$\frac{\dot{m}_{\text{Absorbens}}}{\dot{m}_{\text{Abluft}}} \approx 2$$

errechnet sich ein Abscheidegrad von insgesamt 99,6 %, wenn das Absorbens in der Desorption bis zu einer Beladung von $X_E = 0,015 \text{ g/L}$ desorbiert wird. Damit würde der geforderte Emissionsgrenzwert von 50 mg/m^3 an org. geb. Kohlenstoff [6] deutlich unterschritten werden.

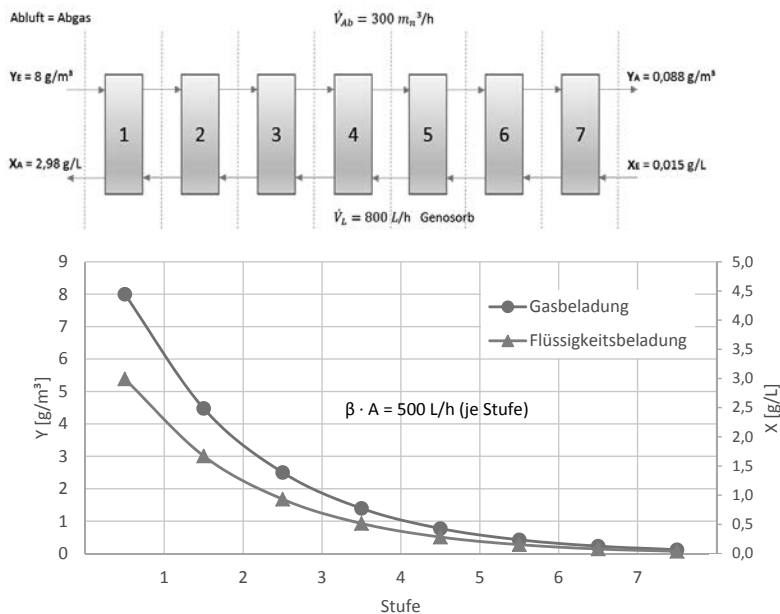


Bild 4: Konzentrationsverläufe auf der Gas- und Flüssigkeitsseite für eine Kaskadenschaltung von 7 Absorbern

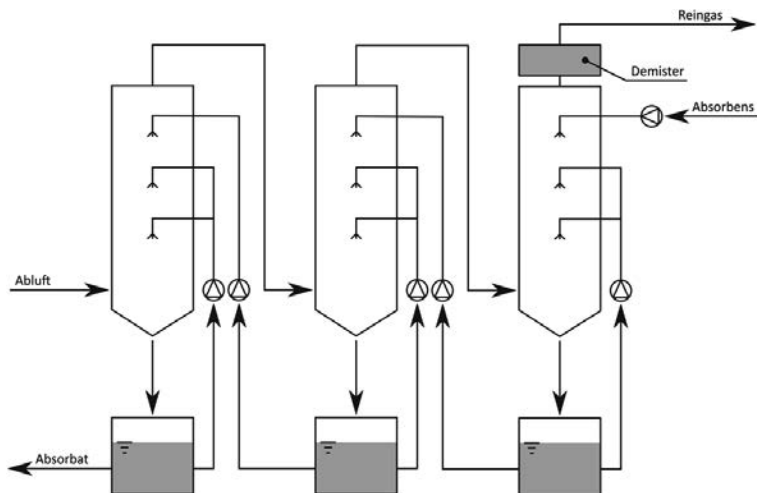


Bild 5: Verfahrensansatz für eine Absorberkaskade (Hauptausführung)

3.2 Desorption, Kondensation und Inertgaserzeugung

Das dargestellte Verfahren erreicht eine derart große Aufkonzentration, dass aus Explosionsschutzgründen die Desorption nicht mit Luft sondern nur mit Inertgas erfolgen kann. Es soll kostengünstig mit Hilfe eines Brennwertkessels durch nachstöchiometrischer Verbrennung erzeugt und in einem Kreislauf gefahren werden. Dann muss nur ein geringer Teil des Inertgases ergänzt werden.

Die Kondensation erfolgt in mehreren Stufen, um Flüssigkeiten mit verschiedenen Fraktionen zu erhalten. Bei einer Temperatur von 50 °C wird in der ersten Fraktion vorwiegend Genosorb zurückgewonnen, das erneut der Desorption vorgelegt werden kann. Bei 2 °C wird vorwiegend Wasser kondensiert. Für die weitgehende Kondensation der lösemittelreichen dritten Fraktion werden etwa -40 °C angesetzt.

3.3 Lösemittelaufbereitung

Die notwendigen Schritte für die Aufarbeitung der Lösemittel für einen erneuten Einsatz im Produktionsprozess sind – wie bereits vermerkt – Gegenstand des Forschungsvorhabens bis zum Herbst 2017. Für die Bilanzierung werden an dieser Stelle zunächst Annahmen für die thermischen und elektrischen Energieverbräuche getroffen.

3.4 Gesamtkonzept

Das Gesamtkonzept einer Hauptausführung ist in Bild 6 dargestellt. Zur Bereitstellung der notwendigen Prozesswärme ist eine Kraft-Wärme-Kopplungsanlage implementiert. Die Turbine erzeugt dabei sowohl die Wärme für die Desorption als auch elektrische Energie für die Aggregate im Prozess. Insgesamt reduziert sich damit der Fremdbezug an elektrischer Energie erheblich.

Eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der Hauptausführung weist eine Amortisation der Investition innerhalb von (2...4) Jahren nach. Trotz einer anfänglichen Investition von etwa 3,6 Mio. € für den angenommenen Beispielfall überwiegen die Betriebsmittelvorteile gegenüber der „klassischen“ Nachverbrennung in einer RTO.

Weiterhin ist die Herstellung von Lösemitteln mit nicht unerheblichen CO₂-Emissionen verbunden. In [7] werden beispielhaft für 1 kg Ethylacetat CO₂-Emissionen von 3 kg angegeben. Für einen Lösemittelmassenstrom von 250 kg/h ergeben sich einschließlich Herstellung, thermischer Nachverbrennung CO₂-Emissionen von 1.062 kg/h, wobei die Wärmeauskopplung im heißen Bypass der RTO berücksichtigt wurde. Im Fall der Lösemittelrückgewinnung sinken jedoch die CO₂-Emissionen auf (550...620) kg/h. Je nach Jahreszeit und Temperatur ist ein erhöhter Kühlungsbedarf gegeben, der sich in unterschiedlichen elektrischen Energiebedarfen widerspiegelt [8, 9].

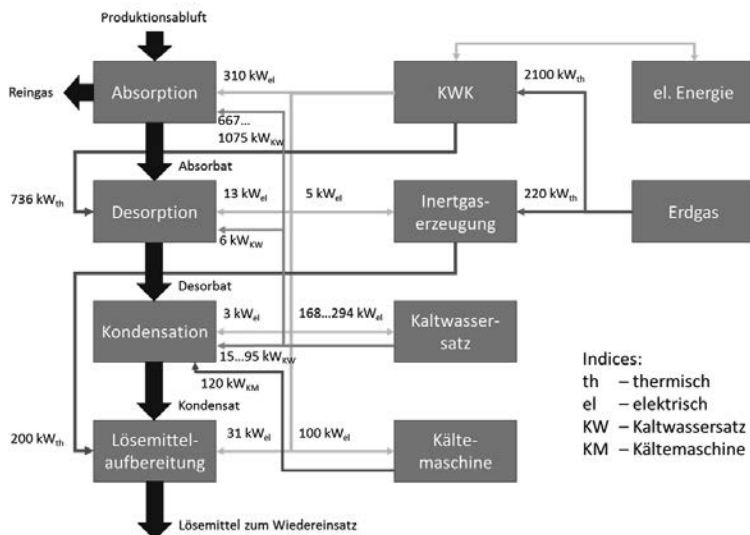


Bild 6: Blockschema einer Hauptausführung

4. Fazit und Ausblick

Die Projektierung einer Hauptausführung zur Lösemittelrückgewinnung ist auf Grundlage der Versuchsergebnisse im Technikum vorgenommen worden. Hierzu erfolgte eine vereinfachte Charakterisierung der Wärmeübertrager, so dass ein Scale-Up möglich war.

Weitergehende Betrachtungen zeigen, dass eine Hauptausführung sowohl betriebswirtschaftlich interessant als auch ökologisch sinnvoll sein kann. Es ist beispielhaft dargestellt worden, dass die Lösemittelrückgewinnung eine Amortisationszeit von (2...4) Jahren hat. Ebenso wird die CO₂-Bilanz um über 40 % entlastet, wenn das Lösemittel erneut eingesetzt werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] O. Carlowitz, O. Neese: Ansatzpunkte zur konzeptionellen und betrieblichen Optimierung von thermischen Abgasreinigungsanlagen mit regenerativer Abluftvorwärmung. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft (65), S. 320-327, 2005.
- [2] S. Meyer, M. Pfütterer, J. Altmann, M. Napp, B. Benker, A. Wollmann: eSorb – ein neuer Baustein zur effizienten Stoffrückgewinnung aus der Gasphase. VDI-Bericht 2214: "Emissionsminderung 2014" Nürnberg, 20./21.05.2014, VDI-Verlag, Düsseldorf, ISBN 978-3-18-092214-0, S. 215-222.
- [3] Clariant: Genosorb® 1843 - Absorption fluid. <https://www.clariant.com/Solutions/Products/2013/12/09/18/27/Genosorb-1843> (Zugriff: 31.12.2015).
- [4] M. Pfütterer, O. Carlowitz, S. Meyer, J. Altmann, M. Napp, S. Gutperl, B. Benker, A. Wollmann, N. Muschkalski: eSorb – ein neuer Baustein zur effizienten Stoffrückgewinnung aus der Gasphase. DBU-Az: 30932-21/29, 2014.
- [5] Herwig, H. und Moschallski, A.: Wärmeübertragung – Physikalische Grundlagen, Illustrierende Beispiele, Übungsaufgaben mit Musterlösungen. Springer-Vieweg, Wiesbaden 2014, S. 217.
- [6] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24. Juli 2002
- [7] Ecoinvent database. <http://www.ecoinvent.org/database/> (Zugriff: 11/2014).
- [8] S. Meyer, O. Carlowitz, M. Napp, S. Gutperl, J. Altmann, S. Hermann, M. Pfütterer, A. Wollmann, B. Benker: Rückgewinnung von organischen Lösemitteln mit anschließendem Wiedereinsatz beim Bedrucken flexibler Verpackungen – CO₂-Bilanz und wirtschaftliche Vorteile. Berichtsband der Clausthaler Zentrums für Materialtechnik, 2016 (im Druck).
- [9] S. Meyer: Strategien der Emissionsminderung im Spannungsfeld von Ökonomie und Ökologie. Veröffentlichung der Stiftung Werner-von-Siemens-Ring, 2016 (im Druck).

Effiziente Abluftbehandlung durch eine Kombination aus Aufkonzentration und Mikrogasturbine

Effiziente Wärmenutzung in der Abgasreinigung

Efficient exhaust gas treatment with a combination of VOC-concentration and micro gasturbine

Efficient use of thermal energy within exhaust gas treatment

Dipl.-Ing. **O. Neese**, Dipl.-Ing. **K.-H. Dammeyer**, mgr inż. **Ł. Piech**,
Dipl.-Ing. **B. Pitzschel**

Clausthaler Verfahrens- und Energietechnik GmbH, Clausthal-Zellerfeld

Kurzfassung

Bei einer industriellen Abgasreinigung steht Effizienz sowohl in der Reinigung selbst als auch beim Energiebedarf im Vordergrund. Klassische Abgasreinigungsverfahren nutzen die bei der Oxidation entstehende Prozesswärme. Eine Mikrogasturbine ermöglicht zusätzlich die Gewinnung von elektrischer Energie und wird bei Einhaltung der Hocheffizienzkriterien staatlich gefördert. Die Charakteristika dieser neuartigen Verfahrenskombination werden am Beispiel einer realen Anlage gezeigt.

1. Ausgangssituation

Die Thermische Abgasreinigung ist ein robustes sowie gegenüber Begleitstoffen unempfindliches und somit weltweit häufig eingesetztes Verfahren zur Reinigung kohlenwasserstoffhaltiger Abluftmengenströme. Die organischen Inhaltsstoffe des Abgases werden dabei in nicht-toxische Verbindungen wie Kohlenstoffdioxid und Wasser umgewandelt. Je nachdem, wie viel Prozesswärme je eingespeistem Kubikmeter an Abluft genutzt werden kann, lassen sich unterschiedliche thermische Konzepte angeben [1]:

- Die Entsorgung der Abluft in einer vorhandenen Feuerung (z.B. klassische Kesselfeuerung zur Erzeugung von Dampf oder Erhitzung eines Wärmeträgers) oder in einem Verbrennungsmotor bzw. einer Gasturbine.
- Eine separate thermische Abgasreinigungsanlage mit anschließender Prozesswärmeerzeugung und/oder rekuperativer Abluftvorwärmung.
- Eine Anlage ohne Prozesswärmeerzeugung unter Verwendung von Regeneratoren als Abluftvorwärmer (regenerative thermische Oxidation).

Jedes Konzept führt zu unterschiedlichen Prozesswärmeströmen. In einer Kesselfeuerung beispielsweise wird eine Wärmemenge von etwa 0,9 kWh je eingespeistem Normkubikmeter an Abluft erzeugt. In den bekannten rekuperativen thermischen Abgasreinigungsanlagen reicht die Spannweite – je nach Grad der Abluftvorwärmung – von 0,1 bis 0,3 kWh/ m³_N. In regenerativen thermischen Oxidationsanlagen kann wegen der extrem hohen Abluftvorwärmung auf die Wärmeerzeugung verzichtet werden, es sei denn, die Anlage arbeitet ohnehin im überautothermen Betrieb.

Bei den genannten Entsorgungsalternativen ist die vorhandene Feuerung eine ökologisch sehr sinnvolle Variante, weil keine zusätzliche Emissionsquelle entsteht. Auch die Standortfrage für eine separate Anlage erübrigt sich. Aufgrund der verfahrenstechnisch begrenzten Luftmenge bei vorhandenen Feuerungen müssen große Abluftmengen meist aufkonzentriert werden. Zwischenzeitlich stehen am deutschen Markt zwei Systeme zur Aufkonzentration von Abluft zur Verfügung:

- Der Adsorptionsrotor unter Einsatz von z.B. Zeolithen.
- Die absorptive Aufkonzentration unter Verwendung einer hochsiedenden Flüssigkeit [2].

Je nach Ablufteigenschaften können Aufkonzentrationsfaktoren von 10 : 1 bis maximal 80 : 1 (absorptive Aufkonzentration) erzielt werden.

2. Konzept

Um das passende Abluftbehandlungskonzept zu finden, muss zuerst der emittierende Prozess möglichst umfassend charakterisiert werden. Anschließend können verschiedene Verfahren verglichen und das geeignetste ausgewählt werden.

In der hier betrachteten Produktion wird bei der Herstellung von Metall-Gummi Artikeln in verschiedenen Anlagen ein Haftvermittler aufgesprüht, der organische Lösemittel beinhaltet. Diese gelangen bei der Trocknung in die Gasphase und werden gemeinsam mit Umgebungsluft, die aus Gründen des Arbeitsschutzes angesaugt wird, aus der Produktion abgeführt. Es handelt sich um einen Abluftvolumenstrom von 35.000 m³_n/h., der gemäß TA Luft auf eine Reingaskonzentration von 50 mg/m³_n Gesamtkohlenstoff abzureinigen ist. Zur Auswahl eines geeigneten Emissionsminderungsverfahrens wird zuerst ein Überblick über die Quantität und Art der freigesetzten organischen Lösemittel benötigt (s. Tabelle 1).

Tabelle 1: Rohgas aus der Produktion

Bezeichnung	Einheit	Randbedingungen Abluft/Abgas
Volumenstrom (i.N. feucht)	[m ³ _n /h]	35.000
Org. C-Konzentration, gesamt	[mg _C /m ³ _n]	ca. 300 (im Mittel) Spitzenkonzentration: > 1000
LM-Konzentration, gesamt	[mg _{LM} /m ³ _n]	ca. 400 (im Mittel), Spitzen > 1300
Eingesetzte Lösemittel (Hauptkomponenten)	[%]	Toluol, MEK, Xylol, MIBK, Ethylbenzol, LM-Naphta, Ethanol

Die Emissionscharakteristik des emittierenden Prozesses mit geringer Durchschnittsbelastung (300 mg_C/m³) und zeitweise auftretenden Spitzenkonzentrationen von > 1000 mg_C/m³ führt zu folgenden Verfahrenskombinationen, die im Rahmen eines Gutachtens bewertet wurden:

- Variante 1: RTO-Konzept (TNV Kategorie C) ohne Prozesswärmenutzung
- Variante 2: Adsorption mit TNV (TNV Kategorie B) ohne Prozesswärmenutzung
- Variante 3: Adsorption mit Mikrogasturbine und nachgeschaltetem Katalysator

Der Betreiber der Anlage hat bereits mehrere Mikrogasturbinen im Einsatz, sodass Variante 3 favorisiert wird. Durch Kraft-Wärme-Kopplung (Erzeugung elektrischer Energie, Nutzung der Abwärme) kann hierbei zusätzlich eine staatliche Förderung genutzt werden („KWK-Bonus“). Die Mikrogasturbine nimmt eine relativ hohe Luftmenge pro Kilowatt thermischer Leistung auf (ersichtlich über den hohen Restsauerstoffgehalt im Abgas). Vorabuntersuchungen an einer baugleichen Gasturbine ergaben CO-Konzentrationen im Reingas von bis zu 1.500 mg/m³ und org. C-Konzentrationen bis zu etwa 500 mg_C/m³ bei einer Eingangskonzentration von 5.000 mg_C/m³. Demnach muss der Gasturbine ein Oxidationskatalysator nachgeschaltet werden. Einen Überblick über das gewählte Verfahren gibt Bild 1.

besteht das Ziel, den Gesamtwirkungsgrad des Turbinensystems so hoch zu halten, dass die Hocheffizienzkriterien des KWK-Gesetzes erfüllt werden.

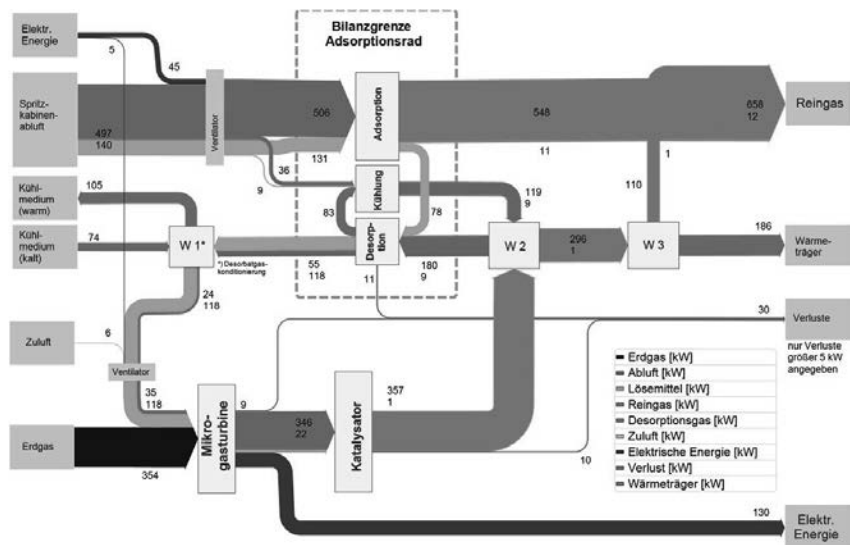


Bild 2: Energiebilanz des Verfahrens (Beispiel).

In der Energiebilanz (Bild 2) wird dargestellt, dass etwa 354 kW Erdgas eingesetzt werden müssen, um die Abluft zu reinigen. Dabei können 130 kW an elektrischer Energie erzeugt und ca. 186 kW an Restwärme genutzt werden.

3. Betrachtungen zur Wirtschaftlichkeit; Vergleich mit anderen Konzepten (Auswahl)

Die in Kapitel 2 aufgezählten Verfahren unterscheiden sich neben ihrer Funktionsweise auch in ihren Kosten. Im Folgenden werden zwei Alternativen mit dem gewählten Konzept (Variante 3) verglichen.

- Variante 1: RTO-Konzept (TNV Kategorie C)
- Variante 2: Adsorption mit TNV (TNV Kategorie B)
- Variante 3: Adsorption mit Mikrogasturbine und nachgeschaltetem Katalysator

Die geringsten Investitionskosten, aber auch die höchsten Betriebskosten sind mit dem RTO-Konzept (Variante 1) verbunden. Eine Aufkonzentrationslösung mit thermischer Nachverbrennung (Variante 2) ist in der Anschaffung etwas teurer, verbraucht jedoch deutlich weniger Energie. Die Kombination aus Mikrogasturbine und Aufkonzentration gemäß Variante 3 hat Mehrinvestitionen von ca. 200.000 € zur Folge. Der Energiebedarf liegt etwas über dem

von Variante 1. Berücksichtigt man die erzeugte elektrische Nutzenergie, so kann der Eigenbedarf der Anlage fast vollständig kompensiert werden. Eine Amortisation der Mehrinvestitionen von unter 2 Jahren ist somit möglich, auch wenn man den KWK Bonus nicht berücksichtigt.

Tabelle 2: Vergleich Wirtschaftlichkeit für 35.000 m³_n/h

Var.	Investitionskosten	Beanspruchte Betriebsmittel			Betriebskosten
	in €	Betriebsmodus	Elektr. Energie	Brennstoff	€ pro Jahr
1	450.000 TNV Kat C: 100 %	stationär anfahen	55 kW 165 kWh	450 kW 2.000 kWh	190.000
2	500.000 Adsorption: 70 % TNV Kat B: 30 %	stationär anfahen	50 kW 80 kWh	275 kW 550 kWh	130.000
3	700.000 Adsorption: 55 % Turbine: 30 % Katalysator: 15 %	stationär anfahen	50 kW (-80 kW ¹⁾) 125 kWh (-200 kWh ¹⁾)	350 kW 900 kWh	150.000 € (20.000 € ¹⁾)

1) Bei Berücksichtigung der elektrischen Nutzenergie und Wartungsmehrkosten.

Literatur

- [1] VDI Richtlinie 2442: Abgasreinigung - Verfahren und Technik der thermischen Abgasreinigung. März 2006.
- [2] M. Pfutterer, O. Carlowitz: Neues Aufkonzentrationsverfahren für VOC-Ablüfte mittels Absorption, Tagungsbeitrag VDI-Emissionsminderung 2014.



Kommission Reinhaltung der Luft
im VDI und DIN-Normenausschuss KRdL

ISBN 978-3-18-092272-0