

Beurteilung der chemischen Verhältnisse bei der Auswahl der besten Abluftreinigungsmethode

Bei der Entscheidung für die optimale Abluftreinigungsmethode beginnen die Überlegungen mit einer Beschreibung der Rahmenbedingungen. Daraus ergeben sich Hinweise, welches Abluftreinigungsverfahren am wirtschaftlichsten wäre. Danach bleibt jedoch noch die Frage zu klären, ob die chemischen Eigenschaften der anfallenden Stoffe das gewählte Verfahren überhaupt zulassen, oder ob mit unliebsamen Überraschungen – etwa Selbstentzündungen oder ungenügenden Reinigungsleistungen – gerechnet werden muss. Andererseits erlauben es die chemischen Eigenschaften der abzuscheidenden Stoffe manchmal, ein alternatives, günstigeres Verfahren zu wählen.

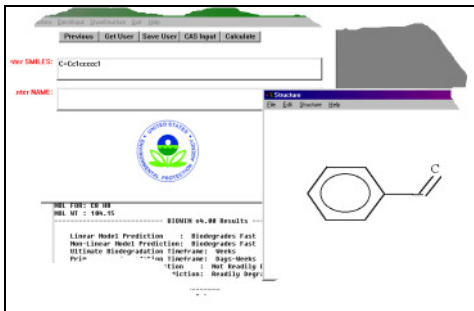


Abb. 1: Benutzeroberfläche von BIOWIN, Programm zur Abschätzung der biologischen Abbaubarkeit

Zusätzlich ist seit August 2001 auch die VOC-Richtlinie zu beachten, welche in einigen Fällen (etwa bei Halogenkohlenwasserstoffen, "HKW") deutlich weiter geht als die TA Luft.ⁱⁱⁱ

Zu den am häufigsten eingesetzten Abluftreinigungsverfahren gehören die verschiedenen Arten der Verbrennung, Adsorptions- und Absorptionsverfahren (z. B. Wäscher), biologische Verfahren sowie die Kondensation. Bei partikelbeladenen Abluftströmen kommen verschiedene Arten von Filtern zum Einsatz. Nicht nur die technischen Randbedingungen, auch die chemischen Eigenschaften der abzuscheidenden Stoffe beeinflussen die Einsetzbarkeit der verschiedenen Verfahren.

Zu den am häufigsten eingesetzten Abluftreinigungsverfahren gehören die verschiedenen Arten der Verbrennung, Adsorptions- und Absorptionsverfahren (z. B. Wäscher), biologische Verfahren sowie die Kondensation. Bei partikelbeladenen Abluftströmen kommen verschiedene Arten von Filtern zum Einsatz. Nicht nur die technischen Randbedingungen, auch die chemischen Eigenschaften der abzuscheidenden Stoffe beeinflussen die Einsetzbarkeit der verschiedenen Verfahren.

Vorüberlegungen chemischer Art beim Einsatz von Verbrennungsverfahren

Die Entscheidung für eine Verbrennungsanlage fällt oft als eine Art Negativauswahl, weil die Verbrennung auch bei geringen oder stark wechselnden Beladungen, bei schwer wasserlöslichen, schwer adsorbierbaren oder wenig abbaubaren VOC's zuverlässig funktioniert, wo andere Verfahren nicht oder nicht mehr wirtschaftlich einzusetzen sind. Je nach Verfahren – ob katalytisch, thermisch-regenerativ oder nach einer der anderen Varianten – können jedoch die Investitions- und Brennstoffkosten, abhängig von der Anlagengröße, sehr hoch werden.

Was muss in Bezug auf die Stoffliste beachtet werden? Wo kann es zu anderen Reaktionsprodukten als Wasser und CO₂ kommen?

Abgesehen vom Risiko der Dioxinbildung führen Halogenkohlenwasserstoffe in einer Verbrennung zur Bildung starker Säuren, welche reingasseitig mit der Zeit zu schwersten Korrosionen führen können, gelegentlich sogar einen nachgeschalteten Wäscher notwendig machen.

Stickoxide – Verbindungen der Formel NO_x – entstehen bei der Verbrennung von Aminen und anderen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen. Die zu erwartende Menge, und somit die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte, lässt sich nach folgender Formel abschätzen:

$$C_{(NO_x)} = C_{(roh)} * n * 46,01 / M_w$$

Es bedeuten

$C_{(NO_x)}$ = Konzentration von Stickoxiden auf der Reingasseite, angegeben als NO₂ in [mg/Nm³]

$C_{(roh)}$ = Konzentration (absolut, *nicht* der $C_{(FID)}$ -Wert!) der stickstoffhaltigen organischen Verbindung im Rohgasstrom in [mg/Nm³]

n = Anzahl der Stickstoffatome im Molekül

M_w = Molekulargewicht der stickstoffhaltigen Verbindung.

Bei mehreren verschiedenen stickstoffhaltigen Verbindungen gilt entsprechend:

$$C_{(NO_x)} = \sum \{ C_{(roh)}^i * n^i * 46,01 / M_w^i \}$$

Das Formelresultat ist die Höchstmenge an NO₂, die aus der Verbrennung der stickstoffhaltigen Verbindungen entstehen kann, die Menge kann aber, abhängig von den Randbedingungen der Verbrennung, auch geringer sein.

Bei der katalytischen Nachverbrennung ist die Möglichkeit des Vergiftens des Katalysators auszuschließen, da er meist nicht regeneriert werden kann. Aufgrund der Verschiedenartigkeit der Katalysatoren wird hier als Daumenregel nur angegeben, dass sich Schwefel- und Halogenhaltige Verbindungen nicht für Edelmetall-Katalysatoren eignen. Da man die Katalysatorgifte nur auf Grund von langwierigen Versuchsreihen oder aber bitteren Erfahrungen herausfindet, wird die Liste der für das Verfahren geeigneten Verbindungen ziemlich restriktiv gehandhabt. Alkohole, niedermolekulare Ester und Ketone sind gute Kandidaten für eine KNV. In den letzten Jahren sind allerdings eine Reihe von Metalloxidkatalysatoren auf dem Markt erschienen, welche zwar selektiver in der Wirkung, dafür aber gegen einzelne Katalysatorgifte beständig sind.^{iv}

In den Luftkanälen auf der Rohgasseite sind nur bei höheren Konzentrationen – etwa wenn Brüden abgesaugt werden – Reaktionen zu erwarten. Dann kann es sogar zu einer Diffusion einzelner Stoffe gegen die Strömungsrichtung und Bildung von Ablagerungen kommen. Bei kleineren Beladungen und höheren Strömungsgeschwindigkeiten verschwindet dieser Effekt oder ist nur bei sehr starker Triebkraft der Reaktion, z. B. H₂O und HCl, zu beobachten.

Anders hingegen in Pumpensämpfen und Absetzgefäßen, in denen die organischen Verbindungen – meistens bei Anwesenheit von Wasser – über längere Zeit bei Raumtemperatur oder darüber lagern: dort kann sich auch bei geringerer Reaktivität (etwa bei Alkoholen, Estern) eine Reihe von Reaktio-

nen abspielen, meistens Oxidationsreaktionen und Hydrolysen. Oft führen diese zu Säuren. Die Brüden erhalten dann korrosive Eigenschaften, welche aus der Stoffliste der verwendeten Lösungsmittel nicht direkt hervorgehen. Halogenkohlenwasserstoffe können jedoch aus organischen Lösungsmitteln und salzhaltigen (also halogenidhaltigen) Wässern unter diesen Bedingungen nicht entstehen.

Kondensationsanlagen

Die Kondensation wird meist erwogen, wenn ein flüchtiger Stoff wiedergewonnen werden soll. Dies ist zwar auch auf dem Weg der Adsorption/Desorption möglich, allerdings bedingen es die zur Desorption nötigen erhöhten Temperaturen, dass thermisch weniger stabile Stoffe (so wie die meisten Monomeren oder verzweigt-kettige Alkohole) über eine Kondensation wiedergewonnen werden müssen.

Das große ökonomische Hindernis bei diesem Verfahren sind die tiefen Temperaturen, welche erreicht werden müssen, zur Einhaltung der VOC-Richtlinie z. B für Dichlormethan weit unter $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, für Methanol ca. $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Bei Vorhandensein eines Gemisches verschiedener Lösungsmittel kann der Dampfdruck des Kondensates - bei Vorliegen der Dampfdruckkurven der einzelnen Komponenten - grob nach dem Raoult'schen Gesetz bestimmt werden. Danach ist der Dampfdruck $p_{(\text{ges})}$ einer Mischung gleich der Summe der Partialdrücke p^i , welche die Produkte aus dem Dampfdruck der Komponente i und ihrem Molenbruch x^i in der Mischung sind (Abb. 2). Liegen Sättigungskonzentrationskurven für die Einzelkomponenten vor, kann man, um einen Begriff von der benötigten Kondensationstemperatur zu bekommen, für eine gegebene Temperatur in erster Näherung rechnen:

$$C_{(\text{ges})} = \sum C^i \cdot x^i$$

mit c als den Sättigungswerten in $[\text{mg}/\text{m}^3]$. Im Grunde müssen die Mischungseffekte mitberücksichtigt werden - sie können bei chemisch nicht ähnlichen Verbindungen recht erheblich sein - jedoch wird man die Daten für solche Gemische nur selten zur Verfügung haben.

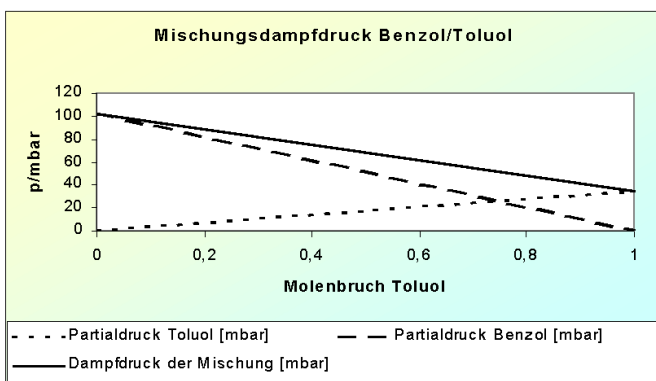


Abb. 2: Raoult'sches Gesetz, Abschätzung von Mischungsdampfdrücken

ger Kondensation für die zweite Stufe nicht mehr ausreicht.

Reaktionen im Kondensat sind zunächst unwahrscheinlich, auch Polymerisationen und Hydrolysen. Das liegt an der tiefen Kondensationstemperatur, zweitens muss der Gasstrom vor der Tieftemperaturkondensation ohnehin vom Wasser weitestgehend befreit werden. Es ist aber empfehlenswert, gerade Monomere nicht zu lange in einem sich erwärmenden Kondensatsammler stehen

zu lassen (womöglich wochenlang), sondern so schnell wie möglich weiterzuverarbeiten.

Bei der Kondensation des Wassers werden je nach Rohgaszusammensetzung auch schon große Mengen organischer Lösungsmittel mitkondensiert. Dabei kann es im Absetzgefäß zu der gewünschten Phasentrennung kommen, diese kann aber auch ausbleiben. Die Voraussage ist schwierig, wenn eine Mischung von Wasser, wasserlöslichen und unlöslichen Komponenten kondensiert werden soll. Vorversuche im Labor (anhand von reinen Lösungsmitteln, welche bei Raumtemperatur gemischt wurden) führen gelegentlich zu einem falsch-positiven Ergebnis, weil Verunreinigungen und daraus resultierende Emulsionen sowie Aufschäumen, etwa durch Druckwechsel, eine große Rolle für die Phasentrennung spielen.

Die Chemie der Wäscher

Problemfälle, die weniger leicht beurteilt werden können als die etablierten Standardanwendungen für Wäscher, liegen vor, wenn VOC's (mit) ausgewaschen werden sollen.

Während Methanol, Ethanol, 1-Propanol mit Wasser unbegrenzt mischbar sind, bildet Wasser mit 1-Butanol, Dichlormethan oder Toluol zwei Phasen. Die Bildung von zwei Phasen bedeutet aber nicht, dass das entsprechende Lösungsmittel in Wasser unlöslich ist: 0,52 g Toluol lösen sich in 1 l Wasser, Dichlormethan ist zu 20 g/l in Wasser löslich, 1-Butanol sogar zu 79 g/l (bei 20 °C)^v. Kann man diese nicht wassermischbaren Substanzen auswaschen? Diese Frage wird besonders wichtig, wenn bestimmte Komponenten des Abluftstromes ohnehin einen Wäscher erforderlich machen, und es darum geht herauszufinden, ob eine Nachbehandlungsstufe erforderlich ist oder nicht.

Von entscheidender Bedeutung ist der Dampfdruck der gelösten VOC's im Washwasser. Bei einer einzelnen schwer löslichen und relativ flüchtigen Verbindung, wie Styrol oder Toluol, kann zur Abschätzung der minimal benötigten Wassermenge pro Stunde bei einem geforderten Reingaswert von 50 mg/m³, Normaldruck und T = 20 °C die folgende Formel angewendet werden (man beachte aber, dass die vom Henry-Gesetz abgeleitete Formel bei besser löslichen oder wassermischbaren Stoffen aufgrund der höheren Arbeitskonzentrationen keine Anwendung finden kann):

$$dm_{(Wasser)}/dt = \{ (dV/dt) * c^A_{(roh)} \} / \{ k_H^\theta * 1,12 * 10^{-3} \}$$

Es bedeuten

$dm_{(Wasser)}/dt$: Wassermenge in [kg/h], welche zur Aufbereitung (Strippen, Oxidation o. ä.) oder Entsorgung abgeführt werden muss

dV/dt : Volumenstrom Rohgas, in [m³/h]

$c^A_{(roh)}$: Beladung im Rohgas, in [g/m³]

k_H^θ : Henry-Konstante (als Löslichkeit, nicht als Fugazität), in [mol/l*atm]

Das Verhalten von Lösungsmittelgemischen in der Abluft hängt vom Einzelfall ab. Einzelne Komponenten könnten die Löslichkeit für andere verringern oder erhöhen. Von den vorhandenen Stoffen hängt es auch ab, wie das Washwasser behandelt werden kann - chemisch oder physikalisch, also z.

B. durch Oxidationsmittelzusatz oder z. B. durch Strippen und Kondensation.

Für sehr wenig wasserlösliche Verbindungen, die nach anderen Verfahren nicht abscheidbar sind, hat sich die Wäsche mit einem organischen, wenig flüchtigen Polyethylenglykolderivat (PEG-DAE) bewährt. Die Reingaswerte sind gut, jedoch sind Investitions- und Energiekosten sehr hoch, da die Waschflüssigkeit allein durch eine Vakuumdestillation wieder regeneriert werden kann, und dieses außerdem in den meisten Fällen kontinuierlich erfolgen muss. Der PEG-DAE ist chemisch recht beständig, jedoch sollte die Verträglichkeit der abzuscheidenden Stoffe mit der Waschflüssigkeit – es gibt von dieser mehrere Varianten – vorher geprüft werden. Eventuell wird es notwendig, eine wässrige Waschstufe vorzuschalten.

Adsorptionsanlagen – chemische Vorüberlegungen

Bei gut gewählten Adsorbentiv-Adsorbens-Kombinationen bleiben die Reingaswerte, unabhängig von der Rohgaskonzentration, bis zum Durchbruchpunkt relativ konstant. Adsorptionsanlagen eignen sich daher besonders, wenn gering oder wechselnd beladene Gasströme bzw. solche, die nur zu wenigen Stunden am Tag auftreten, behandelt werden sollen (es sind aber auch viele kontinuierlich arbeitende Anlagen realisiert worden). Etwa bei stark verdünnten, HKW-haltigen Rohgasströmen, die weder auskondensiert noch verbrannt noch gewaschen werden können, ist die Adsorption das Verfahren der Wahl.



Abb. 3: Verschiedene Adsorbentien (Aktivkohle, Molekularsieb, natürlicher Zeolith)

Adsorptionsanlagen, die zur *in situ*-Regeneration ausgelegt sind, gestatten zudem auch die Rückgewinnung des Adsorbentivs.

Auf der anderen Seite kann eine Adsorptionsanlage zu einem Problemfall werden: Wenn die Reingaswerte nicht eingehalten werden, oder wenn es gar zu einer Selbstentzündung des Adsorbates kommt – manchmal mit katastrophalen Folgen.

Welche Adsorbentien stehen zur Verfügung, welche Stoffe können damit adsorbiert werden? In welchen Fällen kann es zur

Selbstentzündung kommen?

Das am häufigsten verwendete Adsorbens ist Aktivkohle. Ebenfalls sehr häufig verwendet werden Molekularsiebe. Für spezielle Fälle stehen reaktiv imprägnierte Adsorbentien – meistens ebenfalls auf Kohle- oder Zeolithbasis – zur Verfügung^{vi} (Abb. 3).

Aktivkohle kann ein besonders breites Spektrum an Verbindungen adsorbieren und ist das vielseitigste aller Adsorptionsmittel, welches sich durch Modifikationen in der Herstellprozedur stark variieren lässt. Auch Molekularsiebe – (semi)synthetische oder natürliche Zeolithe – gibt es in sehr vielen Strukturtypen, welche sich untereinander wesentlich mehr unterscheiden als die Aktivkohlen. Auch sind die einzelnen Molekularsiebtypen in ihrem Adsorptionsverhalten deutlich selektiver als Aktivkohle.

Die Brennbarkeit der Aktivkohle birgt ein gewisses Risikopotential. Molekularsieb als solches ist nicht brennbar, das bedeutet aber nicht, dass es - mit organischen Molekülen belegt - nicht dennoch aufflammen kann. Die Selbstentzündung von Adsorbaten hat zwei zusammenwirkende Ursachen: erstens die Exothermie des Adsorptionsvorganges^{vii} und zweitens die Aktivierung (und somit Erniedrigung des Flammpunktes) des adsorbierten Moleküls. Wird die Adsorptionswärme ungenügend abgeführt, können sich "Hitzenester" in der Schüttung ergeben, sogenannte hot spots. Im adsorbierten Zustand aktivierte Moleküle können sich in diesen hot spots - Anwesenheit von freiem oder gebundenen Sauerstoff vorausgesetzt - spontan entzünden. Im Zusammenhang mit Aktivkohle haben sich z. B. trocknende Öle oder oxidierende Verbindungen als besonders kritisch erwiesen, ebenso einige Amine; bei Zeolithen sind einige Selbstentzündungen in der Gasphase im Zusammenhang mit schwefelorganischen und oxidierenden Verbindungen bekannt geworden.^{viii}

Inerte Verhältnisse verhindern die Selbstentzündung, allerdings nicht bei Anwesenheit von oxidierenden Verbindungen. Weitere Schutzmaßnahmen neben einer sorgfältigen Auswahl der Adsorbiv-Adsorbens-Kombination sind ausschließlich verfahrenstechnischer Art und betreffen die Luftführung sowie spezielle Einbauten, etwa Deflagratoren.

Die optimale Auswahl eines Adsorbens ist - vor allem bei einem zu adsorbierenden Vielstoffgemisch - eine komplexe Fragestellung. Man ist auf Daten zur chemischen Beständigkeit und auf Adsorptionsisothermen für das spezielle Adsorbens angewiesen, wobei sorgfältig geprüft werden sollte, auf welche Weise diese gemessen wurden. Extrapolationen innerhalb einer Stoffgruppe - also z. B. von einem Halogenkohlenwasserstoff auf den nächsten zu schließen - sind immer problematisch. Adsorbierte Stoffe können sich auch gegenseitig beeinflussen, wie in vielen Veröffentlichungen bereits gezeigt wurde.^x

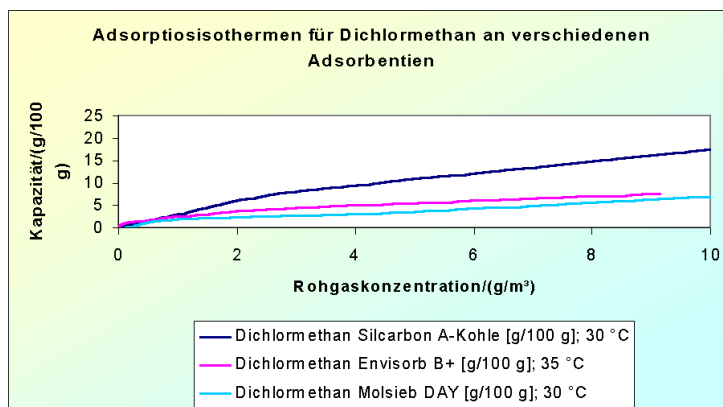


Abb. 4: Adsorptionsisothermen von Dichlormethan an drei verschiedenen Adsorbentien (die Messungen wurden nicht unter gleichen Bedingungen ausgeführt!)^{ix}

Wo die Regeneration eines Molekularsieves nicht ohne Temperaturerhöhung auskommt - was auch bei Druckwechselverfahren der Fall sein kann - können thermisch instabile Stoffe nicht nach einem solchen Verfahren abgereinigt, insbesondere nicht wiedergewonnen werden. Das Desorbat enthält in solchen Fällen immer Zersetzungsprodukte. Problematischer noch ist, dass solche zersetzlichen Stoffe zu vermehrtem Fouling des Adsorbens führen, d. h. verkockte Rückstände verbleiben auf dem Molekularsieb und belegen dessen innere Oberfläche. Das Adsorbens kann dann nur durch eine Grundregeneration, welche *in situ* nicht ausgeführt werden kann, wieder gebrauchsfähig gemacht werden.

Biofilter

Obwohl Biologische Abluftreinigungsanlagen verschiedenster Bauart gezeigt haben, dass auch als "mäßig bis schwer abbaubar" einzustufende Stoffe aus

der Luft abgereichert werden können, gibt es doch Chemikalien, für die dieses Verfahren nicht empfohlen werden kann. Alles was mikrobizid, bakteriostatisch, desinfizierend, antibiotisch oder sonst wie den Bakterienstoffwechsel hemmend ist, kann mit diesem Verfahren nicht auf Dauer behandelt werden.^{x1}

Besonders geeignet ist der Biofilter, wenn es darum geht, Gerüche zu mildern, etwa bei der Abluft aus der Verarbeitung tierischer und pflanzlicher Rohstoffe. Oft wird die Kohlenstofffracht des Reingases im Vergleich zum Rohgas nicht signifikant vermindert, da kein vollständiger Abbau zu CO₂ und Wasser stattfindet. Dies spielt bei einer reinen Geruchsbeseitigung aber keine Rolle.

Sonderfälle

Für mit Partikeln beladene Abluftströme (Stäube oder Aerosole), falls sie nicht ohnehin mit einem Wäscher mitbehandelt werden, kommen verschiedene Arten von Filtern zum Einsatz. Partikelfilter werden nach Teilchengröße und chemischer Natur der aufzufangenden Teilchen ausgewählt. Elektrofilter können oft noch bessere Abscheidegrade erzielen als mechanische Filter, jedoch unterliegen sie gewissen Einschränkungen. Diese betreffen die Ablufttemperatur, den Flammpunkt der abzuscheidenden Stoffe, deren Neigung zur Belagbildung etc. Dieses sollte bei dem Versuch, einen Elektrofilter in "unerprobtem Terrain" einzusetzen, bedacht werden.

Bei geringen Mengen an abzuscheidender Substanz kann auch eine Adsorptionsanlage mit Einweg-Adsorbens zur Anwendung kommen, am häufigsten wird das Aktivkohle sein. Für manche Substanzen können katalytisch oder mit Oxidationsmitteln beschichtete Adsorbentien zum Einsatz kommen, die den adsorbierten Schadstoff zersetzen und auch bei geringer Adsorptionsneigung des Schadstoffes zu guten Reingaswerten führen.

Bei leicht oxidierbaren Substanzen kann auch eine UV/Katalysatoranlage zum Einsatz kommen. Sie funktioniert durch die laufende Entstehung von Hydroxylradikalen in der feuchten Gasphase unter UV-Bestrahlung. Ein Katalysator unterstützt die Umsetzung der abzubauenen Substanzen mit den Hydroxylradikalen. Auch dieses Verfahren führt - je nach abzubauenen Substanz - nicht immer zu CO₂ und H₂O, sondern zu größeren Molekülfragmenten und somit auch nicht zu niedrigeren C_(FID)-Werten in der Abluft. Jedoch können Gerüche mit solchen Verfahren oft gut beseitigt werden.

Fazit

Genauere Betrachtung der chemischen Eigenschaften abzuscheidender Stoffe erleichtert die Planung einer Abluftreinigungsanlage in mehreren Punkten: Bei den Vorversuchen, weil manches schon im Vorfeld theoretisch geklärt werden kann, und weil nicht aussagekräftige Versuche vermieden werden. Bei der Planung, weil das optimale Verfahren mit größerer Sicherheit ausgewählt werden kann. Und auch für die Erstellung einer Sicherheitsbetrachtung ist die Kenntnis der chemischen Eigenschaften der beteiligten Stoffe unbedingt vonnöten.

ⁱ Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft) vom 27. Februar 1986

ⁱⁱ Environmental Protection Agency, im Internet unter <http://www.epa.gov>

ⁱⁱⁱ Verordnung zur Umsetzung der Richtlinie 1999/13/EG über die Begrenzung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen, Bundesgesetzblatt 2001 Nr. 44, 2180-2214, 24. August 2001

^{iv} U. Schulte, Chemie-Technik **2000**, Nr. 10, S. 110

^v Quelle: ChemDat 2001, Merck KGaA

^{vi} siehe als Beispiel J. Guderian, C. Horn, V. Heil, "Imprägnierte Adsorbentien", Firmenschrift der German Carbon Teterow GmbH

^{vii} die Enthalpie liegt in der Größenordnung der Kondensationsenthalpie, etwa um 20 kJ/mol (Quelle: P. W. Atkins, Physikalische Chemie, VCH Weinheim)

^{viii} Bretherick's Reactive Chemical Hazards Database, v3.0, Butterworth-Heinemann 1999

^{ix} Quellen: Veröffentlichungen und Daten der Firmen Silcarbon CZ, Omega Technology GmbH, Engelhard Process Chemicals GmbH

^x als ein Beispiel siehe A. O. E. Beyne, G. F. Froment, Chem. Eng. J. **82**, (2001) 281-290 über den Effekt der Blockade von Poren im ZSM5-Zeolithen

^{xi} Allerdings können u. U. Bakterien eigene Schutzmechanismen gegen die Wirkung solcher Stoffe entwickeln. Diese Stoffe stören dann nicht mehr im Biofilter, werden jedoch in den meisten Fällen auch nicht abgebaut.