
Anhang V:

Prozessnachgeschaltete Maßnahmen zur Minderung von flüchtigen organischen Verbindungen

Nachgeschaltete (“End-of-pipe Technologien“) oder sog. sekundäre Maßnahmen werden zur Beseitigung von flüchtigen, organischen Verbindungen in Abgasen verwendet. Die Verfahren werden eingesetzt, wenn eine grundlegende Verfahrensumstellung auf lösemittelfreie und – arme Einsatzstoffe aus technischen oder wirtschaftlichen Gründen nicht möglich ist oder die Lösemittel durch geeignete Techniken zurückgewonnen und im Produktionsprozess wiederverwendet werden können. Im Wesentlichen lassen sich zwei Kategorien von sekundären Emissionsminderungsmaßnahmen unterscheiden:

- Verfahren, die eine Rückgewinnung von VOC aus dem Abgas und deren Wiederverwendung als Lösemittel ermöglichen.
- Verfahren, bei denen eine irreversible Umwandlung der im Abgas enthaltenen VOC in umweltverträglichere Stoffe stattfindet (wie z.B. Nachverbrennungsverfahren oder biologische Verfahren); dazu werden auch Maßnahmen zur Rückgewinnung von Energie gezählt. [KRILL 1996, BRUIJNES 1996]

Abbildung V-1 gibt einen Überblick über verschiedene sekundäre VOC-Emissionsminderungsmaßnahmen. Dabei können die nachfolgenden Verfahren als Standardverfahren betrachtet werden:

- Thermische und katalytische Nachverbrennung,
- Absorption,
- Adsorption
- Biologische Verfahren.

Neben diesen Emissionsminderungsmaßnahmen wird die **Kondensation** zur Abgasreinigung eingesetzt. Die Kondensation ist keine eigenständige Emissionsminderungsmaßnahme, sondern wird in den meisten Anwendungen als Verfahren zur Vorabscheidung von Lösemitteln in Kombination mit weiteren nachgeschalteten Emissionsminderungsverfahren angewendet.

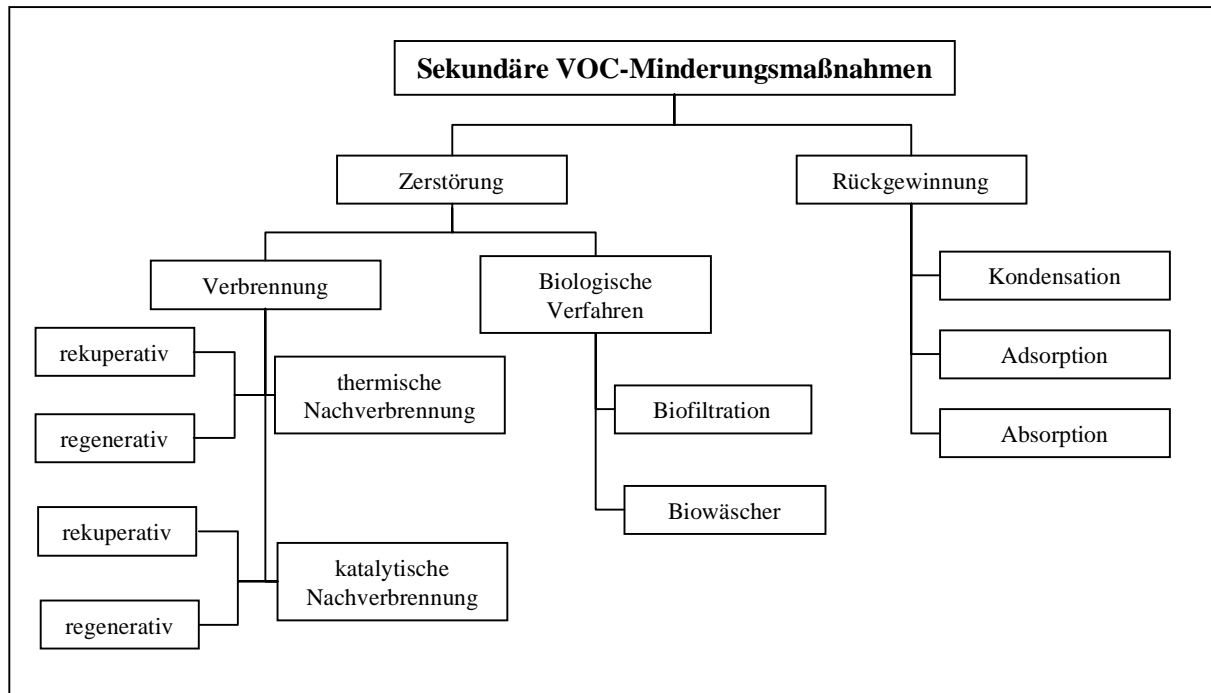


Abbildung V-1: Sekundäre VOC-Minderungsmaßnahmen

Die in Abbildung V-1 dargestellten sekundären Emissionsminderungsmaßnahmen werden im Folgenden näher beschrieben. Dabei können v.a. für die Adsorption, Absorption, Kondensation und biologische Oxidation keine allgemeingültigen Reingaswerte¹ angegeben werden; der Wirkungsgrad der Verfahren hängt von der Art der verwendeten Lösemittel und den damit verbundenen spezifischen physikalischen, chemischen und biochemischen Eigenschaften der Stoffe und der jeweiligen Anlagentechnik (z.B. Adsorptions- und Absorptionsmittel, Desorptionsverfahren, Betriebstemperaturen und Drucke oder Population von Mikroorganismen bei biologischen Verfahren etc.) ab.

Relevante Kriterien für die Anwendbarkeit der Emissionsminderungsmaßnahmen sind in der Zusammenfassung, am Ende des Kapitels, dargestellt.

¹ Für exemplarische Werte von Abgasreinigungsanlagen wird auf die in der Fachliteratur beschriebenen Anlagen verwiesen.

1. Abgasreinigung durch thermische Oxidation

Die thermische Nachverbrennung stellt ein erprobtes Verfahren zur Abscheidung einer breiten Palette von VOC durch thermische Oxidation dar. Sie wird angewendet, wenn eine selektive Abtrennung nicht sinnvoll oder / und eine stoffliche Verwertung im Produktionsprozess nicht erfolgen kann [SCHULTES 1996]. Durch die thermische Oxidation werden die Schadstoffe weitgehend in Kohlendioxid und Wasser umgewandelt. Es entstehen durch den Verbrennungsprozess in geringen Mengen Kohlenmonoxid und Stickoxide. VOC mit Stickstoffverbindungen (z.B. stickstoffhaltige Lösemittel wie N-Methylpyrrolidon) tragen ebenfalls zur Bildung von Stickoxiden bei. Bei der Oxidation von chlorierten Kohlenwasserstoffen entsteht Chlorwasserstoff, der eine zusätzliche Abgasbehandlung erfordert, da es zur Bildung von Dioxinen kommen kann [Carlowitz 2001].

Die thermische Oxidation wird in die **thermische** und **katalytische Nachverbrennung** unterteilt. In Deutschland sind ca. 60 -70 % der sich in Betrieb befindlichen Abgasreinigungsverfahren thermische Nachverbrennungsanlagen [MEHLIS 2001]. In beiden Verfahren erfolgt eine Vorwärmung des Rohgases über den Energieinhalt des Reingases mittels Wärmetauscher. Stand der Technik sind Abscheidegrade von 99,5 – 99,8 % der zugeführten VOC [RENTZ 1999]. Je nach Ausführung des Wärmetauschers können die beiden Verfahren jeweils in **regenerative** und **rekuperative Verfahren** unterteilt werden (vgl. Abbildung V-1). Zum Erreichen oder Halten der Reaktionstemperatur sind im nicht autothermen Betrieb der Anlagen Zusatzbrennstoffe notwendig. Der Bedarf kann durch Vorwärmen des Rohgases im Wärmetauscher verringert werden und hängt ab von [VDI 2442]:

- Der Zusammensetzung des Rohgases,
- dem Gehalt an brennbaren Stoffen,
- der Vorwärmtemperatur des Rohgases,
- und der Reaktionstemperatur.

Als Zusatzbrennstoff werden Heizöl, Erd- oder Stadtgas zugeführt. Als flüssige Brennstoffe eignen sich außerdem z.B. Abfall-Lösemittel. In diesem Fall sind die für Anlagen zur Beseitigung von festen und flüssigen Abfälle geltenden umweltrechtlichen Bestimmungen zu berücksichtigen. Da durch den Brennstoff zusätzliche Emissionen entstehen können, sollen nach Möglichkeit Brennstoffe verwendet werden, die mit geringeren Folgeemissionen gekoppelt sind [VDI 2242]. Zur Reinigung lösemittelbeladener Abgasströme werden v.a. die thermische (rekuperative und regenerative) und katalytische (rekuperativ und regenerative)

Abluftreinigung angewendet. Der Anteil der thermisch rekuperativen und katalytischen Nachverbrennung geht allerdings heute zu Gunsten der thermisch regenerativen Nachverbrennung (RNV) zurück [CARLOWITZ 2001]. Die Verfahren sind nachfolgend beschrieben.

Die Wärmerückgewinnung ist bei den thermischen Verfahren Stand der Technik. Es werden Wärmenutzungsgrade von 80 –90 % erreicht.

1.1 Thermisch Nachverbrennung mit rekuperativer und regenerativer Abgasvorwärmung (TNV)

1.1.1 Thermisch rekuperative Nachverbrennung (RTO)

Bei der thermisch rekuperativen Nachverbrennung wird das Rohgas über einen Rohrbündel-Wärmetauscher durch das heiße Reingas vorgewärmt und dann in der Brennkammer bei Temperaturen von 700 – 900 °C, im allgemeinen unter Zugabe von Brennstoff, verbrannt. (Der Verbrennungsprozess kann als sog. Vorabbrand bereits im Wärmetauscher einsetzen). Die Restwärme des Reingases wird häufig mittels Wärmetauscher über Thermalöle oder Heißwasser dem Produktionsprozess zugeführt (vgl. Abbildung V-2).

Brennkammer

Das VOC wird in der Brennkammer bei gegebener Reaktionstemperatur und Verweilzeit oxidiert. Es gibt unterschiedliche Gestaltungen und Konzepte von Brennkammern, was eine große Anzahl von Variationsmöglichkeiten zwischen Brenner und Brennkammer zur Folge hat, die sich wiederum in Geometrie, Größe, Strömungsbedingungen und Werkstoffen unterscheiden. Die hohen Temperaturschwankungen, denen die Brennkammer ausgesetzt ist, machen Ganzmetall-Brennkammern und Brennkammern mit Metallmantel und feuerfester Ausmauerung erforderlich. [RENTZ 1993]

Wärmetauscher

Die Erwärmung des Rohgases erfolgt über einen indirekten Rohrbündel-Wärmetauscher bei gleichzeitiger Kühlung der heißen Reingase. Der energetische Wirkungsgrad dieser Wärmetauscher beträgt maximal 70 %, so dass zum Erreichen der Reaktionstemperatur in der nachgeschalteten Brennkammer im nicht autothermen Betrieb die Verbrennung von Zusatzbrennstoff notwendig ist. Da es im Wärmetauscher zum Vorabbrand der Abgase kommen kann, muss das Material des Wärmetauschers den gleichen Temperaturansprüchen (Spannungen durch Temperaturunterschiede und Kompensation von Dehnungsunterschieden) wie das der Brennkammer genügen. Wenn das Abgas auf 500 – 600 °C erhitzt wird, können Energieeinsparungen von bis 75 % erreicht werden. Je größer die VOC-Konzentration im Abgas ist, umso geringer ist der erforderliche Einsatz von Primärenergie.

Die Temperatur des Reingases liegt bei 200 - 400 °C [SCHULTES 1996]. Bei diesen hohen Abgastemperaturen muss eine zusätzliche Wärmerückgewinnung vorgesehen werden, wie die Bereitstellung von Prozesswärme, z.B. für Heizzwecke in Trockneranlagen.

1.1.1.2 Anwendung

Die rekuperative thermische Abgasreinigung wird z.B. zur Abreinigung der Abluftströme aus Trockneranlagen und z.T. Spritzkabinen bei der Lackierung von PKW, LKW, Bussen, Großfahrzeugen, Kunststoff- und Metallwerkstücken sowie beim Coil-Coating eingesetzt. Zur Aufkonzentrierung der VOC wird oft eine Adsorptionsanlage vorgeschaltet.

Mit dem Verfahren können Abluftströme von 5000 – 50.000 m³/h mit einer mittleren Beladung an VOC (bis 16 g/m³) behandelt werden. In Folge der Reingasaustritts-Temperaturen von ca. 250 – 400°C ist eine Rückgewinnung von thermischer Energie und Verwendung im Produktionsprozess geboten [RENTZ 1999, MEHLIS 2001]. Das Verfahren

ermöglicht Reingaswerten von 10 mg C/Nm³. Die Verbrennung kann so optimiert werden, dass dabei die Bildung von NO_x und CO auf 100 mg/m³ begrenzt werden kann.

1.1.2 Thermische regenerative Nachverbrennung (RNV)

Das wesentliche Merkmal der regenerativen Nachverbrennungsanlagen sind Regenerativ-Wärmespeicher: Dabei wird die Wärmeenergie des Reingases in einer Wärmespeichermasse, die sich direkt in der Oxidationszone befindet, gespeichert und steht damit dem Oxidationsprozess unmittelbar zur Verfügung. Als regenerative Wärmespeichermasse wird eine Schüttung aus Keramik-Formteilen eingesetzt. Der Wirkungsgrad der Wärmeübertragung liegt bei bis zu 95 %. Ein höherer Wirkungsgrad würde höhere Speichermasse erfordern, die zu einem höheren Druckverlust verbunden mit einem höheren elektrischen Energiebedarf führt. Ein autothermer Betrieb ist bereits bei sehr geringen VOC-Konzentrationen möglich. Wird dieser nicht erreicht, werden die VOC anschließend in der Brennkammer oxidiert. Dazu wird ein Brenner mit Zusatzbrennstoffen betrieben der gewährleistet, dass bei geringer Schadstoffbelastung des zu reinigenden Abgases die Reaktionstemperatur in der Brennkammer und Wärmespeichermasse erreicht und aufrecht gehalten wird (vgl. Abbildung V-4).

Im Folgenden wird auf die Unterschiede im Vergleich zur thermisch rekuperativen Verbrennung eingegangen. Bei der Ausführung der Anlagen sind Einzelgeneratorensysteme und Kompaktregeneratorensysteme zu unterscheiden.

1.1.2.1 Apparativer Aufbau

Bei den **Einzelregeneratorensystemen** besteht die Anlage zumeist aus drei Festbettregeneratoren auf keramischer Basis. Diese Regeneratoren werden zyklisch umgeschaltet: Jeweils ein Bett wärmt die Abgas bis zur Oxidation der VOC vor, ein anderes kühlt das durch Oxidation gereinigte Gas während ein drittes vor der Beaufschlagung mit heißem Reingas, z.B. mit Umgebungsluft zur Entfernung von Kohlenwasserstoffresten, gespült wird. (Das Spülgas wird dann im ersten Regenerator oxidiert). Bei besonders niedrigen Abgasmengen oder sehr geringen Abgasbelastungen kann auf den dritten Festbettregenerator verzichtet werden [CARLOWITZ 1996].

² Exemplarische Reingaswerte für verschiedene Schadstoffgemische, Anlagenkonstellationen und Verweilzeiten finden sich in [VDI 2442].

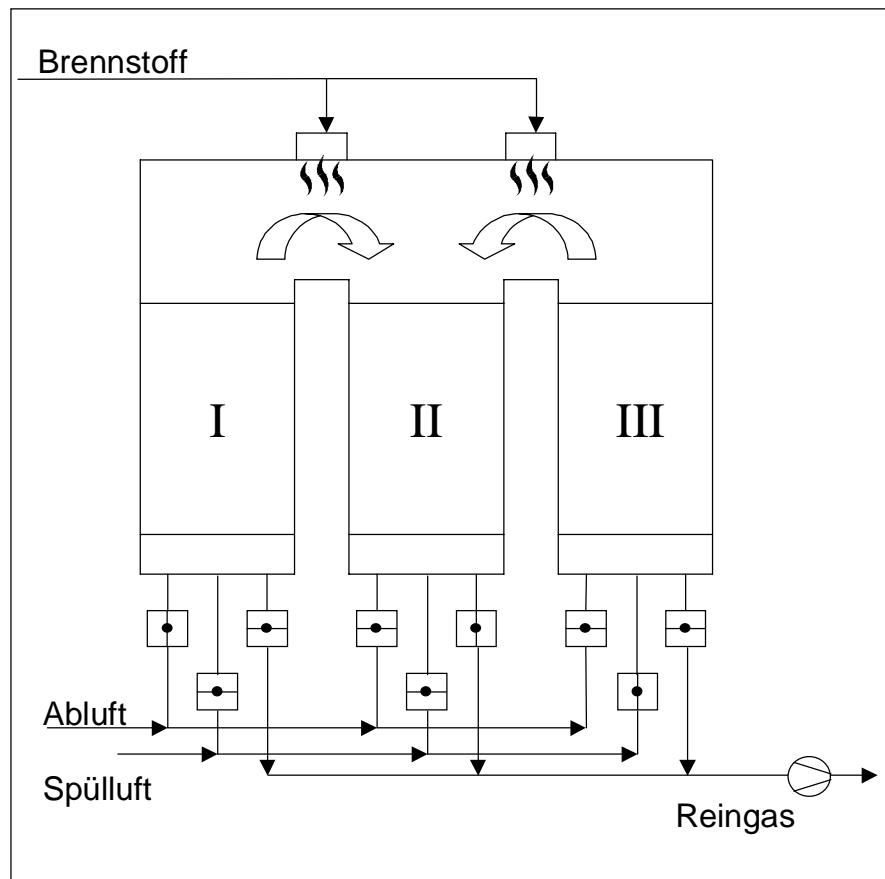


Abbildung V-3: Funktionsprinzip eines Einzelregeneratorsystems

Bei **Kompaktregeneratorsystemen** ist die Wärmespeichermasse in einzelne Segmente unterteilt. Wechselweise dient ein Teil der Schüttung als Kühl- der andere Teil als Heizstufe. Vor dem Umschalten eines Segments vom Aufheizen des Abgases auf das Abkühlen des Reingases wird die Schüttung vom Abgas durch das erzeugte Reingas freigespült. Zur Erwärmung wird das Abgas der Wärmespeichermasse von unten nach oben zugeführt und an der heißen Oberfläche bis zur Oxidation der Schadstoffe vorgewärmt. Eine Brennkammer liefert die zur Aufrechterhaltung der je nach Lösemittel notwendigen Reaktionstemperatur (von 750 - 820°C) erforderliche Energie. Das heiße Reingas durchströmt anschließend den anderen Teil der Wärmetauscher-masse von oben nach unten und heizt diese auf. Die Durchströmung verschiedener Segmente wird über Klappen oder Drehschieber geregelt oder durch Rotation des Regenerators (sog. Rotationsregeneratoren) erreicht [EISENMANN 2001].

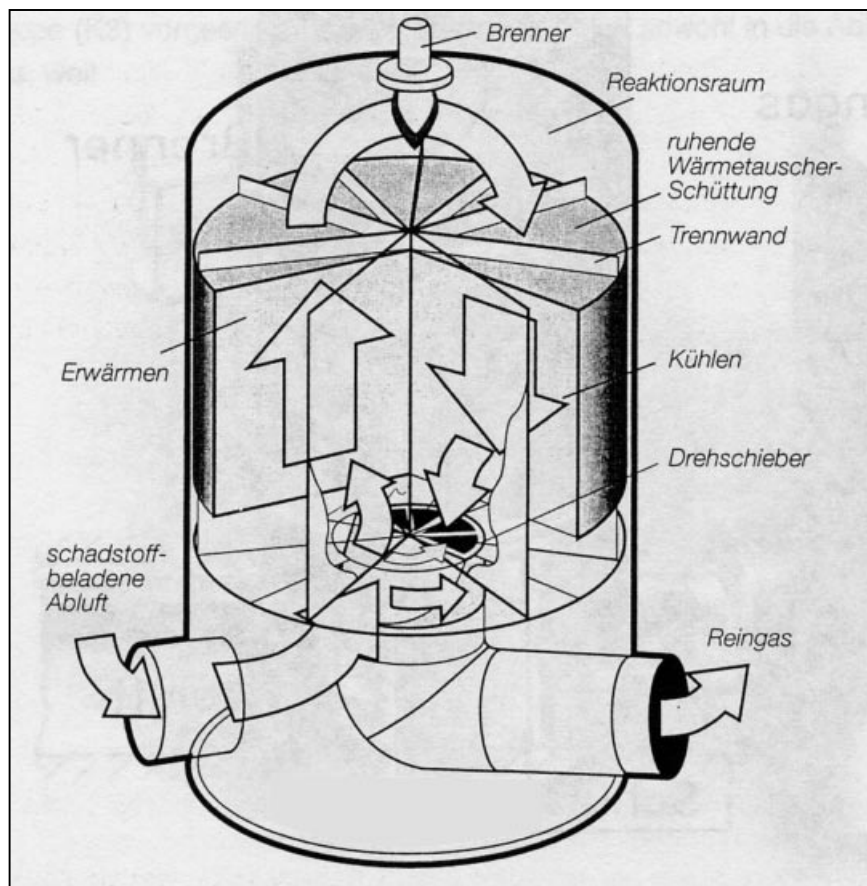


Abbildung V-4: Schematisches Funktionsprinzip eines Kompaktregenerators [Eisenmann 2001]

Um den Druckverlust möglichst gering zu halten, kommen vorwiegend keramische Schüttkörper in Form von Bertsätteln oder Novaloxsätteln zum Einsatz. Weiter können als Regeneratorelemente auch Wabenkörper eingesetzt werden. Der energetische Wirkungsgrad der regenerativen Wärmetauscher liegt bei 95 %, so dass ein autothermer Betrieb bereits bei VOC-Konzentrationen von 1 – 2 g/m³ erreicht werden kann. Dieser Vorteil kann aber nur bei kontinuierlichen Prozessen genutzt werden. Im Fall des autothermen Betriebs erfolgt die Schadstoffoxidation durch eine reine Gasphasenoxidation, welche zu einem geringen Ausstoß an Stickoxiden führt, da die Stickoxidbildung aufgrund der fehlenden Flammenverbrennung gemindert wird [JAUNS-SEYFRIED1995].

1.1.2.2 Anwendung

Die regenerative Nachverbrennung kann als Standardtechnologie für die Minderung von VOC-Emissionen bei großen Abgasströmen mit geringer Beladung und bei niedrigem Prozesswärmebedarf der Produktion betrachtet werden. Reingaswerte von weniger als 10

mg/Nm³ werden erreicht [JAUNS-SEYFRIED 1995, CARLOWITZ 1996, BANK 1996]. Die CO und NO_x-Werte können dabei auf 50 mg/m³ begrenzt werden. Die Reinigung auch sehr großer, gering beladener Rohgasmengen, bei vergleichsweise geringem Energiebedarf, hat die Verbreitung der Technik ermöglicht. Ein einzelner Reaktor kann Abgasmengen von 1.000 bis 45.000 Nm³/h verarbeiten. Bei größeren Abgasmengen werden mehrere Reaktoren parallel eingesetzt [EISENMANN 2001]. Bei der RNV ist eine sehr hohe Wärmerückgewinnung durch Erwärmung des Rohgases möglich, so dass je nach Bauart die Temperatur des Reingases beim Austritt aus der Anlage bei ca. 40 – 200 °C liegt. Eine weitere externe Wärmenutzung ist daher bei diesem Verfahren nicht in jedem Fall notwendig [EISENMANN 2001]. Mit speziellen Heißgas-Beipasssystemen können auch VOC-Konzentrationen von bis zu 12 g/Nm³ behandelt werden. Bei hohen VOC-Konzentrationen und autothermen Betrieb kann eine zusätzliche Wärmerückgewinnung zur energetischen Optimierung sinnvoll sein [EISENMANN 2001].

Das Verfahren findet z.B. Anwendung bei der Lackierung von Getränkedosen, PKW sowie bei Druckprozessen [VDI 2442 3455, 2587].

1.1.3 Eigenschaften der rekuperativen und regenerativen thermischen Nachverbrennung

Tabelle V-1 zeigt eine Gegenüberstellung von regenerativer und rekuperativer thermischer Nachverbrennung.

Tabelle V-1-1: Vergleich von RNV und RTO [BANK 1995]

	RNV	RTO	Auswirkung
Art des Wärmetauschers	Füllkörperschüttung	Rohrbündelwärmetauscher	Höherer Wirkungsgrad der Wärmetauscher bei RNV
Vorerwärmung, Wärmetauscher-Wirkungsgrad	780 °C , ca. 90 – 98 %	500-600 °C ca. 70 – 80 %	Geringerer Bedarf an Zusatzbrennstoff bei RNV
Reingasaustrittstemperatur	Ca. 40 – 200 °C	ca. 250 – 400 °C	Verwendung von Prozesswärme bei RTO geboten

Im Folgenden sind die Vor- und Nachteile der thermischen Nachverbrennung aufgeführt:

-
- Breites Anwendungsspektrum bezüglich des Abgasvolumenstroms und der zu behandelnden Schadstoffe (Einschränkungen bei stickstoff- und halogenhaltigen VOC aufgrund der Bildung von NO_x und Halogenwasserstoffen),
 - geringer Wartungsaufwand sowie
 - Unempfindlichkeit gegenüber Konzentrationsschwankungen.
 - **Rekuperative Systeme** erreichen schnell ihre Arbeitstemperatur und ermöglichen somit ein häufiges Anfahren (intermittierender Betrieb).
 - Bei VOC-Konzentrationen über 6 - 8 g C/Nm³ im Abgas ist eine autotherme Betriebsweise bei **rekuperativen Anlagen** möglich [RENTZ 1999, VOGEL 1991, ADEME 1997], sie ist auch einsetzbar bei VOC-Rohgaskonzentrationen von mehr als 15 g /Nm³[BANK 1995], bei **Anlagen mit regenerativen Wärmespeichern** ist ein autothermer Betrieb ab ca. 1 –2 g C/Nm³ möglich.
 - Verbrennung von Lösemitteln, Partikeln und geruchsintensiven Verbindungen
 - Eine Nutzung der Abwärme ist bei **regenerativen Anlagen** des relativ geringen Energiebedarfs nicht notwendig, bietet sich aber bei autothermer Betriebsweise an.
 - Durch parallelen Einsatz von **regenerativen Anlagen** können sehr große Abgasmengen gereinigt werden.
 - Geringer Bedarf an Primärenergie aufgrund des effizienten Wärmetauschs bei **regenerativen Anlagen**, geringere Betriebskosten [JAUNS-SEYFRIED 1995]
 - Höherer Energiebedarf der **rekuperativen Anlagen** durch geringeren Wirkungsgrad des Wärmetauschers
 - **Anlagen mit regenerativen Wärmetauschern** sind wegen der großen Wärmespeichermasse nur für kontinuierliche Betriebsweise geeignet, durch die große Wärmespeichermasse sind lange Anfahrzeiten bedingt [BANK 1995]
 - **Der Verbrennungsprozess ist mit der Bildung von NO_x und CO verbunden**

1.1.4 Einflussgrößen

Für die Ausbrandqualität, die den VOC-Emissionsminderungsgrad bestimmt, sind folgende Verfahrensparameter entscheidend [VDI 2442, BANK 1995]:

- Reaktionstemperatur in der Brennkammer,
- Strömungsführung und -art,
- VOC-Zusammensetzung und -Konzentration,
- Vermischung der Reaktionspartner,
- Verweilzeit in der Brennkammer,
- Sauerstoffgehalt im Abgas.

Reaktionstemperatur

Der chemische Umwandlungsgrad der VOC steigt im wesentlichen mit höherer Reaktionstemperatur und größerer Verweilzeit an; entsprechend nimmt die Restkonzentration an organischen Verbindungen im Reingas ab. Bei der Festlegung der Reaktionstemperatur muss berücksichtigt werden, dass mit steigender Temperatur die NO_x-Bildung zunimmt, so dass Problemverlagerungen resultieren können [BANK 1996].

1.1.5 Investitionen und Betriebskosten

Die Investitionen hängen vor allem vom zu behandelnden Abgasvolumenstrom und den Einrichtungen zur Wärmerückgewinnung ab. Weiterhin stellen die hohen Temperaturen besondere Anforderungen an Konstruktion und Werkstoff der Brennkammer und der Wärmetauscher. Der Energiebedarf resultiert im wesentlichen aus [VDI 2242]:

- Thermischer Energie (Zusatzbrennstoff) zum Aufheizen des Rohgases. Der Bedarf ist abhängig von der Zusammensetzung des Rohgases, dem Gehalt an brennbaren Stoffen, der Vorwärmtemperatur des Rohgases und der Verbrennungstemperatur.

Die Energiekosten sind für die regenerative Nachverbrennung im allgemeinen niedriger als für die thermische (bei gleicher VOC-Beladung des Abgases), da das Abgas sehr effizient vorgewärmt wird.

1.1.6 Behandelbare Stoffe

Die verschiedensten VOC können durch die TNV beseitigt werden. In Bezug auf die Behandlung von Schadstoffgemischen stellt sie das vielseitigste thermische Oxidationsverfahren dar. [BANK 1995]. Einschränkungen ergeben sich bei stickstoffhaltigen und halogenhaltigen VOC durch die Bildung von NO_x und Halogenkohlenwasserstoffen, die eine Nachbehandlung des Reingases erforderlich machen würden. Aschebildner (z.B. Stäube, Lackpartikel) können zu Störungen im Wärmetauscher führen, sie sind durch geeignete Maßnahmen zu vermindern.

1.2 Katalytische Nachverbrennung (KNV)

Die katalytische Nachverbrennung erfolgt bei niedrigeren Temperaturen und somit bei einem geringeren Einsatz von Primärenergie, als die thermische Nachverbrennung. Die katalytische Nachverbrennung wird mit Hilfe von Katalysatoren, je nach Art der Schadstoffe des Abgases,

der Art des Katalysators bei Temperaturen zwischen 200 - 400°C durchgeführt. [MACHEJ 1997] Ebenso wie bei der TNV wird das Rohgas über das heiße Reingas erwärmt. Dafür werden sowohl regenerative Wärmetauscher als auch rekuperative Wärmetauscher verwendet [JAUNS-SEYFRIED 1995].

Die katalytische Nachverbrennung hat auf Grund der eingeschränkten Flexibilität hinsichtlich der Einsatzstoffe einen geringen Marktanteil [Carlowitz 2001]. Das Anwendungsspektrum ist begrenzt, da die Katalysatoren als teuerste Anlagenkomponente gegenüber bestimmten Inhaltsstoffen der zu reinigenden Abluft (Katalysatorengeifte wie z.B. Halogene, Silikone, Schwermetalle usw.) deaktiviert werden können.

1.2.1 Apparativer Aufbau

Der Katalysator hat die Aufgabe die Reaktionsrate zu erhöhen und die Reaktionstemperatur zu senken, so dass die Umsetzung von VOC bei geringeren Temperaturen als bei der thermischen Nachverbrennung möglich ist. Dies führt insgesamt zu niedrigeren Prozesstemperaturen für das System und zu einem geringeren Brennstoffbedarf. Durch einen Brenner wird das zu reinigende Abgas auf die erforderliche Reaktionstemperatur des Katalysators vorgewärmt und die für den vollständigen Umsatz benötigte Arbeitstemperatur im Katalysatorbett mit Hilfe der Zusatzheizung konstant gehalten, falls dies z.B. infolge niedriger Schadstoffkonzentrationen nicht durch Verbrennungswärme gesichert ist.

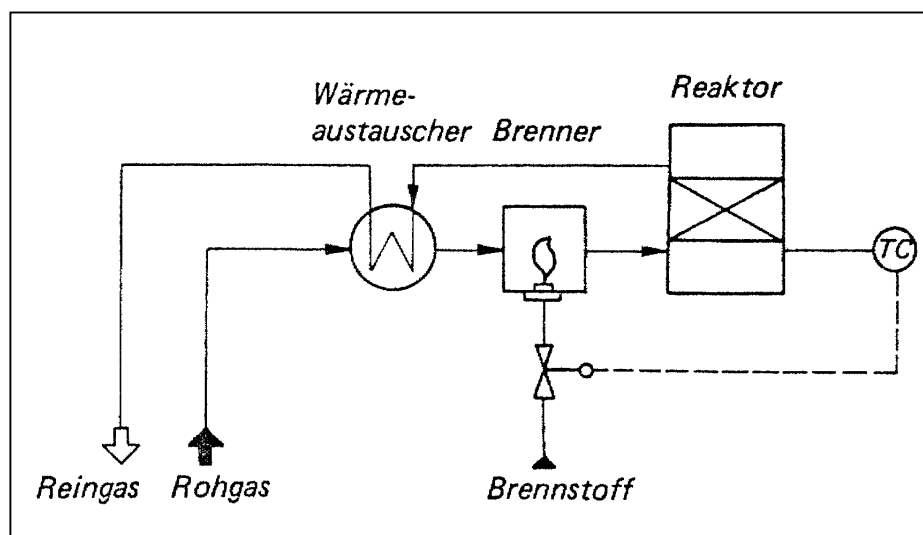


Abbildung V-5: Katalytische rekuperative Nachverbrennung [VDI 3476]

Katalysatoren für die Nachverbrennung sollten folgenden Anforderungen genügen [BREIHOFFER 1991, MCINNEN 1995]:

- Hohe Aktivität bei niedriger Temperatur,
- thermische, chemische und mechanische Stabilität,
- hohe Lebensdauer.

Folgende Katalysatormaterialien werden für die katalytische Nachverbrennung verwendet [VDI 3476, RENTZ 1999]:

- Edelmetalle (Pd, Pt, Ru) auf anorganischen oxidierenden Trägermaterialien,
- Edelmetalle auf metallischen Trägermaterialien,
- Metallische Oxide (z.B. Mn) auf anorganischen oxidierenden Trägermaterialien.

Traditionell wurden die auf einer festen Schicht aufgetragenen Edelmetalle verwendet. Diese Methode mit einer festen Schicht wurde zu einem wabenähnlichen Träger weiterentwickelt, der üblicherweise aus Keramiken gefertigt wird. Heute dominieren in den praktischen Anwendungen vor allem Schüttungen aus z.B. kugelgesinterten Materialien. Diese bieten den Vorteil, dass sie leicht austauschbar sind und über eine große Oberfläche verfügen. Neue Katalysatoren wurden entwickelt, die sowohl gegen Verschmutzung als auch Vergiftung stabiler sind. Beispielweise können mittlerweile Abgase, die Phosphor, Halogene, und verwandte Materialien enthalten, katalytisch gereinigt werden: Die entwickelten Katalysatoren bestehen in der Regel aus Chrom und Aluminium. [MCINNEN 1995]. Für eine ausführliche Beschreibung der Katalysatoren sei auf [VDI 3476] verwiesen.

Katalysatoren aus nicht-edlen Metallen sind am resistantesten gegen Vergiftung. Die Lebensdauer liegt erwartungsgemäß zwischen 2 - 5 Jahren (die Lebensdauer ist abhängig von der Arbeitsweise des Systems und den zu behandelnden Abgasen). Die Effektivität sinkt mit einsetzenden Sinterprozessen (Verringerung der Oberfläche durch hohe thermische Beanspruchung) und Vergiftung durch Unreinheiten [RENTZ 1999]. Als Katalysatorenengifte gelten Halogene, Silikone oder Schwermetalle [EISENMANN 2001].

Aus wirtschaftlichen Gründen wird das Abgas wie bei der TNV durch Wärmetausch mit den heißen Reingasen vorgewärmt. Der Wärmetauscher kann als regenerativer oder rekuperativer Wärmetauscher ausgeführt sein. Je nach Ausführung werden die **regenerative katalytische Verbrennung** und **rekuperative katalytische Nachverbrennung** unterschieden.

Bei der **regenerativen katalytischen Verbrennung** werden wie bei der RNV keramische Füllkörper als Wärmetauschermassen verwendet, die im oberen Teil der Schüttung aus katalytisch beschichteten Füllkörpern bestehen. Bei diesem Verfahren kann eine autotherme

Fahrweise bereits ab VOC-Konzentrationen von ca. 1 - 2 g/Nm³ erreicht werden [JAUNSEYRIED 1995]. Der Katalysator der rekuperativen katalytischen Nachverbrennung kann als Festbettschüttung oder wabenförmig ausgeführt sein.

1.2.2 Behandelbare Stoffe

Diese VOC-Minderungsmaßnahme ist insbesondere anwendbar, wenn kein Staub oder andere Katalysatorgifte vorhanden sind. Folgende Stoffe können unter anderen abgebaut werden: Alkohole, Aldehyde, Ether, Ester, Ketone. Die neuesten Katalysatoren ermöglichen teilweise die Entfernung halogener Kohlenwasserstoffe. Bei der Verbrennung dieser Stoffe entstehen aber Halogenkohlenwasserstoffe, die in einem nachgeschalteten Wäscher abgeschieden werden müssen. Des Weiteren müssen die Anlagen widerstandsfähig gegenüber der korrosiven Wirkung der Halogenkohlenwasserstoffe ausgelegt sein [RENTZ 1999, KITTRELL 1991]

1.2.3 Einflussgrößen

Die Umwandlung von Schadstoffen wird hauptsächlich von folgenden untereinander abhängigen Parametern beeinflusst [BREIHOFER 1991]:

- Art und Konzentrationen von VOC der Abluft
- Katalysatorart
- Temperatur im Katalysatorbett
- Raumgeschwindigkeit

Ähnlich wie bei der thermischen Nachverbrennung steigt die VOC-Umwandlungseffizienz mit steigender Temperatur und sinkender Raumgeschwindigkeit. Des Weiteren beeinflussen die VOC-Zusammensetzung, die Konzentration und der Sauerstoffgehalt im Abgas die Start- und Arbeitstemperaturen und die chemische Umsetzung. [BREIHOFER 1991]

1.2.4 Anwendung

Die katalytische Nachverbrennung hat eine untergeordnete Bedeutung. Anwendung findet das Verfahren z.B. bei der Dosenbeschichtung und der Lack- und Farbenherstellung [RENTZ 1999]. Anlagenbeschreibungen finden sich für die Emissionsminderung z. B. bei der Herstellung von Verbundfolien in [VDI 3476, VDI 2587 Blatt 3].

Die katalytische Nachverbrennung eignet sich besonders bei großen Abgasmengen mit niedrigem Gehalt an organischen Verbindungen, insbesondere wenn nur eine geringe Abwärmenutzung möglich ist. Für VOC- Konzentrationen zwischen 1 - 3 g C/m³ verläuft die Reaktion autotherm [RENTZ 1999]. Für Konzentrationen über 8 g/m³ steigt das Wärmepotential des Prozesse so stark, dass nur auf Edelmetall basierende Katalysatoren verwendet werden können. Reingaswerte von 10 mg/Nm³ werden abhängig von der Geschwindigkeit des Gases, der Menge an Katalysator und der Prozesstemperatur erreicht [RENTZ 1999]. Dabei können bei den Verbrennungsgasen NO_x und CO Konzentrationen von jeweils 50 mg/m³ im Reingas eingehalten werden. (VDI 2587 Blatt 3)

Vorteile der katalytischen Nachverbrennung

- Geeignet für verschiedene Gemische von VOC,
- diskontinuierliche Prozesse sowie
- niedrige VOC-Konzentrationen im Abgas,
- schwankende Lösemittelkonzentrationen und -qualität.
- Niedrigere Arbeitstemperaturen als bei der thermischen Nachverbrennung bewirken einen geringeren Brennstoffbedarf, und somit vergleichsweise niedrige Energiekosten; jedoch müssen zusätzlich Betriebskosten, die durch den Austausch des Katalysators verursacht werden, in Betracht gezogen werden.
- Emissionen von Verbrennungsprodukten (z.B. NO_x) sind grundsätzlich niedriger als bei der thermischen Verbrennung.

Nachteile der katalytischen Nachverbrennung

- Geringerer Einsatzbereich wegen Katalysatorgiften (Polymere, Asche, Halogene, Silikon, Phosphor, Schwefel, Arsen, Blei, Zink, Quecksilber und andere Schwermetalle sowie ihre Verbindungen) [MCINNES 1995]; Partikel und Ruß sollten abgeschieden werden, bevor sie die katalytische Abgasreinigungsanlage erreichen;
- Halogenkohlenwasserstoffe ebenso wie schwefel- und stickstoffenthaltende Verbindungen erfordern anschließend eine zusätzliche Abgasreinigungsstufe, um die bei der Verbrennung entstehenden Schadstoffe wie z.B. HCl, SO₂, NO_x, zu entfernen. Für Halogenkohlenwasserstoffe ist darüber hinaus der Einsatz eines speziellen Katalysators notwendig.
- Die Alterung des Katalysators erfordert einen Austausch des Katalysatormaterials;
- hohe thermische und mechanische Beanspruchung schaden dem Katalysator und sollten daher vermieden werden. [RENTZ 1999, MEHLIS 2001]. Das Verfahren ist daher nur bis zu maximalen VOC-Rohgaskonzentrationen von ca. 15 g/Nm³ einsetzbar [BANK 1995].

1.2.5 Investitionen und Betriebskosten

Die Investitionen hängen v.a. vom zu behandelnden Abgasvolumenstrom und den Katalysatoren ab. Die Energiekosten sind für die katalytische Nachverbrennung niedriger als für die thermische (bei gleicher VOC-Beladung des Abgases), da niedrigere Temperaturen ausreichend sind und somit weniger zusätzlicher Brennstoff benötigt wird. Neben den Energiekosten hängen die Betriebskosten außerdem noch von der VOC-Beladung des Abgases, der Größe und Temperatur des Wärmetauschers, den Vorheiztemperaturen und den Austauschintervallen des Katalysators ab. [RENTZ 1999]

2 Adsorption

Die Abluftreinigung von VOC-beladenen Abluftströmen durch Adsorption ist aufgrund der Flexibilität des Verfahrens eine verbreitete Technik. Unter Adsorption wird dabei die Anreicherung von Gasen an Festkörpergrenzflächen verstanden [BAUMBACH 1993]. Die angelagerten Stoffe müssen zur Regeneration des Adsorbers wieder ausgetrieben werden. Bei der physikalischen Adsorption werden die VOC chemisch nicht verändert und können daher wiedergewonnen werden. Ist eine Rückgewinnung nicht sinnvoll, können die aufkonzentrierten Ströme einer thermischen Nachverbrennung zugeführt werden. In Folge der Aufkonzentrierung ist ein autothermer Betrieb dieser Anlagen möglich.

2.1 Verfahrensprinzip

Bei der Adsorption werden selektiv einzelne oder mehrere Verbindungen aus dem Abgas an der Oberfläche grenzflächenaktiver Feststoffe aufgenommen. Das am häufigsten verwendete Adsorptionsmittel für organische Verbindungen ist Aktivkohle, andere Substanzen wie z.B. Zeolithe sind ebenfalls im Einsatz.

Sowohl die adsorbierten Substanzen als auch die Adsorptionsmittel können nach der Desorption wiederverwendet werden. Ist eine Wiederverwendung der adsorbierten Stoffe im Prozess nicht möglich, wird der Desorptionsstrom einer thermischen Nachverbrennung zugeführt.

Die wichtigen Stufen des Adsorptionsverfahrens sind:

- *Adsorption*: Das VOC-beladene Abgas strömt durch einen oder mehrere mit Adsorptionsmittel gefüllte Adsorber. Dabei adsorbiert die Feststoffoberfläche selektiv flüchtige organische Verbindungen bis zur Sättigung (d.h. Erschöpfung der Beladungskapazität des Adsorptionsmittels). Vor dem Erreichen der Sättigungskapazität wird auf einen regenerierten Adsorber umgeschaltet bzw. eine Regeneration durchgeführt.
- *Regeneration (Desorption)*: Vor Erreichen der Sättigung muss die Aufnahmefähigkeit des Adsorptionsmittels durch Regeneration wiederhergestellt werden. Im Regenerationsschritt werden adsorbierte VOC durch Temperaturerhöhung, Beaufschlagung mit Wasserdampf oder durch Druckwechselverfahren wieder desorbiert. [EIGENBERGER 1988, BANK 1995].

2.1.1 Apparativer Aufbau

Um das Adsorbens in geeigneter Weise mit dem zu reinigenden Abgas in Kontakt zu bringen und nach Beladung zu regenerieren, wurden verschiedene Adsorptionsverfahren entwickelt. Das Adsorbens ist dabei als ruhende oder bewegte Schicht ausgeführt. Im Folgenden sind die wichtigsten Verfahren beschrieben. Für eine ausführliche Darstellung sei auf [VDI 3674] verwiesen.

Festbettadsorber

Festbett-Adsorber hatten bereits 1988 einen Marktanteil von ca. 95 % [BANK 1995]. Bei Neuanlagen werden zunehmend Rotationsadsorber betrieben. Beim Festbettadsorber durchströmt das Abgas die in einem Behälter befindliche poröse Adsorbens-Schüttung. Dabei wechseln sich Phasen der Beladung und der Regeneration ab. Für den kontinuierlichen Betrieb bei ständig anfallenden Gasströmen sind daher mindestens zwei parallele Anlagen erforderlich, damit stets ein Adsorber VOC aufnehmen kann (vgl. Abbildung V-8). Taktweise betriebene Adsorber sind bei der kontinuierlichen Abgasreinigung notwendig. [BANK 1995]

Wander- und Wirbelschichtbettadsorber

Ein kontinuierlicher Betrieb wird in Wanderschichten bzw. in mehrstufigen Wirbelschichten erreicht. Adsorption, Desorption und Kühlung erfolgen in getrennten Apparateanteilen, zwischen denen das Adsorbens im Kreislauf geführt wird. Beim Wanderschichtbettadsorber findet ein kontinuierlicher Austausch des beladenen Adsorptionsmittels statt. Beim mehrstufigen Wirbelschichtbettadsorber wird das Adsorptionsmittel oben zugegeben und bewegt sich im Gegenstrom zum Abgas durch die einzelnen Schichten nach unten. Im Vergleich zu Festbettadsorbern ist der Druckverlust in Wander- und Wirbelschichtbettadsorbern nach [BANK 1995] um bis zu 50 % geringer, allerdings können nur geringere Beladungen der Adsorptionsmittel erzielt werden.

Rotationsadsorber

Rotationsadsorber werden besonders für die kontinuierliche Adsorption großer, gering beladener Abgasvolumenströme eingesetzt [BANK 1995]. Das Abgas durchströmt einen Rotor, der in Segmente aufgeteilt ist und in dem das Adsorptionsmittel zwischen porösen Seitenrändern untergebracht oder als Faserpaket ausgeführt ist. Die Regeneration des beladenen Adsorptionsmittels erfolgt entgegen der Beladungsrichtung in einem abgetrennten Rotorsektor. Durch Drehen des Rotors wird jeder Flächenbereich durch die verschiedenen Zonen (Adsorptions-, Desorptions-, Trocknungs- und Kühlzone) geführt. Dadurch wird stetig das Abgas gereinigt und beladenes Adsorptionsmittel z.B. mit Heißluft regeneriert. Man erhält hiermit einen hochkonzentrierten Abgasstrom, der zur Einhaltung der Emissionsgrenzwerte einer weiteren Behandlung unterzogen wird. Die Restbehandlung

erfolgt dann in der Regel über thermische Verbrennung oder Rückgewinnung [BANK 1995, MEHLIS 2001]. Abbildung V-6 gibt einen Überblick verschiedener Varianten der erwähnten Adsorber.

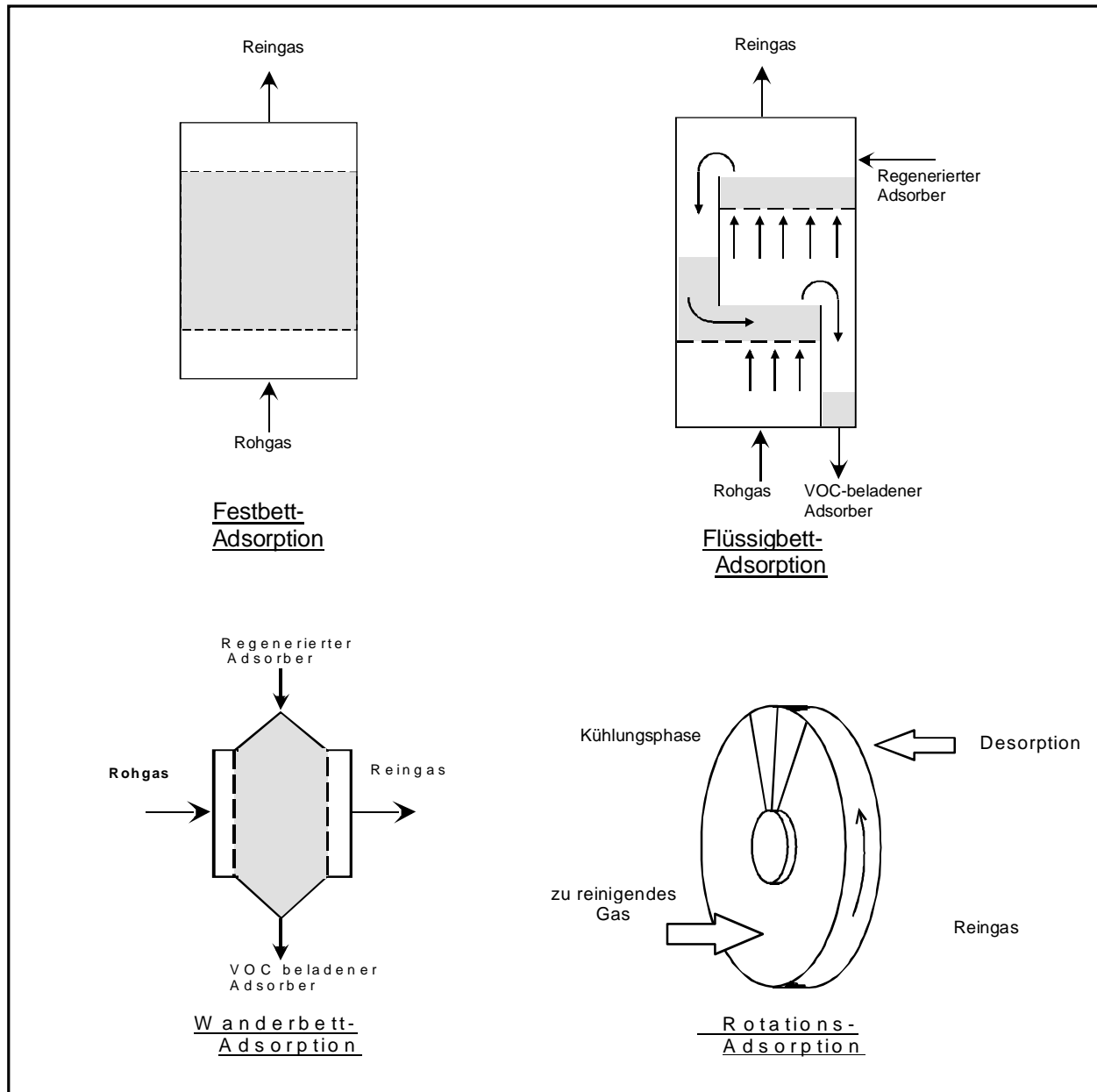


Abbildung V-6: Verfahrensvarianten der Adsorption [ULRICH 1990]

2.1.2 Desorptionsverfahren

Abhängig vom Stoffgemisch und den gewählten Arbeitsbedingungen bei der Adsorption werden im Solventsektor die folgenden Methoden zur Desorption eingesetzt.

Dampfdesorption

Die Dampfdesorption wird mit Wasserdampf bei Temperaturen von 120 bis 140°C durchgeführt. Dieser durchströmt das Adsorptionsmittel und treibt die adsorbierten Stoffe dampfförmig aus (Abbildung V-8). Das hierbei anfallende Gemisch aus Wasser- und Lösemitteldampf wird nach Verflüssigung in einem Kondensator und eventueller Kühlung bei wasserunlöslichen Lösemitteln einem Phasentrenngefäß zugeführt. Zur Trennung wasserlöslicher Lösemittel ist eine weitere Aufbereitung des Kondensats durch Destillation oder Rektifikation erforderlich (vgl. Abbildung V-7). Die Aktivkohle muss vor Einsetzen der Adsorptionsphase getrocknet und gekühlt werden. Um die Trocknungsphase zu umgehen, wird die Heißgasdesorption angewendet. Die Dampfdesorption ist bei Neuanlagen rückläufig und wird vermehrt durch Heißgasdesorption ersetzt [MEHLIS 2001].

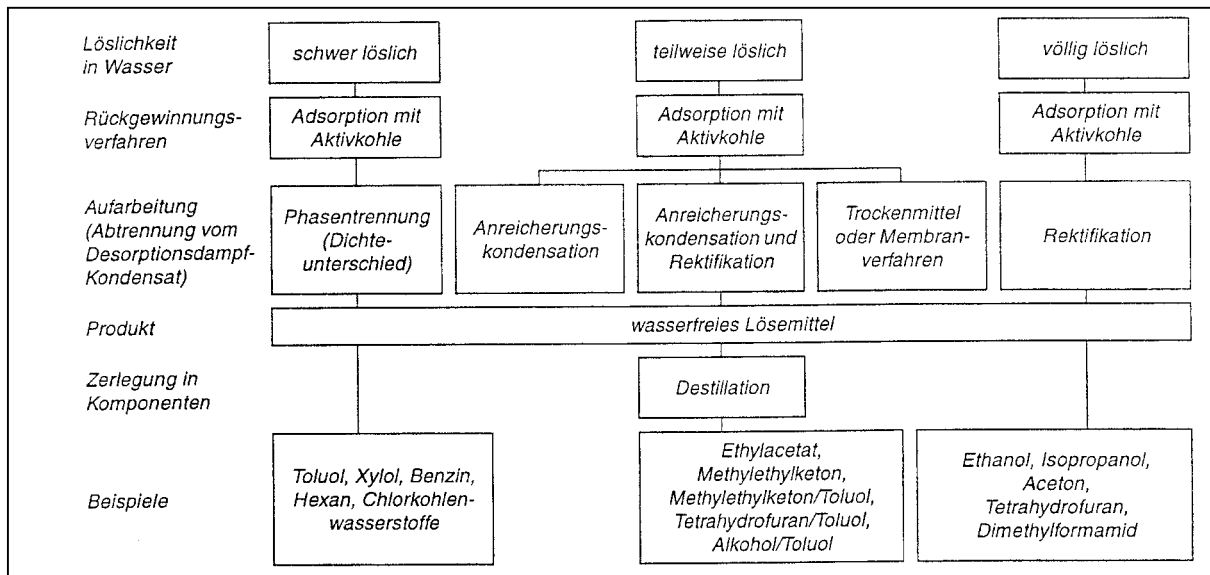


Abbildung V-7: Möglichkeiten zur Lösemittelrückgewinnung bei Dampfdesorption [VDI 3674]

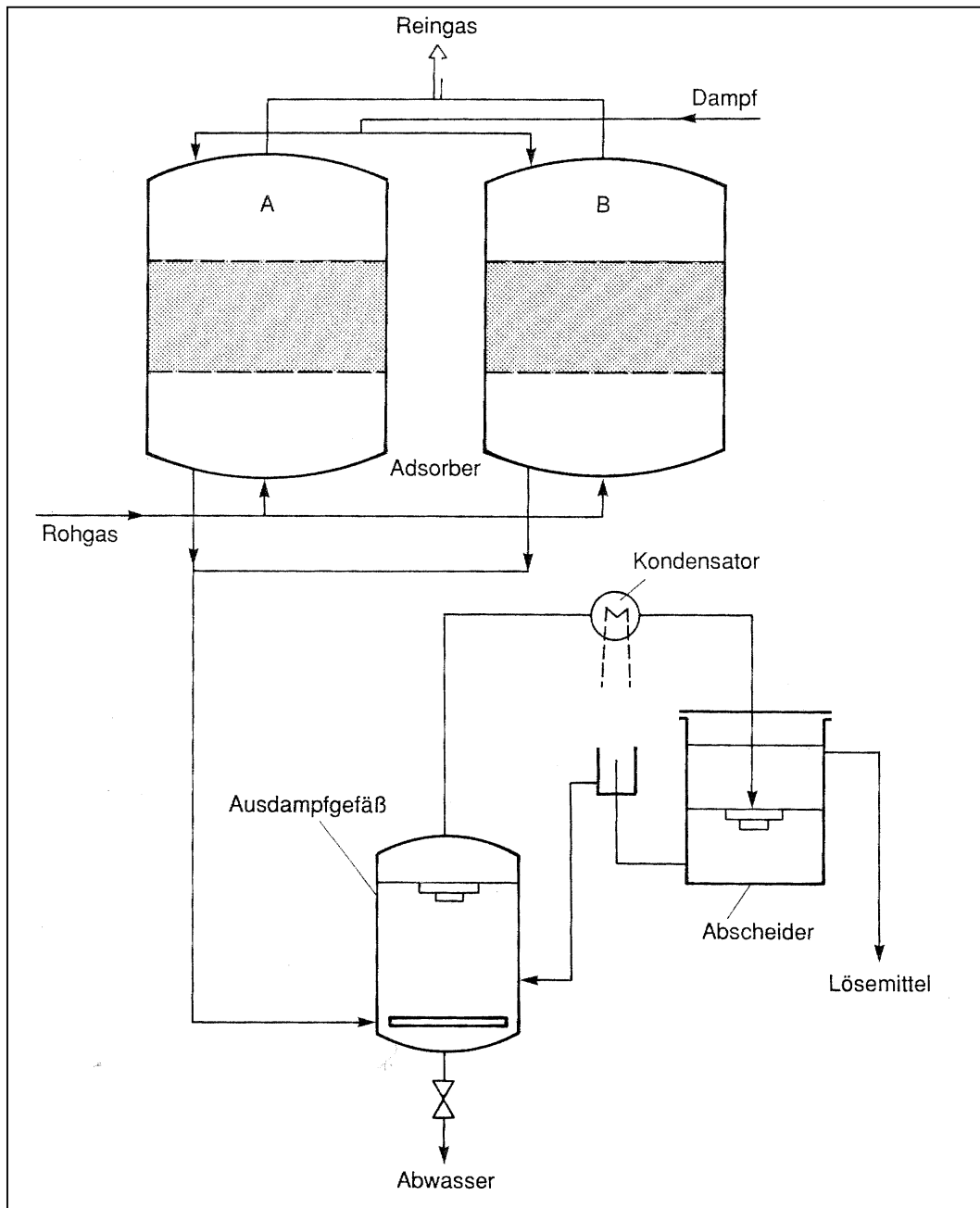


Abbildung V-8: Anlagenschema des Adsorptionsverfahrens [BAUMBACH 1993]

Heißgasdesorption

Bei diesem Verfahren werden die Lösemittel mit 150 - 350 °C heißem Gas aus dem Adsorbens ausgetrieben. Dabei kann sowohl Inertgas (N₂) als auch O₂-arme Verbrennungsluft verwendet werden. Die heißen Gase werden im Gegenstrom über das Adsorptionsmittel geführt. Die Konzentration an VOC im entstehenden Desorptionsstrom ist um ein Vielfaches

höher als im Abgas. Der Desorptionsstrom wird entweder einer thermischen Nachverbrennung oder einer Lösemittelrückgewinnung z. B. über Kondensation zugeführt, insbesondere wenn eine betriebsinterne Verwendung der Lösemittel möglich ist [Eisenmann 2001].

2.1.3 Adsorptionsmittel

Im wesentlichen hängt der Abscheidegrad einer Adsorptionsanlage vom eingesetzten Adsorptionsmittel ab. Im allgemeinen werden folgende Anforderungen gestellt:

- hohes Adsorptionsvermögen (große spezifische innere Oberfläche, hoher Anteil an Mikroporen),
- hohe Selektivität,
- günstige Desorptionseigenschaften: Gute Regenerierbarkeit, geringe Restbeladung,
- Temperaturbeständigkeit,
- hohe Abriebsfestigkeit,
- geringer Druckverlust.

Als Adsorptionsmittel werden partikelförmige Materialien (Zylinder, Kugeln, gebrochenes Korn u.ä.) mit einer großen spezifischen Oberfläche von mehr als 600 m²/g verwendet. Es wird hauptsächlich granuliert Aktivkohle verwendet; jedoch ist deren Anwendung dann begrenzt, wenn das lösemittelhaltige Abgas eine Temperatur über 30°C und mehr als 60 % Luftfeuchtigkeit aufweist [MEHLIS 2001]. Als Folge dieser unvermeidbaren Nachteile wurden neue Adsorber entwickelt, wie z.B. Zeolithe, vielschichtige Polymere oder Aktivkohlefasern. [ULRICH 1990, VDI 2280, VDI 3674, MCINNES 1995]

Bei Aktivkohletüchern ist die Durchströmungsgeschwindigkeit wesentlich höher als bei der Kornform, besonders in Kombination mit Heißgasdesorption. Besonders für chlorierte Lösemittel wurden spezielle hydrophobe Adsorberharze entwickelt, die eine abwasserfreie Lösemittelrückgewinnung ermöglichen [RENTZ 1999].

Ein Dealuminierungsverfahren für Zeolithe bewirkt hydrophobes Verhalten, geringe katalytische Aktivität und gute Säurestabilität. Durch das hydrophobe Verhalten werden aus feuchten Abgasströmen bevorzugt unpolare Lösemittel adsorbiert. Zeolithe lassen sich i.a. bei Temperaturen von ca. 600 - 700 °C thermisch regenerieren.

2.2 Behandelbare Stoffe

Es eignen sich eine große Zahl von Lösemitteln zur adsorptiven Abgasreinigung, wie chlorierte Kohlenwasserstoffe (mit Zeolithen unter höherem Aufwand möglich), Alkohole, Ether, Ester, etc. [ARNOLD 1991]. Die Adsorption auf Aktivkohle ist jedoch aufgrund katalytischer Oxidation für folgende Verbindungen nicht geeignet: Diacetonalkohol, Cyclohexanon, höhermolekulare Ketone, Aldehyde, höhermolekulare Fettsäuren und aromatische Amine. [MERSMANN 1990]

Die Adsorbierbarkeit von organischen Verbindungen steigt mit wachsendem Molekulargewicht und sinkender Siedetemperatur des Adsorptivs. Des weiteren erhöht sich mit zunehmender Konzentration des Adsorptivs die adsorbierte Menge bis zur Sättigung des Adsorptionsmittels. Die zu adsorbierenden Stoffe sollen i.a. folgende chemische Eigenschaften haben:

- Nicht sauer,
- nicht polymerisierend,
- nicht crackend,
- nicht völlig apolar.

2.3 Haupteinflussgrößen

Die folgenden Parameter werden als relevant für die Dimensionierung des Adsorptionsverfahrens betrachtet:

- Verfahrensvariante,
- Art und Eigenschaft des Adsorptionsmittels,
- Art und Konzentration der zu adsorbierenden Stoffe (molekulare Masse, Siedepunkt, etc.),
- Volumenstrom des Abgases,
- Adsorptionstemperatur,
- gleichzeitige Adsorption anderer Substanzen (z.B. Wasser),
- Restbeladung des Adsorptionsmittels.

2.4 Anwendung

Adsorptionsverfahren werden z. B. zur Aufkonzentrierung der Abgasströme aus Trockneranlagen bei der PKW-Serienlackierung (mit thermischer Nachverbrennung) oder zur Rückgewinnung der Lösemittel bei der Klebebandherstellung und bei der Beschichtung von Schiffssegmenten verwendet.

Das Adsorptionsverfahren ist besonders wirtschaftlich, wenn große Abgasvolumenströme (von bis zu 800.000 Nm³/h) nicht mittels anderer Verfahren wie thermische Nachverbrennung gereinigt werden können. Die Adsorption wird hauptsächlich für die Reinigung von gering beladenen Abluftströmen verwendet (< 5 – 20 g/Nm³) mit einer Temperatur des Abgases von weniger als 30°C. [RENTZ 1999] Höher belastete Abluftströme führen zu kürzeren Adsorptionszyklen. Die Rückgewinnungsrate liegt je nach Verfahren bei 95 – 99 %. Die Adsorption wird oftmals auch als Aufkonzentrierungsstufe eingesetzt, an die eine thermische oder katalytische Nachverbrennung anschließt. [VDI 3674]

Stäube im Abgas sind vor der Adsorption durch geeignete Maßnahmen abzuscheiden.

Es können Reingaswerte von 30 - 50 mg C/m³ oder niedriger eingehalten werden.

Vorteile der Adsorption

Allgemein:

- Rückgewinnung der Lösemittel,
- die Adsorption kann für Abgase mit schwankenden VOC-Konzentrationen und diskontinuierlichen Prozessen angewandt werden,
- die Adsorption ist z.T. für chlorierte und fluorierte Kohlenwasserstoffe, die nicht verbrannt werden können, geeignet.

Nachteile der Adsorption

Allgemein:

- begrenzte Anwendung bei manchen VOC (z.B. polymerisierende Substanzen, wie Styrol) [ALLEMAND 1990];
- Verbindungen mit einem Siedepunkt von über 200 °C, mit einer hohen Polarität (z.B. Methanol) oder einer hohen Reaktivität (wie Cyclohexanon) sollten nicht behandelt werden.
- Stäube und Aerosole verstopfen die Poren des aktiven Stoffs und müssen zuvor entfernt werden.

2.5 Investitionen und Betriebskosten

Investitionen sind abhängig von [ADEME 1997]:

- Verfahrenskonzeption
- Abgasvolumenstrom
- Art und Vielfältigkeit des Adsorbers

-
- Zusammensetzung der VOC
 - Notwendige Vorbehandlungen des Abgases wie z.B. Vorfilterung, Kühlung, Beseitigung von Partikeln, etc.
 - Trennmethode zur Rückgewinnung der Lösemittel

Die Betriebskosten bestehen hauptsächlich aus Kosten für [ADEME 1997]:

- Energiebedarf für: Kühlung, Dampf- oder Heißgaserzeugung, Förderung des Rohgases (Druckverlust in der Adsorberschüttung), Kondensation (bei Rückgewinnung der VOC)
- Instandhaltung und Ersatz der Adsorberladung.

2.6 Nebeneffekte

Wenn die Regenerationsfähigkeit der Aktivkohle erschöpft ist, muss sie ausgetauscht werden. Da die Aktivkohle stets eine Restbeladung hat, muss sie nach dem Austausch als Abfall entsorgt werden, am besten durch Verbrennung [HOFMANN 1991].

3 Absorption

3.1 Verfahrensbeschreibung

Beim Absorptionsverfahren werden die im Abluftstrom enthaltenen Lösemittel (Absorptiv) von einer Waschflüssigkeit (Absorbens) aufgenommen. Zwei Verfahrensvarianten können unterschieden werden:

- *Physikalische Verfahren:* Die zu entfernenden Verbindungen und die Waschflüssigkeit reagieren nicht miteinander; eine Rückgewinnung ist grundsätzlich möglich.
- *Chemische Verfahren:* Die zu entfernenden Verbindungen und die Waschflüssigkeit reagieren miteinander, so dass eine Rückgewinnung nur bei reversibler Reaktion möglich ist.

Für die Abtrennung organischer Verbindungen kommt meist nur die physikalische Absorption zum Einsatz, da sie die Rückgewinnung von absorbierten Komponenten chemisch unverändert ermöglicht. Der Absorptionsprozess erfolgt dabei kontinuierlich durch Kombination einer Absorptionsstufe und einer nachgeschalteten Stufe, in der das beladene Absorptionsmittel regeneriert wird [PILHOFER 1990]. Die Löslichkeit eines Gases ist stark temperatur- und druckabhängig: Sie nimmt mit steigender Temperatur und sinkendem Druck ab. Somit lässt sich das Absorbens bei höherer Temperatur oder durch Entspannung regenerieren. [RENTZ 1990, 1993, ULRICH 1990]

3.1.1 Absorptionsschritt

Das VOC-beladene Gas wird in einer Absorptionskolonne meist im Gegenstrom mit einer Absorptionsflüssigkeit, die die organischen Verbindungen aufnimmt, in Kontakt gebracht und gereinigt. Dazu werden häufig mit Füllkörpern gefüllte Waschtürme verwendet (vgl. Abbildung V-9). Diese Anlagen verbinden eine große Austauscheroberfläche mit geringen Druckverlusten und damit geringem Energieverbrauch [PHILIPPE 1997]. Die Waschflüssigkeit wird im oberen Teil des Waschturms verdüst und rieselt über den Füllkörper dem Abgas entgegen. Durch den kontinuierlichen Abtransport der Waschflüssigkeit wird ein Konzentrationsgefälle im Absorber aufrechterhalten. Die beladene Waschflüssigkeit sammelt sich am Boden des Absorbers und wird von dort abgepumpt, erhitzt und zum Regenerator geleitet. Ein Rekuperator dient zur Wärmerückgewinnung zwischen der kalten Absorptionslösung und der warmen Desorptionslösung.

3.1.2 Regeneration (Desorption)

Das erwärmte, beladene Absorptionsmittel wird in einem Desorber kontinuierlich und in der Regel unter vermindertem Druck destillativ von den ausgewaschenen Lösemitteln gereinigt [BREIHOFFER 1991, PHILIPPE 1997]. Die Trennung erfolgt bei höheren Temperaturen als der Waschvorgang, wobei die in der Waschflüssigkeit gelösten Lösemittel unter Vakuum entweichen und anschließend kondensiert und dem Produktionsprozess erneut zugeführt werden. Die regenerierte Absorptionsflüssigkeit wird im Wärmetauscher abgekühlt und zum Absorber gepumpt [PILHOFFER 1990, PHILIPPE 1997].

Die Ausstattung für die Absorption besteht aus einer Absorptions- und Desorptionskolonne sowie einem Wärmetauscher [PILHOFFER 1990]. Abbildung V-9 zeigt den schematischen Aufbau der Absorptionstechnologie.

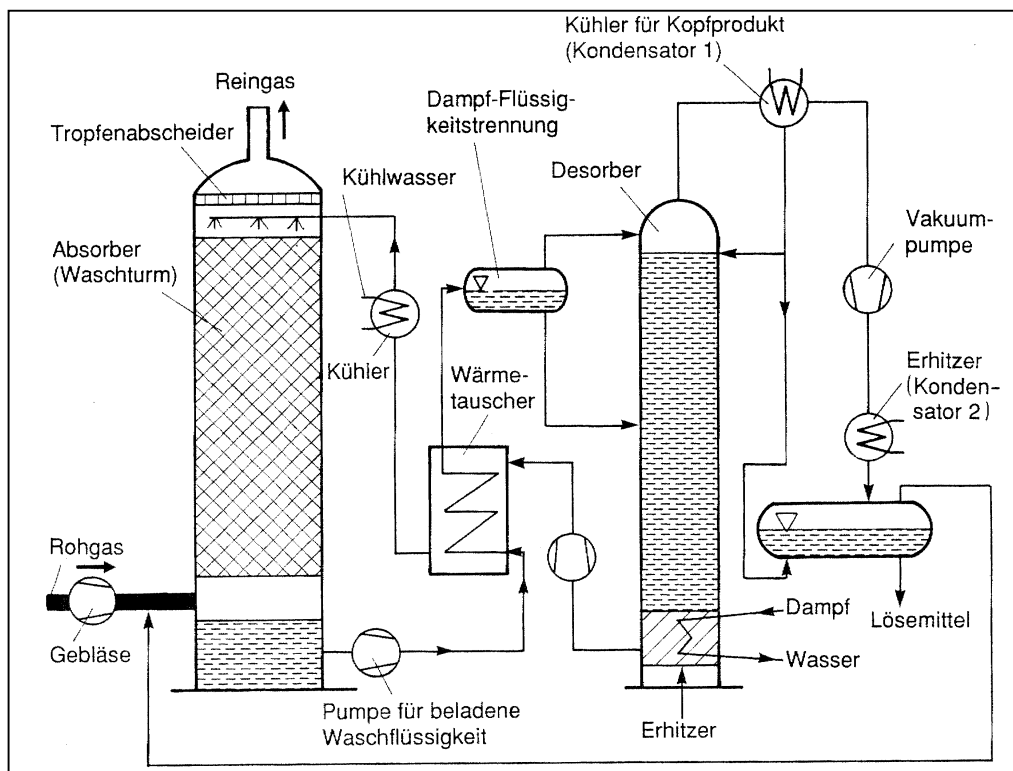


Abbildung V-9: Schematischer Aufbau der Absorptionstechnologie einschließlich Regeneration [BAUMBACH 1993]

3.2 Behandelbare Stoffe

Das Verfahren ist für nahezu alle Lösemittel wie z.B. Aromaten, Alkohole, Ketone, Ester einsetzbar [BAUMBACH 1992, RENTZ 1999].

3.3 Absorbens

Folgende Anforderungen werden an das Absorbens gestellt [RENTZ 1993]:

- Gute Löslichkeit und hohe Selektivität für das Absorptiv,
- niedriger Dampfdruck (Absorbensverluste, Verunreinigung des Reingases)
- niedrige Viskosität (hohe Viskositäten vermindern den Stoffaustausch und erfordern höhere Kolonnen)
- gute Hydrolysebeständigkeit
- hohe Entzündungstemperatur
- thermische und chemische Stabilität
- niedrige Toxizität
- einfache Regenerierbarkeit.

Zahlreiche Waschflüssigkeiten erfüllen diese Bedingungen. Für einige Lösemittel - wie z.B. Methanol, Aceton - kommt auch Wasser in Betracht. Für chlorierte Kohlenwasserstoffe eignen sich organische Flüssigkeiten [ULRICH 1990]:

- N-Methylpyrrolidon (NMP)
- Silikonöle
- Paraffin (z.B. Diisopropylnaphtalat)
- Hochsiedende Ester (z.B. Dibutylphthalat)
- Polyalkylenglykolether

3.4 Haupteinflussgrößen

Auf den Abscheidegrad eines Absorbers haben folgende Parameter Einfluss [RENTZ 1990, PILHOFER 1990]:

- Art und Konzentration der zu absorbierenden Stoffe (Dampfdruck, Löslichkeit)
- Art des Absorptionsmittels (Dampfdruck, Löslichkeit)
- Gasgeschwindigkeit
- Stoffaustauschfläche (Verteilung Absorbens)
- Verweildauer
- Konzentrationsgefälle zwischen der Gas- und Flüssigphase
- Temperatur und Druck

Im Rohgas enthaltene VOC können bis zu 98 % abgeschieden werden [VDI 2587 Blatt 3]

3.5 Anwendung

Die physikalische Absorption wird zur Rückgewinnung von komplexen und wasserlöslichen Lösemittelgemischen bei hohen Abluftkonzentrationen bis 50 g C / Nm³ eingesetzt. [RENTZ 1993, ADEME 1997]

Das Absorptionsverfahren ist besonders für die Reinigung von kleinen und mittleren Abgasvolumenströmen mit hoher Schadstoffbelastung geeignet. Bei größeren Abgasvolumenströmen ist der Einsatz mehrerer Absorber möglich. Vorteilhaft ist, dass das Verfahren auch bei Schwankungen der Abgasmenge, der Zusammensetzung und der VOC-Konzentration zuverlässig arbeitet und hohe Abgasfeuchten die Reinigungswirkung nicht beeinflussen. Reingaswerte von 30 - 100 mg/m³ werden erreicht. Probleme können bei der Verwendung von Mehrstoffgemischen auftreten, da es infolge unterschiedlicher Affinität zum Absorbens zu unerwünschten Verdrängungseffekten kommen kann. [RENTZ 1993, 1999] Einige Einsatzdaten für die Anwendung der Absorption werden in Tabelle V-3 gegeben.

Tabelle V-3: Auslegungsbereiche von Absorptionsanlagen

Abgasvolumenstrom [m ³ /h]	Rohgaskonzentration [g C/Nm ³]	Reingas-konzentration [mg C/Nm ³]	Wirkungsgrad [%]
< 100.000	1 – 20	< 50	> 95

Vorteile der Absorption

- Rückgewinnung der Lösemittel
- Auch bei hochbeladenen Abgasvolumenströmen (> 20 g/Nm³) und Gemischen organischer und anorganischer Verbindungen einsetzbar.
- Unempfindlichkeit des Verfahrens gegenüber schwankenden Schadstoffbelastungen
- Keine Probleme bei der Entfernung von polymerisierbaren Verbindungen
- Mit Wasser gesättigtes Abgas verursacht keine Betriebsstörungen

Nachteile der Absorption

- Komplexe Anlagentechnik und Handhabung,
- die Anlagenkonzeption ist lösemittelspezifisch; damit steigt der Anpassungsaufwand bei Prozessänderungen. [RENTZ 1993, 1999, ALLEMAND 1990]

3.6 Investitionen und Betriebskosten

Die Eigenschaften des Abgases und die zu erreichenden Reingaswerte bestimmen die Investition für die Absorptionsanlage. Betriebskosten fallen vor allem an für:

-
- Dampferzeugung für das Heizen der Desorptionskolonne,
 - Kühlmittel für die Kondensatoren und die Nachkühlung des Absorptionsmittels,
 - Strom, der überwiegend für die Vakuumpumpe benötigt wird und daher direkt durch den zu entspannenden Volumenstrom beeinflusst wird.

Außerdem hängen die Betriebskosten ganz entscheidend davon ab, in welchem Maße die Wärmerückgewinnung (Wirkungsgrad des Wärmetauschers) zwischen heißem regeneriertem und kaltem beladenem Absorptionsmittel gelingt.

4 Biologische Verfahren

Neben den verbreiteten Techniken der Abgasreinigung durch thermische Verbrennung, Adsorption und Absorption werden in den Sektoren teilweise **biologische Verfahren** eingesetzt (vgl. Abbildung V-10). Biologische Verfahren sind in den untersuchten Industriebereichen bisher unbedeutend und werden überwiegend zur Minderung von Geruchsemissionen eingesetzt.

4.1 Biofilter

Der Marktanteil der Biofiltration ist in Deutschland gering (ca. 5 %). Für die untersuchten Industriebereiche der Lack- und Klebstoffverarbeitung sind einige Anwendungen bekannt.

4.1.1 Verfahrensbeschreibung

Bei der Abluftreinigung durch Biofilter werden Schad- und Geruchsstoffe durch den Stoffwechsel von Mikroorganismen abgebaut. Endprodukte des biologischen Abbaus sind im Idealfall Kohlendioxid, Wasser und Biomasse. Die Schadstoffe werden auf der Oberfläche einer Trägersubstanz sorbiert und durch Mikroorganismen, die in wässriger Phase auf dem Träger (im Wasserfilm der angefeuchteten Filtermaterialpartikel) angesiedelt sind, abgebaut [VDI 3477]. Das Verfahren eignet sich vorwiegend für gut wasserlösliche Lösemittel [BANK 1995]. Bestand und Aktivität der Mikroorganismen sind nur dann optimal gewährleistet, wenn in der Filterschicht bestimmte Milieubedingungen bezüglich Feuchtigkeit, pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Temperatur sowie Nährstoffgehalt, vorliegen. Daher muss das schadstoffhaltige Abgas vor Eintritt in den Biofilter ggf. vorbehandelt werden [SCHNEIDER ET. AL. 1996, WINDSPERGER 1991, RENTZ 1999].

4.1.1.1 Apparativer Aufbau

Eine Biofilteranlage besteht aus:

- Einer vorgeschalteten Konditionierung des Abgases,
- einer Rohgasverteilung zur gleichmäßigen Anströmung des Filterbetts,
- einem Trägermaterial, auf dem das Filtermaterial gleichmäßig verteilt wird und
- einer Filterschicht.

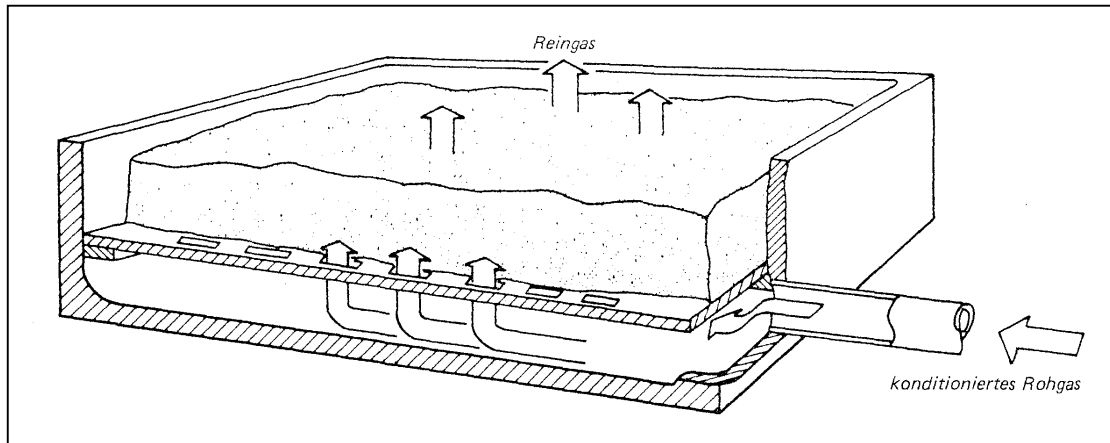


Abbildung V-10: Prinzipskizze eines Flächenfilters [VDI 3477]

Abgaskonditionierung

Einzuhaltende Parameter sind zum einen eine relative Abgasfeuchte über 95% und eine Temperatur von 20 - 30 °C. [BUCHNER 1990] Hierzu wird das Rohgas zuerst je nach Anwendungsfall konditioniert und mit Hilfe eines Ventilators in den Biofilter gefördert. Zur Konditionierung des Abgases müssen in Abhängigkeit von den spezifischen Rohgaseigenschaften Stäube entfernt und im Falle heißer Abgase ein Wärmetauscher eingesetzt werden (vgl. Abbildung V-11).

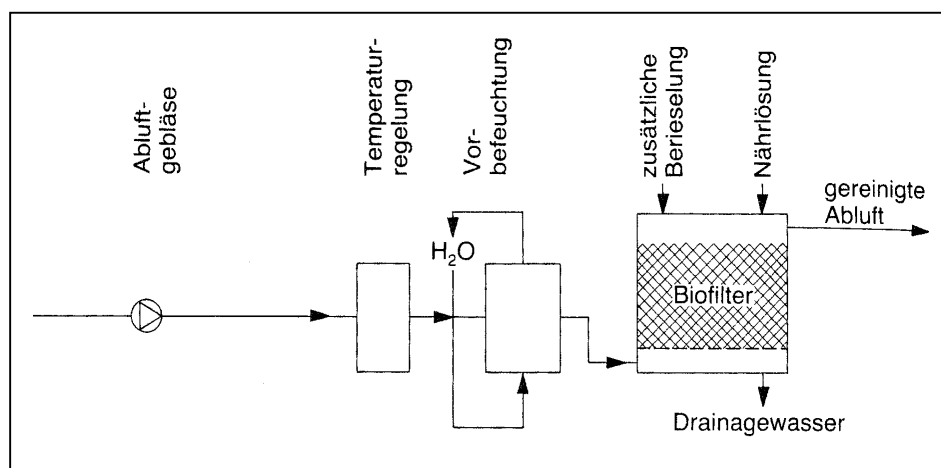


Abbildung V-11: Abgaskonditionierung vor der Behandlung [BANK 1995]

Filtermaterial

Voraussetzung für die Erhaltung der Wirksamkeit des Filters ist ein Trägermaterial, das die Mikroorganismen ausreichend mit Nährstoffen versorgen kann. Daher kommen vorwiegend organische Materialien zum Einsatz. Bei inerten Filtermaterialien ist eine Ergänzung mit Nährlösung erforderlich:

-
- Torferde und deren Abfallprodukte (z.B. Fasertorf)
 - Kompost (z B. Müllkompost)
 - Rindenextrakt
 - Geschreddertes Holz
 - Fasertorf
 - Mischungen aus Baumrinde und geschreddertem Holz
 - Inerte Materialien (z.B. Blähton, Lava)

In der Regel sind diese Materialien als Schüttschichten angeordnet, die von Abgasen durchströmt werden. [LIEBE 1990, BREIHOFER 1991] Bei der Auswahl des Filtermaterials sollten folgende Faktoren, die wesentlich die Leistungsfähigkeit und damit Investition und Betriebskosten beeinflussen, berücksichtigt werden [LIEBE 1990, ANGRICK 1991, VDI 3477]:

- Porenstruktur und -volumen
- Druckverlust
- Anteil von organischen Substanzen (Filterstandzeit)
- Oberfläche des Trägermaterials (ausreichender Mikroorganismenbesatz)
- pH-Wert des Filtermaterials
- Wasserbindungsvermögen (konstante Feuchte)
- Eigengeruch

Eine weitere wichtige Einflussgröße ist die Porengrößenverteilung des Filtermaterials. Das Filtermaterial lässt sich durch Beimischung von gebrochenem, gebranntem Blähton optimieren; dies bewirkt [BARDTKE 1991]:

- Erhöhung des Wasserbindevermögens,
- Erhöhung der Langzeitstabilität,
- Vermeidung kritischer Zustände, so wie z.B. Durchbruchstörung im Randbereich und unkontrolliertes Austrocknen des Filtermaterials,
- geringe Druckverluste, d.h. höhere Anströmgeschwindigkeiten und Durchsätze, damit kann die erforderliche Filterstärke stark vermindert werden, eventuell auf 1/5,
- die Schütthöhe kann um 30% erhöht werden, dadurch geringerer Flächenbedarf.

Das Filtermaterial wird infolge der biologischen Aktivität der Mikroorganismen kompostiert. Dadurch kann es zu Verdichtungen und Inhomogenitäten kommen, die den Druckverlust in der Filterschicht erhöhen. Zur Aufrechterhaltung der Filterleistung ist ein Ersatz des Filtermaterials alle 3 bis 5 Jahre erforderlich [MCINNES 1995]. Stillstandszeiten von mehreren Wochen sind möglich. Während dieser Zeit dient das organische Filtermaterial als Nahrung

für die Mikroorganismen [LIEBE 1990]. Bei Inbetriebnahme oder bei Veränderungen der Betriebszustände ist unter Umständen mit Anpassungszeiten zu rechnen, da die Mikroorganismen von Änderungen ihrer Lebensbedingungen beeinflusst werden [BREIHOFER 1991, VDI 3477].

Tabelle V-4 gibt eine Übersicht über die Eigenschaften einiger Trägermaterialien. Nähere Angaben zur Filterleistung sind [Herlitzius 1992] zu entnehmen.

Tabelle V-4: *Eigenschaften einiger Trägermaterialien* [HERLITZIUS 1992]

Filter bzw. Trägermaterial	Zu behandelndes Lösemittel	Befeuchtung	Spezifische Abbauleistung [g/(m³/h)]	Luftvolumenstrom/Filtervolumen [m³/(m³/h)]
Organisches Filtermaterial	Toluol	Wasser	≈ 20	≈ 80
Inertes Trägermaterial (Schaumstoff)	Toluol	Nährlösung	≈ 80	≈ 400
Inertes Trägermaterial (Schaumglas)	Lösemittelgemisch	Wasser	≈ 20	≈ 300
Inertes Trägermaterial (Schaumglas) (ohne Luftbefeuchter)	Lösemittelgemisch	Nährlösung	≈ 80	≈ 300
Inertes Trägermaterial (Schaumglas) (ohne Luftbefeuchter)	Toluol	Nährlösung	≈ 50	≈ 200

Konstruktive Ausführung des Biofilters

Bei ausreichendem Platzangebot werden im allgemeinen Flächenfilter errichtet (vgl. Abbildung V-11). Bei Neuanlagen kommen auch Flächenfilter in Hochbauweise zum Einsatz, so dass der Raum darunter anderweitig nutzbar ist. Bei geringem Platzangebot können auch Filter in Etagenbauweise errichtet werden (vgl. Abbildung V-13) [VDI 3477].

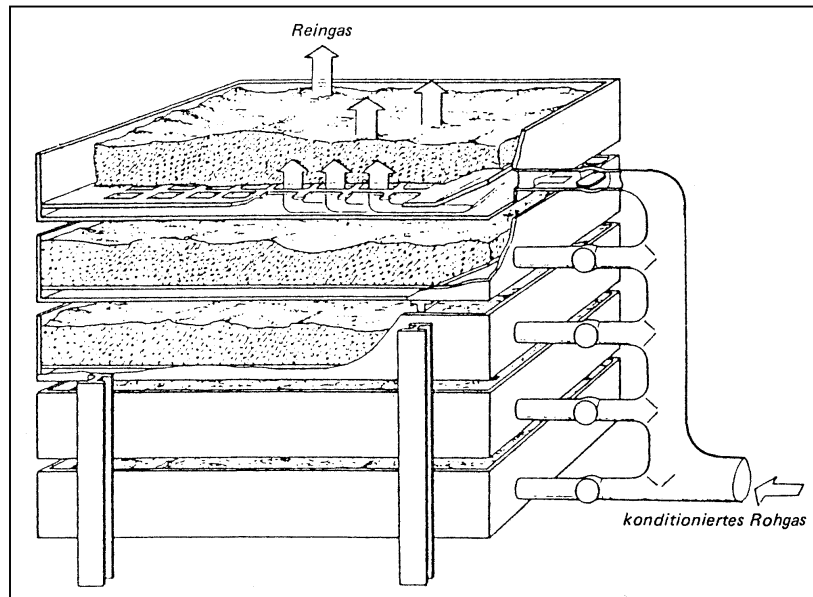


Abbildung V-12: Flächenfilter in Etagenbauweise [VDI 3477]

4.1.2 Behandelbare Stoffe

Das Verfahren ist auf biologisch abbaubare und wasserlösliche organische Verbindungen anwendbar, was für die meisten geruchsintensiven Kohlenwasserstoffe zutrifft. [FISCHER 1990A, ANTKOWIAK 1991] Tabelle V-5 fasst die relative biologische Abbaubarkeit einiger VOC zusammen.

Tabelle V - 5 Relative Abbaubarkeit von ausgewählten VOC [McINNES 1995, VDI 3477]

Sehr gute Abbaubarkeit	Mittlere Abbaubarkeit	Niedrige Abbaubarkeit
Toloul	Aceton	Dioxan
Xylol	Styrol	
Methanol	Benzol	Trichlorethen
Butanol	Phenol	Tetrachlorethen
Formaldehyd	Hexan	
	Methylethylketon	

Folgende Parameter haben auf den Schadstoffabbau³ bei der Biofiltration einen wesentlichen Einfluss [LIEBE, 1990, VDI 3477]:

- VOC-Abbaubarkeit und -Konzentration im Abgas
- Filtermaterial,
- Höhe der Filterschicht,
- Strömungsgeschwindigkeit in der Schicht,
- Feuchtigkeit und Temperatur,
- Art, Anzahl und Aktivität der Mikroorganismen,
- Sauerstoffkonzentration im System,
- pH-Wert im Biofilter.

Unter Abwägen technischer und betriebswirtschaftlicher Aspekte wird man biologische Verfahren vor allem dann einsetzen, wenn die Rückgewinnung der Lösemittel ökologisch nicht sinnvoll ist oder die Konzentration im Abgas für eine thermische Nutzung zu niedrig ist. Biofilter werden daher bevorzugt für VOC mit geringer Konzentration ($< 1 \text{ g C/Nm}^3$), häufig Geruchskomponenten, eingesetzt [BANK 1995]. Oberhalb dieser Rohgaskonzentrationen werden andere Verfahren eingesetzt, weil für die Filteranlagen zu große Betriebsflächen benötigt werden.

Bei geeigneten Voraussetzungen können Wirkungsgrade von 99 % erreicht werden [ANTKOWIAK 1991]. Folgende Einsatzkriterien sollten eingehalten werden, um zufriedenstellende Ergebnisse zu erhalten:

- Die relative Luftfeuchte bei Eintritt in die Filterfläche muss stets oberhalb von 95 % liegen,
- die Schadstoffe müssen an die Biofiltermasse sorbierbar sein,
- die Rohgastemperaturen sollten entsprechend dem Biofilter konditioniert werden, thermophil 40-60 °C, mesophil 20-40 °C, psychrophil 5-20 °C,
- hohe Partikelkonzentrationen und Aerosolbelastungen müssen vermieden werden,
- weder Säuren noch Basen dürfen ins System eingeleitet werden,
- zur ausreichenden Sauerstoffversorgung ist eine gute Belüftung erforderlich,
- bei inertem Filtermaterial ist eine ausreichende Zudosierung mineralischer Nährstoffe notwendig.

³ Für exemplarische Abbauleistungen existierender Anlagen sei auf [VDI 3477] verwiesen.

Vorteile der Biofiltration

- Besonders gut geeignet zur Reinigung von Abgasmengen mit geringen VOC-Konzentrationen.
- Wirkungsgrade –bis 99 % sind realisierbar.
- In der Regel sind geringere spezifische Investitionen als für die anderen Abgasreinigungsverfahren erforderlich [RENTZ 1999].

Nachteile der Biofiltration

- Großer Flächenbedarf, außer z.B. Flächenfilter in Etagenbauweise
- Sauerstoffmangel und Mangel an Nährstoffen fördern die Bildung anaerober Zonen.
- Die Mikroorganismen sind auf den Abbau bestimmter Stoffe spezialisiert, daher kommt es bei Verfahrensumstellungen zu Adaptionszeiten.
- Zwischenprodukte des mikrobiellen Abbaus müssen beim Austausch des Filtermaterials berücksichtigt werden.

4.1.3 Anwendung

In den Industriebereichen des Lösemittelsektors sind Anlagen im Bereich der Holzlackierung (Firma Schimmel, Braunschweig) sowie in der Reibbelagerherstellung zu finden. Ein großes Anwendungsgebiet ist die Abluftreinigung bei der MDF Faserplattenherstellung. Die Biofilteranlagen werden zur Minderung von Geruchsemissionen (VOC, Phenol, u.a.) eingesetzt. [BAUMS 2000, WESSEL-UMWELTECHNIK 2002].

4.1.4 Investitionen und Betriebskosten

Investitionen hängen vom Abgasvolumenstrom, von der biologischen Abbaubarkeit und der VOC-Konzentration im Abgas sowie vom Volumen und dem Gewicht des Trägermaterials ab. Da das Biofilterverfahren sich durch einen niedrigen Energiebedarf auszeichnet, sind die Betriebskosten relativ gering. Sie steigen mit zunehmender Filterschichthöhe und damit einhergehendem Druckverlust in der Schicht. Neben der Energie ist die einzige weitere bedeutende Kostenkomponente der Austausch des Filtermaterials (durchschnittliche Betriebsdauer: Etwa 3 – 5 Jahre [ADEME 1997]).

4.2 Biowäscher

Anwendungen von Biowäschern existieren im Bereich der Beseitigung von Geruchsemissionen, VOC-Emissionen, und im Bereich der Abwasserbehandlung [Mehlis 2001]. Die technische Realisierung des zunächst notwendigen Absorptionsprozesses erfolgt in Absorbern, in denen das Absorbens mit dem zu reinigenden Gasgemisch in Verbindung

gebracht wird. Die aus dem Abgasstrom absorbierten Stoffe werden anschließend im Stoffwechsel von Mikroorganismen abgebaut [VDI 3477].

4.2.1 Apparativer Aufbau

Bei den Biologischen Wäschern können zwei Verfahrensprinzipien unterschieden werden [VDI 3478]:

- Beim **Aktivschlammverfahren** sind die Mikroorganismen im Waschwasser fein verteilt. Der Wäscher wird im Gegenstrom zum Abgas von einer geeigneten Waschflüssigkeit durchströmt. Bei den Konstruktionen kommt es auf die Realisierung einer möglichst großen Phasengrenzfläche an. Man unterscheidet z.B. Füllkörper-, Gasblasen-, Bodenkolonnen-, Sprüh- oder Düsenwäscher [BREIHOFER 1991]. Die im Waschwasser enthaltenen Mikroorganismen nehmen die Schadstoffe auf und bilden mit ihnen den Aktivschlamm. Die Regeneration der Waschflüssigkeit erfolgt in einem Belebungsbecken (s. Abbildung V-14). Das Aktivschlammverfahren wird z.B. verwendet, wenn die Abbauprozesse relativ langsam sind. Damit kann der Regenerationsschritt unabhängig vom Absorptionsschritt auf Schadstoffbelastung und Abbaugeschwindigkeit angepasst werden [BANK 1995].

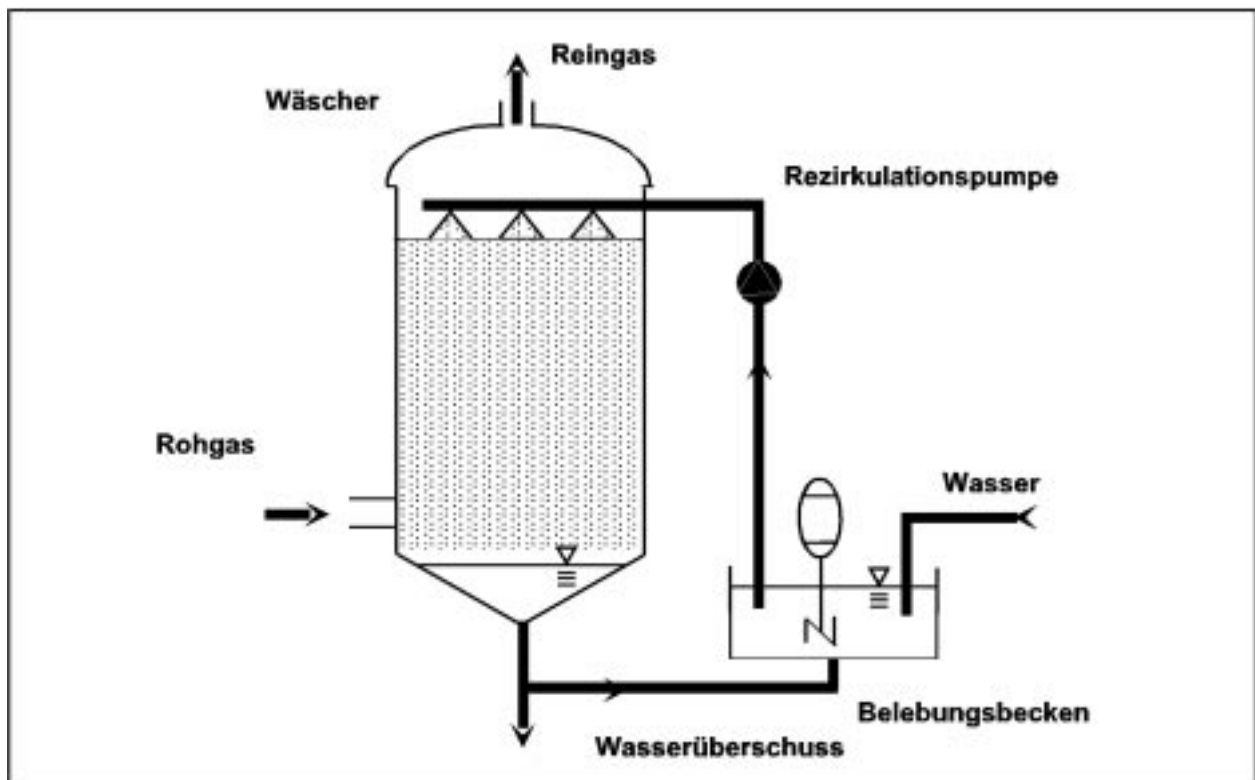


Abbildung V-13: *Schema eines Aktivschlammwäschers* [ADEME 1997]

- Beim **Tropfkörperverfahren** sind die Mikroorganismen auf Einbauten oder Füllkörpern (z.B. aus offenporigem Schaumstoff auf Polyurethanbasis) angesiedelt. Das darüber fließende Absorbens (Wasser) versorgt die Mikroorganismen mit Sauerstoff und Substrat und wird dabei regeneriert. [BREIHOFER 1991]

Eine ausführliche Beschreibung der verschiedenen Systeme biologischer Abgasreinigungsverfahren findet sich bei [SCHIRZ 1996, Schneider et. al. 1996].

4.2.2 Waschflüssigkeiten

Die regenerierte Waschflüssigkeit wird im Kreislauf zum Wäscher zurückgepumpt. Die abgeschiedenen Stoffe dienen den Mikroorganismen als Nährsubstrat. Die Waschflüssigkeit muss neben Kohlenstoff auch Stickstoff, Phosphor und Spurenelemente für den Aufbau der Zellsubstanz enthalten. In der Waschflüssigkeit kommt es in Folge von Verdunstung i.a. zu einer Salzanreicherung. Eine Absorbensaufsalzung wird durch das Abziehen von Absorbens und durch Zufuhr von Frischwasser vermieden [VDI 3478]. Zur Verbesserung des Abscheidegrades kann eine Einstellung des pH-Werts der Waschflüssigkeit durch Zugabe von Chemikalien (Natronlauge oder Schwefelsäure) erforderlich sein. Je nach Abgaszusammensetzung kann auch eine zweistufige Absorption notwendig sein, dabei wird ein Wäscher alkalisch (pH-Wert 7 bis 9) und der andere sauer (pH-Wert 4 bis 7) eingestellt [BREIHOFER 1991].

4.2.3 Behandelbare Stoffe

Folgende Lösemittel und deren Gemische lassen sich biologisch abbauen:

- Alkohole: Ethanol, Isopropanol, Methanol,
- Phenole,
- Glykole: Ethylenglykol,
- Glykolether,
- Ester: Essigsäuremethylester,
- Ketone: Aceton, Methylethylketon,
- Aldehyde: Formaldehyd,
- Schadstoffe, die hinsichtlich Mikroorganismen weniger löslich oder toxisch sind, wie z.B. Benzol, Toluol, Styrol, chlorierte Lösemittel (unter der Bedingung, dass eine Wasser-/Ölmischung als Reinigungsflüssigkeit verwendet wird).

4.2.4 Einflussgrößen auf die Anwendbarkeit der Biowäscher

Der Abbau der Schadstoffe hängt im wesentlichen von folgenden Parametern ab:

- Die Schadstoffe müssen biologisch abbaubar sein.
- Die Schadstoffe müssen mit Wasser oder einem Wasser-Belebtschlamm-Gemisch aus dem Abgas auswaschbar sein.
- VOC-Konzentration im Abgas,
- O₂-Gehalt, pH-Wert, Temperatur, und Phosphat-Stickstoffverhältnis der Waschflüssigkeit,
- VOC-Beladung der Waschflüssigkeit,
- Konzentration der Mikroorganismen und ihre Adaption an die umzuwandelnden VOC.

4.2.5 Anwendungen

Wie die Biofiltration sind die Biowäscher ursprünglich hauptsächlich für die Entfernung von Geruchsstoffen verwendet worden. Heutzutage werden Biowäscher z.B. auch zur Emissionsminderung bei Lackierprozessen angewandt [KÖHLER 1990]. Der typische Anwendungsbereich von Biowäschern und Rieselbettreaktoren liegt bei Abgasen mit Konzentrationen an organischen Verbindungen bis ca. 2 g /Nm³ [VDI 3478]. Biowäscher eignen sich besonders für große Abgasvolumenströme (bis 1 000 000 Nm³/h). Es können Reingaskonzentrationen von 90 mg/m³ und weniger eingehalten werden . [MCINNES 1995, SCHULZE 2002].

In den untersuchten Industriebereichen wird eine Biowäscheranlage (Aktivschlammwäscher) zur Verminderung der VOC-Emissionen bei Lackierprozessen in der Getränkedosenfertigung verwendet. Die Anlage wird dabei im Stand-by Betrieb gefahren, um als Abluftreinigung bei Ausfall der thermisch regenerativen Nachverbrennung als Ersatzanlage zugeschaltet zu werden. Für exemplarische Daten von Biowäschern bei der Getränkedosenlackierung sei auf [VDI 3478] verwiesen.

4.2.6 Investitionen und Betriebskosten

Die betriebsmittelverbrauchsabhängigen Kosten sind im Vergleich zu nicht biologischen Reinigungsverfahren wesentlich geringer, einschließlich Energie, Wasser und Verbrauch von Chemikalien. Dennoch liegen die Investitionen und Kosten eines Biowäschers aufgrund des zweistufigen Prozesses über denen der Biofiltration.

5. Kondensation

Die Kondensation ist keine eigenständige Emissionsminderungsmaßnahme, sondern wird in den meisten Anwendungen als Verfahren zur Vorabscheidung von Lösemitteln zusammen mit

nachgeschalteten Emissionsminderungsverfahren angewendet. Zur Einhaltung von Emissionswerten, wie sie sich aus deutschen und europäischen rechtlichen Vorgaben ergeben, ist die Kondensation auch bei sehr niedrigen Kondensationstemperaturen, i.d.R. nicht ausreichend [BANK 1995]. Die Kondensation wird daher als Verfahren zur **Vorabscheidung** von Lösemitteln aus Abluftströmen, z.B. bei Inertgastrocknern verwendet. Zur Einhaltung der Grenzwerte müssen *Anlagen mit anderen Abgasreinigungsverfahren* nachgeschaltet werden [RINNER 2001].

5.1 Verfahrensprinzip

Der lösemittelhaltige Abgasstrom wird auf eine Temperatur unterhalb des Taupunktes der Verbindungen abgekühlt und das Kondensat direkt aufgefangen. Zur Abscheidung leichtflüchtiger Lösemittel sind sehr tiefe Kondensationstemperaturen notwendig. Ein besonderes Problem des Kondensationsverfahrens liegt darin, dass Wasser und andere Stoffe je nach Betriebsweise aus dem Abgas, mit höheren Gefrierpunkten als die organischen Lösemittel, in den Aggregaten zur Vereisung führen. Daher müssen Kondensationsanlagen im allgemeinen mit Abtauvorrichtungen versehen werden. Durch eine Vorkonditionierung des Abgases sollte nach [BANK 1995] eine Luftentfeuchtung stattfinden, um auch eine Kontamination von zurückgewonnenen, wasserlöslichen Lösemitteln zu verhindern [ULRICH 1990, RENTZ 1999]. Für eine ausführliche Beschreibung apparatetechnischer Umsetzungen sei auf [HERZOG, GRABHORN 1996] verwiesen.

Die Verfahren der Kondensation sind aus energetischen Gründen nur wirtschaftlich anwendbar, wenn die Lösemittelkonzentrationen im Abgas / Trägergas im Bereich der Sättigungskonzentration liegen und die Trägergasmengen möglichst gering sind. Ein generelles Problem besteht darin, dass der Lösemittelanteil die Explosionsgrenze überschreiten kann. Daher wird die Anlage mit einem Inertgas (i.a. Stickstoff) anstelle von Luft als Trägergas betrieben.

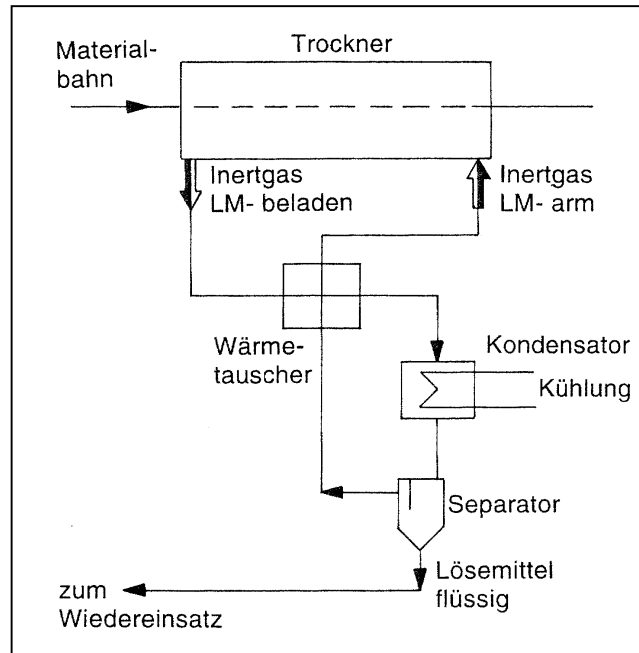


Abbildung V-14: indirekte *Kondensationsverfahren zur Lösemittelabscheidung bei der Lacktrocknung im Inertgastrockner* [Bank 1995].

Grundsätzlich werden die **indirekte** und **direkte Kondensation** unterschieden:

- Bei der **indirekten Kondensation** erfolgt die Kondensation an Kühlflächen (durch Wasser oder Kühlmittel gekühlt).
- Bei der **direkten Kondensation** wird ein Kühlmittel direkt in den beladenen Abgasstrom gegeben.

5.1.1 Kondensationsmittel

Als Kühlmittel für Temperaturen unter 0 °C sind Gemische aus Methanol und Wasser oder aus Glykol und Wasser (-15 °C bis 5 °C) sowie in Wasser gelöstes KCl (-30 °C bis 15 °C) in Kältemaschinen im Einsatz. Für den Bereich der Tieftemperaturkondensation (sog. Kryokondensationsverfahren) wird flüssiger Stickstoff (Siedepunkt: -196 °C) zur Kühlung verwendet. [BREIHOFER 1991, RINNER 2001]

5.1.2 Behandelbare Stoffe

Folgende Parameter werden für die Anwendung des Kondensationsverfahrens als relevant angesehen:

-
- Art und Konzentration der zu kondensierenden Komponenten
 - Dampfdruckkurven der Komponenten
 - Ausgangstemperatur des Gases
 - Abgasvolumenstrom
 - Art des Kondensationsprozesses
 - Temperatur des Kondensators
 - Eigenschaften des Kühlmittels.

Ein selektives Abtrennen einzelner Gaskomponenten ist bei Mehrstoffgemischen oft nicht möglich, wenn die Dampfdruckkurven verschiedener Komponenten ähnliche Verläufe aufweisen [SCHULTES 1996]. Ein begrenzender Faktor für die Einsetzbarkeit von Kondensationsprozessen ist die notwendige Energie zum Erreichen des Taupunktes der zu kondensierenden Substanzen.

5.1.3 Anwendung

Die Tieftemperaturkondensation eignet sich speziell für Abgasströme mit hohen Konzentrationen an teuren Lösemitteln. Das Verfahren der kryogenen Kondensation wird in der Spezialitätenchemie und der Pharmazeutischen Industrie eingesetzt [TREMBLEY 1998].

Das Kondensationsverfahren wird in den untersuchten Industriebereichen bei der Vortrocknung von klebstoffbeschichteten Klebebändern verwendet. Dabei kommen Inertgastrockner mit Stickstoff als Trägergas zum Einsatz. Zur weiteren Rückgewinnung der VOC aus dem Abgas und zur Einhaltung der Emissionsgrenzwerte der TA-Luft, wird eine Adsorptionsanlage nachgeschaltet.

Vorteile der Kondensation

- Das wiedergewonnene Lösemittel kann direkt in den Prozess zurückgeführt werden.
- Die direkte Kondensation hat gegenüber der indirekten den Vorteil, dass ein schnellerer Wärmeaustausch und ein homogeneres Gas/Dampfgemisch mit dem Kühlmittel erreicht werden; somit sind weniger Kühlungshilfsmittel erforderlich [BAUM 1988, SCHIFFBAUER 1990].

Nachteile der Kondensation

Das Kondensationsverfahren ist nicht geeignet [SCHIFFBAUER 1990], wenn:

- Niedrige Lösemittel-Konzentrationen vorliegen,
- ein großer Abgasvolumenstrom bewältigt werden muss sowie
- Komponenten im Abgas vorhanden sind, die den Kondensationsprozess behindern.

Außerdem sind zwei weitere entscheidende Nachteile zu verzeichnen:

- Eine selektive Kondensation ist meistens nicht möglich.
- Bei der direkten Kondensation ist zusätzlich ein weiterer Prozessschritt notwendig, um die Flüssigkeit vom wiedergewonnenen Lösemittel zu trennen.

5.1.4 Investitionen und Betriebskosten

Die Investition hängt v.a. vom Wärmetauscher und den Kühlaggregaten ab. Die Betriebskosten sind v.a. an den Energiebedarf und den Kühlmittelverbrauch gebunden.

6 Kriterien zur Auswahl der Emissionsminderungsmaßnahmen

Für die Anwendbarkeit der beschriebenen Emissionsminderungsmaßnahmen sind die folgenden technischen Parameter zu untersuchen [RENTZ 1996, VDI 3476, VDI 3477]:

- Erforderlicher VOC-Minderungsgrad;
- Eigenschaften des Abgases: Komplexität der Gaszusammensetzung, Abgasvolumenstrom, VOC-Konzentration im Abgas;
- räumliche Betrachtung: benötigter Platz für die Koppelung der Anlage, für die Einführung eines geschlossenen Kreislaufsystems, für die Nachrüstung;
- technisch-wirtschaftliche Nutzungsdauer;
- zusätzlich benötigte technische Anlagen, z.B. zum Erzeugen von Wasserdampf oder Stickstoff;
- Qualitätsanspruch in Bezug auf wiedergewonnene Lösemittel.

Relevante Kriterien für die Anwendbarkeit von VOC-Minderungsmaßnahmen sind in Tabelle V-1 dargestellt.

Tabelle I-1: Überblick über relevante Parameter für die Einsetzbarkeit von sekundären Maßnahmen nach:

[KOCH, 2002, SCHULZE, EISENMANN 2001, BANK 1995, SCHULTES 1996, BAUMBACH 1993]

Parameter	Kondensation Nur als Vorabscheidung	Adsorption ⁽¹⁾	Absorption	Thermische rekuperative Nachver- brennung	Katalytische rekuperative Nachver- brennung	Thermische regenerative Nachver- brennung	Katalytische regenerative Nachver- brennung	Biofilter	Biowäscher
Beladung (L) [g C/Nm³]									
> 10	++	+	++	++	-	-	-	-	-
5 – 10	o	++	+	++	o	+	o	-	-
1 – 5	-	++ ⁴	+	+	++	++	++	o	++
< 1	-	++	o	o	o	o	+	++	++
Abgasvolumenstrom [Nm³/h]									
50.000 – 100.000	-	++++ ¹⁾	++	+	-	+	+	+	++
5.000 bis 50.000	o	+	++	++	++	++	++	++	++
bis 5000	++		+	++	++	+	++	++	+
Lösemittelrück- gewinnung	möglich	Möglich	möglich	nicht möglich	nicht möglich	nicht möglich	nicht möglich	nicht möglich	nicht möglich

++ = besonders geeignet

+ = geeignet

o = weniger geeignet

- = ungeeignet

¹ Bei mittleren bis großen Abgasvolumenströmen mit VOC-Beladung von < 1 – 5 g/Nm³ wird häufig die Adsorption als Konzentrationsstufe für TNV verwendet [EISENMANN 2001, BANK 1995].

Quellenverzeichnis

[ADEME 1997]

ADEME, MINISTERE DE L'ENVIRONNEMENT: *La Réduction des Emissions de Composés Organiques Volatils dans l'Industrie*, Februar 1997

[ALLEMAND 1990]

ALLEMAND, N.: *Control of Emissions of Volatile Organic Compounds from Printing Industries*, CITEPA; Final Report, Paris, October 1990

[ANTKOWIAK 1991]

ANTKOWIAK, R.: *Schadstoffe zum Fressen gern: VDI-Nachrichten*, (1991)

[ANGRICK 1991]

ANGRICK, M.: *Verfahrenstechnische Grundlagen und Probleme der biologischen Abgasreinigung mittels Biofilter*, Proceedings UTECH '91, Berlin, 08.02.1991

[BAUDU 1990]

BAUDU, M.; MARTIN, G.; LE CLOIREC, P.; FRITSCH, G.; GELY, P.: *La régénération de tissu de charbon actif (TCA) à l'air chaud, développement semi-industriel*, Pollution Atmosphérique, (1990) 3, S. 298 – 305

[BANK 1995]

BANK M. : *Basiswissen Umwelttechnik*, Vogelverlag 1995

[BAUMS 2001]

BAUMS, A.: *Persönliche Mitteilungen*, 01.2001

[BAUM 1988]

BAUM, F.: *Luftreinhaltung in der Praxis*, München, 1988

[BAUMBACH 1993]

BAUMBACH G.: *Luftreinhaltung*, 3. Auflage, Springer Verlag 1993

BÖRGER 1989]

BÖRGER, G.-G.: *Luftreinhaltung auf der Envitec '89*, in: Chem.-Ing.-Tech., 61 (1989) 7, S. 328 – 334

[BÖRGER 1992]

BÖRGER, G.-G.: *Geringere Emissionen aus Aktivkohle-Adsorbern durch verbesserte Dampf-Regeneration*, in: Chem.-Ing.-Tech., 64 (1992) 2, S. 200 – 201

[BREIHOFFER 1991]

BREIHOFFER, D.; MIELENZ, A, RENTZ, O.: *Maßnahmen zur Minderung der Emissionen von SO₂, NO_x und VOC bei stationären Quellen in der Bundesrepublik Deutschland*, Karlsruhe, Mai 1991

[BUCHNER 1990]

BUCHNER, R.; SCHMIDT, A.; STEFAN, K.; WINDSPERGER, A.: *Einsatz von Biofiltern, Einsatzmöglichkeiten und praktischer Betrieb*, Institut für Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und Umwelttechnik, Wien, 1990

[BRUIJNES 1996]

BRUIJNES, C.; DUESMANN, H.: *Progress in Implementing Volatile Organic Compound Control*

Measures, in: Sixth Seminar on Control Technology for Emissions from Stationary Sources, Budapest, Hungary, 14. – 17.10.1996

[CARLOWITZ 2001]

CARLOWITZ O., CLAUSTÄHLER UMWELTECHNIK-INSTITUT GMBH, CLAUSTHAL-ZELLERFELD, Mitteilungen August 2001

[CARLOWITZ 1996]

CARLOWITZ O.: *Thermische Verbrennung mit regenerativer Abgasvorwärmung*, VDI-BERICHTE 124, VDI-VERLAG 1996

[DUESO 1996]

DUESO, N.: *State of the Art on VOC Control Options and Best Available Technologies for VOC Treatment*, in: Sixth Seminar on Control Technology for Emissions from Stationary Sources, Budapest, Hungary, 14. – 17.10.1996

[EIGENBERGER 1988]

EIGENBERGER, G.: *Abluftreinigung – Schadgase und Gerüche, Jahresbericht*, ALS-Kolloquium, Universität Stuttgart, Deutschland, 1988

[EISENMANN 2001]

Eisenmann Maschinenbau KG, Böblingen: Umwelttechnik: Abluftreinigung, 2001

[EITNER 1990]

EITNER, D.: *Biofilter in der Praxis*, in: Fischer, K. et al.: Biologische Abluftreinigung, Tübingen, 1990

[FRITZ 1990]

FRITZ, W.; KERN, H.: *Reinigung von Abgasen*, Würzburg, 1990

[GRASHOF 1987]

GRASHOF, J.; NOPPEN, R.: *Emissionsminderung bei Spritzkabinen von Automobillackieranlagen*, Abschlußbericht, Stuttgart, Dezember 1987

[GOLIBRZUCH 1990]

GOLIBRZUCH, W.: *Thermische Abluftreinigungsanlagen; Produktinformation der IUW Ingenieurgesellschaft für Wärme- und Umwelttechnik mbH*, Bad Neuenahr-Ahrweiler, 1990

[HERLITZIUS 1992]

HERLITZIUS, H.: *Lösemittelabscheidung in einer Druckfarbenfabrik*, Vortragsunterlagen UTECH '92, Berlin, 18.02.1992

[HERZOG, GRABHORN 1996]

HERZOG F., GRABHORN, H.: *Abgasreinigung mit kryotechnischen Verfahren*, VDI-Berichte Nr. 1241, VDI-Verlag 1996

[HESSE 1988]

HESSE, T.; LIEBSCH, U.; LANGE, L.; SUBMANN, K.: *Großtechnische Erprobung der Lösemittelrückgewinnung an Spritzkabinen der Automobilindustrie*, Final Report BMFT-Project 145038117 at Mercedes-Benz, Sindelfingen, Deutschland, Dezember 1988

[HERZOG 1997]

HERZOG, H.; THISSEN, N.: *Biologische Abluftreinigung am Beispiel der Lackherstellung*, in: Wasser, Luft und Boden (1997) 3

[HOFMANN 1991]

HOFMANN, R.: *Sonderabfälle verwerten*, in: Umwelt, 21 (1991) 5, S. 266 – 267

[JAUNS-SEYFRIED

1995]

JAUNS-SEYFRIED, S.: *Simulation des Betriebsverhaltens von Festbettregeneratoren in thermischen und katalytischen Abgasreinigungsanlagen*, Dissertation, Technische Universität Clausthal-Zellerfeld

[KITTRELL]

KITTRELL, J. R.; QUINLAN, C. W.; ELDRIDGE, J. W.: *Direct Catalytic Oxidation of Halogenated Hydrocarbons*, in: Air Waste Management Association, 41 (1991) 8, S. 1129 – 1133

[KRILL 1996]

KRILL, H.: *VOC Control technology - An Overview*, in: Sixth Seminar on Control Technology for Emissions from Stationary Sources, Budapest, Hungary, 14. – 17.10.1996

[Koch 2002]

Umweltbundesamt, persönliche Mitteilung

[KOHLER 1990]

KOHLER, H.: *Biowäscher - Aufbau, Verfahrensvarianten, Dimensionierung*, in: Fischer K. (ed.): Biologische Abluftreinigung, Ehningen, 1990

[LESON 1991]

LESON, G.; WINER, A.M.: *Biofiltration: An Innovative Air Pollution Control Technology for VOC Emissions*, in: Journal of Air Waste Management Association, 41 (1991) 8

[LIEBE 1990]

LIEBE, H.-G.: *Biofilter, hohe Leistung bei niedrigen Kosten*, in: Chemische Industrie, (1990) 5

[MACHEJ]

MACHEJ, T. (INSTITUTE OF CATALYSIS AND SURFACE CHEMISTRY, POLISH ACADEMY OF SCIENCES): *Persönliche Mitteilung*, Juli 1997

[Mehlis 2001]

Mehlis, H.: Eisenmann Maschinenbau KG, Böblingen; persönliche Mitteilungen, August

[MERSMANN 1990]

MERSMANN, A.; BÖRGER, G. G.; SCHOLL, S.: *Abtrennung von gasförmigen Stoffen durch Adsorption*, in: Proceedings GVC-VDI-Seminar 'Stofftrennverfahren in der Umwelttechnik', Köln, Deutschland, 4. - 5.12.1990

[MCINNES 1995]

MCINNES, R. G.: *Explore New Options for Hazardous Air Pollutant Control*, in: Chemical Engineering Progress, November 1995

[PHILIPPE 1997]

Philippe, J. L.: *Lösemittelrückgewinnung aus Abluftströmen durch Absorption und Pervaporation*, Fortschrittsberichte Nr. 192, 1997

[PILHOFER 1990]

PILHOFER, T.: *Abtrennung und Rückgewinnung von organischen Stoffen durch Absorption*, in:

Proceedings GVC-VDI-Seminar 'Stofftrennverfahren in der Umwelttechnik', Köln, 4 - 5.12.1990

[RENTZ 1999]

RENTZ, O.; NUNGE, S.; LAFORSCH, M.; HOLTMANN, T.: *Technical Background Document for the Actualisation and Assessment of UN/ECE Protocols related to the Abatement of the Transboundary Transport of Volatile Organic Compounds from Stationary Sources*; Report of the Task Force on the Assessment of the Abatement of the Transboundary Transport of Volatile Organic Compounds from Stationary Sources, Karlsruhe, September 1999

[RENTZ 1993]

RENTZ, O.; HOLTMANN, T.; OERTEL, D.; RÖLL, C.: *Konzeption zur Minderung der VOC-Emissionen in Baden-Württemberg, Bericht der VOC-Kommission der Landesregierung von Baden-Württemberg an das Umweltministerium Baden-Württemberg*, Karlsruhe, Januar 1993

[RENTZ 1996]

RENTZ, O.; KIPPELEN-MOLLENKOPF, C.; WIETSCHER, M.; ZUNDEL, T.: *A Review of the Options to Reduce VOC Emissions Due to the Use of Organic Solvents - Technical and Economical Aspects*, in: Sixth Seminar on Control Technology for Emissions from Stationary Sources, Budapest, Hungary, 14.-17.10.1996

[RINNER 2001]

RINNER, M.: *Kryokondensation* Shaker Verlag 2001

[SCHIFFBAUER 1990]

SCHIFFBAUER, R.; WITTY, W.: *Abtrennung und Rückgewinnung von Stoffen durch Tieftemperaturkondensation*, in: Proceedings GVC-VDI-Seminar 'Stofftrennverfahren in der Umwelttechnik', Köln, Germany, 4. – 5.12.1990

[SCHIFFBAUER 1988]

SCHIFFBAUER, R.: *Abluftreinigung durch Lösungsmittelrückgewinnung*, in: *Chemieanlagen + Verfahren*, (1988) 9, S. 30 – 39

[SHAPIRO 1997]

SHAPIRO & ASSOCIATES: *Options for Standards and Guidelines for Reduction of VOC Emissions from Canadian Woodfinishing Operations*, Project Number K2218-6-0027, to Environment Canada, April 1997

[SCHULTES 1996]

SCHULTES M.: *Abgasreinigung: Verfahrensprinzipien, Berechnungsgrundlagen, Verfahrensvergleich*, Springer Verlag 1996

[SCHNEIDER ET.AL. 1996]

SCHNEIDER M, Margesin R., Schinner F.: *Praxis der biotechnologischen Abluftreinigung*, Springer-Verlag 1996

[Schulze 2002]

Wessel - Umwelttechnik , persönliche Mitteilung

[TREMBLEY 1998]

TREMBLEY, J.; MONROE, C.: *Cryogenic Solvent Recovery in the Pharmaceutical/Fine Chemical Industry*, in: Conference Documentation, Volatile Organic Compounds, London, 9. - 10.03.1998

[ULRICH 1990]

ULRICH, M.; MÜLLER, G.: *Abtrennung und Rückgewinnung von Stoffen aus Abluftströmen*, in: Proceedings GVC-VDI-Seminar 'Stofftrennverfahren in der Umwelttechnik', Köln, Germany, 4 – 5.12.1990

[VDI 3674]

VDI (ED.): *VDI-Richtlinie 3674, Abgasreinigung durch Adsorption: Prozessgas und Abgasreinigung Lösemittel*, Düsseldorf, Mai 1998

[VDI 2442]

VDI (ED.): *VDI-RICHTLINIE 2442: Abgasreinigung durch thermische Verbrennung*, Juni 1987

[VDI 3476]

VDI (ED.): *VDI-RICHTLINIE 3476: Katalytische Verfahren der Abgasreinigung*, Juni 1990

[VDI 3477]

VDI (ED.): *VDI-Richtlinie 3477: Biologische Abluftreinigung, Biofilter*, Düsseldorf, 1985

[VIGNERON 1996]

VIGNERON, S.: *Recent Progress in VOC Control Techniques*, in: Workshop on Harmonization of Legal Frameworks for VOC Abatement and Available Control Options, Zagreb, 13.-14.06.1996

[VOGEL 1991]

VOGEL, U.; CEDRASCHI, P.: *Verfahren zur Verminderung der Kohlenwasserstoffemissionen in der Industrie im Überblick*, Produktinformation, 1991

[ULRICH 1990]

ULRICH, M.; MÜLLER, G.: *Abtrennung und Rückgewinnung von Stoffen aus Abluftströmen*, in: Proceedings GVC-VDI-Seminar 'Stofftrennverfahren in der Umwelttechnik', Köln, Deutschland, 4. – 5.12.1990

[WINDSPERGER 1991]

WINDSPERGER, A.: *Reinigung lösungsmittelhaltiger Abluft mit Biofiltern, Teil 2: Modellrechnung zur Bestimmung des Abbauverhaltens*, in: Staub – Reinhaltung der Luft, (1991) 51