

Fotooxidation in der Abluft

Wirtschaftliche Umsetzung der VOC-Richtlinie



Frank Seitz

Industrieunternehmen, die eine Abluftreinigung zur Reduzierung von VOC bzw. Gerüchen betreiben, haben eine ganze Reihe von Anforderungen an die einzusetzende Technik. So sollte sich diese neben möglichst niedrigen Invest- und Betriebskosten durch geringen Platzbedarf und hohe Betriebsstabilität auszeichnen. Flexible Möglichkeiten zur Anpassung an die Betriebsbedingungen im Hinblick auf zukünftige produktionsintegrierte Emissionsreduzierungen oder auch umgekehrt Kapazitätserweiterungen sind weitere gewünschte Vorzüge. Die weiterentwickelte neue Fotooxidationstechnologie zeigt bereits heute Möglichkeiten, diesen vielfältigen Anforderungen zu genügen.

Herkömmliche Verfahren zur Reduktion von Schadstoffemissionen gemäß VOC-Richtlinie sowie zur Geruchselimination weisen häufig Nachteile bei gleichzeitig hohen Betriebskosten auf. Zu den klassischen Verfahren werden Adsorption, Biofilter/Biowäscher, thermische Nachverbrennung (TNV) und katalytische Oxidation gezählt. Darüber hinaus werden neben einer Reihe von Verfahrensvariationen und -kombinationen wie der regenerativ-thermischen Oxi-

Ammoniak- und TOC-Eliminierung, Papierindustrie, Japan, 5000 m³/h, 120 mg/m³

dation (RTO), Absorptionsrad und Rekupe-rator auch nichtthermische Oxidationsverfahren wie Plasma- und Fotooxidationsverfahren angeboten.

Bisherige Situation bei den Abluftreinigungsverfahren

Adsorptive Verfahren haben einen sehr hohen Betriebsmittelverbrauch durch Adsorptionsmittel bei niedrigen Schadstoff- bzw. Geruchskonzentrationen und einen hohen Stromverbrauch für die Überwindung hoher Druckverluste in den Schüttungen. Adsorptionsräder und Regeneration schaffen hier bedingte Abhilfe.

Biowäscher bzw. Biofilter wurden anfänglich als einfach und kostengünstig im Betrieb angesehen. Nach Jahren der praktischen Erfahrung mit solchen Systemen müssen die Betreiber zunehmend enttäuscht feststellen, dass diese Verfahren vielfach die geforderten Grenzwerte nicht erreichen und somit vorgeschaltete Aufbereitungsstufen für einen stabilen Betrieb nachgerüstet werden müssen. Der von vornherein große Platzbedarf erfordert oft kostenintensive bauliche Vorbereitung.

Thermische Verbrennungs- und Oxidationsverfahren dagegen arbeiten bei niedrigen Konzentrationen < 1500 mg VOC/m³ nicht autotherm. Sie verursachen hohe Betriebskosten durch Zufuhr von Fremd-gas und produzieren erhöhte CO₂-Emissionen.

Plasmaverfahren – prinzipiell auch für die Geruchselimination geeignet – müssen oft zum Schutz der eingesetzten Elektroden mit Fremdluftzumischung arbeiten, was zur Verdünnung des Abluftstroms führt.

Auch die Fotooxidationsverfahren konnten sich in den vergangenen Jahren noch nicht durchsetzen [1]. Systeme früherer Generationen ließen nur geringe Energiedichten zu, benötigten jedoch aufgrund der Energieversorgung hohe Startströme. Die Lebensdauer und die Effizienz der Strahler waren gering. Daher galt die Fotooxidation als teuer und aufwändig.

Generell muss fairerweise festgehalten werden, dass wenige unseriöse Anbieter in der Vergangenheit einzelne der verfügbaren Abluftreinigungsverfahren in Misskredit gebracht haben.

Autor: Dipl.-Ing. Frank Seitz, IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH, Heidelberg

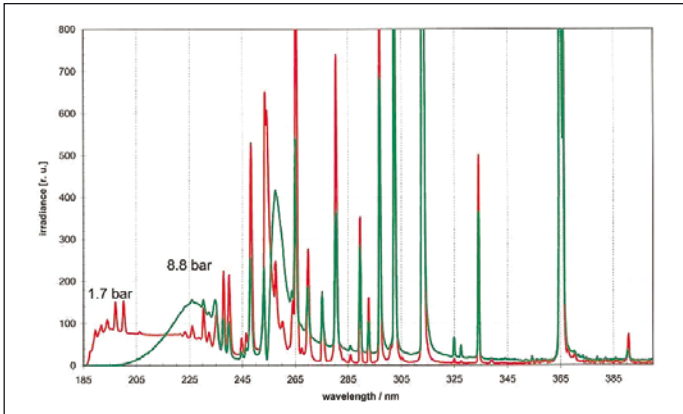


Bild 1: Beispielhafte Emissionsspektren von Mitteldruck-VUV-Strahlern



Bild 2: BTEX-, CKW- und Methan-Abbau, chemische Industrie, Deutschland, 250 m³/h, 8400 mg/m³

Grundlagen der Fotooxidation

UV-Licht besteht aus elektromagnetischen Wellen, deren Energiegehalt direkt von der Wellenlänge λ abhängig ist. Je kürzer die Wellenlänge, desto energiereicher die Strahlung. UV-Strahlung kann in UV-A, UV-B, UV-C und VUV unterschieden werden. VUV (VakuumUV, auch fernes UV) ist die Strahlung < 200 nm und damit die energiereichste Form, die für technische Abluftreinigungsprozesse zur Verfügung steht [2].

Eine typische UV-Lampe emittiert verschiedene Wellenlängen. Will man einen Schadstoff direkt durch radikalische Kettenreaktion mittels UV-Licht spalten, so muss dieser Schadstoff diese Wellenlänge auch absorbieren können [2]. D. h., das Absorptionsmaximum des Schadstoffs und das Emissionsmaximum der Lampe sollten idealerweise zusammenfallen. Dieser Reaktionsprozess wird Fotolyse genannt. Man kennt für nahezu alle Verbindungen und funktionellen Gruppen diese Maxima. Sie hängen von den beteiligten chemischen Bindungstypen ab.

Fotolyse ist jedoch nicht der einzige Effekt, der für einen Schadstoffabbau genutzt werden kann. Je höher die Intensität der VUV-Strahlung, desto besser wird Luftsauerstoff ozonolysiert. Das entstehende Ozon zerfällt zu Radikalen, die den Fotolyseprozess überproportional verstärken. Das in der Luftfeuchtigkeit enthaltene Wasser wird ebenfalls homolysiert, in OH-Radikale gespalten, welche ebenfalls an der Oxidationsreaktion mit dem Schadstoff teilnehmen:

Fotolyse: $R-R \rightarrow R \cdot + R \cdot$

Ozonolyse: $O_3 \rightarrow O_2 + O \cdot$

Homolyse: $H_2O \rightarrow OH \cdot$

Durch Integration von fotolytisch aktiven Katalysatoren im Reaktionsraum bzw. nachgeschalteten oxidativen Katalysatoren können diese Prozesse weiter verstärkt werden. Man unterscheidet abhängig vom Fülldruck zwei Haupttypen von Strahlern: Niederdruckstrahler (ND) und Mitteldruckstrahler (MD). Niederdruckstrahler weisen Fülldrücke < 1 bar auf, womit sich diskrete Emissionslinien bei 185 und 254 nm erzeugen lassen. Diese Lampen werden gewöhnlich für

die Desinfektion genutzt und sind in der ganzen Welt als Massenprodukt mit Leistungsklassen von 10 bis 400 W erhältlich.

Der Fülldruck von Mitteldruckstrahlern beträgt 1 bis 10 bar, womit quasikontinuierliche Emissionsspektren (Bild 1) und Leistungen von 1000 bis 32000 W auf engstem Raum zu realisieren sind. Durch die Möglichkeit der Anpassung der Emissionsspektren an die Absorptionsspektren der Schadstoffe hat man es somit immer mit einem speziell entwickelbaren Produkt zu tun. Die Vorteile dieser in den letzten Jahren weiterentwickelten Lampen sind hohe Energiedichten und VUV-Ausbeuten, lange Lebensdauer, polychromatische Emissionen und geringe Betriebskosten [3].

Neuentwicklungen in der Fotooxidationstechnologie

Für technische Anwendungen müssen UV-Lampen mittels Vorschaltgeräten mit der erforderlichen elektrischen Spannung, Stromstärke sowie Frequenz versorgt werden. Früher verwendete man hierzu konventionelle magnetische Vorschaltgeräte. Diese großen und schweren Geräte zeichneten sich durch hohe Energieverluste aus. Die enormen Einschaltströme konnten schon einmal ein Betriebsnetz lahm legen. Konstruktionsbedingt pulsierte die Leistung, was die Lebensdauer der Lampen verkürzte.

Mittlerweile wurden kleine, handliche elektronische Vorschaltgeräte (EVG) entwickelt, die die Leistungsschwankungen reduzieren und eine stufenlose Regelung ermöglichen. Unterschiedlichste Spannungen, Stromstärken und Frequenzen lassen sich auf diese Weise realisieren.

Für technische Anwendungen werden mehrere Lampen strömungs- wie strahlungsgeometrisch optimiert in Reaktoren untergebracht. Am Ende muss die optimale Konzeption von Lampe, Vorschaltgerät, Reaktortechnik und eventuelle Kombinationsverfahren für den jeweiligen Anwendungsfall gefunden werden.

In den letzten Jahren wurden einzelne Ablufttechnologien kontinuierlich optimiert und bieten zwischenzeitlich erhebliche

Vorteile wie z. B. die Fotooxidationstechnologie, die die IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH unter dem Namen „uviblox®“ entwickelt hat.

Neben geringem Platzbedarf sowie geringen Betriebskosten ermöglicht diese Technologie durch stufenlose Regelbarkeit eine flexible Anpassung an die Betriebsbedingungen. UV-Energie muss nur proportional zur Schadstofffracht investiert werden. Das Verfahren eliminiert zu einem großen Anteil Schadstoffe unspezifisch.

Diese Umstände bringen mit sich, dass der Betreiber einer Fotooxidationsanlage sich nicht zu Beginn seiner Investition auf ein Verfahren für niedrige oder hohe Konzentrationen, bestimmte Volumenströme oder Schadstoffklassen festlegen muss. Der Betreiber kann im Laufe der weiteren Optimierung und Reduzierung seiner Produktions- bzw. Abluftströme die Abluftmengen und -konzentrationen beliebig verändern, ohne dass der Reinigungsprozess unwirtschaftlich wird. Umgekehrt lässt sich die Technik problemlos an Kapazitätserweiterungen in der Produktion anpassen.

Bei sehr hohen Schadstoffkonzentrationen (> 10000 mg/m³) konkurriert die Fotooxidation mit autotherm arbeitenden Verbrennungsverfahren. Es lässt sich zwar prinzipiell jede oxidierbare organische und anorganische Verbindung mittels VUV-Oxidation eliminieren, bei komplexeren oder „exotischen“ VOC-Verbindungen in größeren Anteilen ist jedoch eine genauere Betrachtung des Produktionsprozesses erforderlich bzw. eine Pilotversuchsphase sinnvoll.

Die CO₂-Emissionen bleiben bei dieser Technologie minimal, da nur die eigentlichen Schadstoffe zu Wasser und Kohlendioxid mineralisiert werden. Es wird kein zusätzlicher zu entsorgender Abfall durch Adsorptions- oder Absorptionsmittel generiert. Da es hier keiner offenen Flamme bedarf, kann die Technik auch in explosionsgefährdeten Bereichen eingesetzt werden. Die Handhabung ist einfach und wartungsarm. Die Anlagen sind unempfindlich gegen Betriebsschwankungen oder längere Produktionsstillstände.

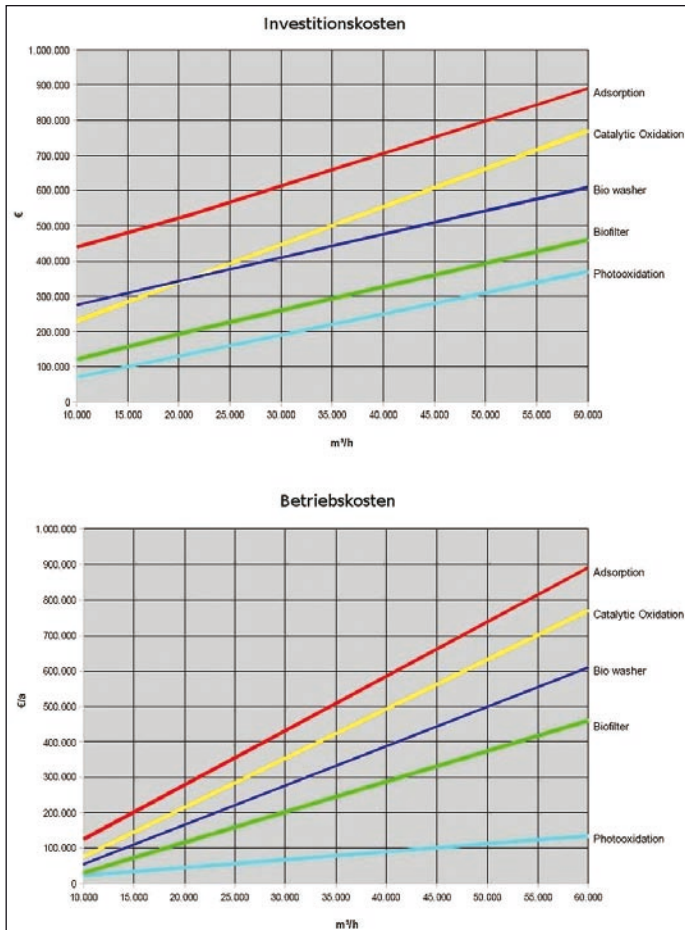


Bild 3: Investitions- und Betriebskosten, Abluftreinigungsverfahren im Vergleich

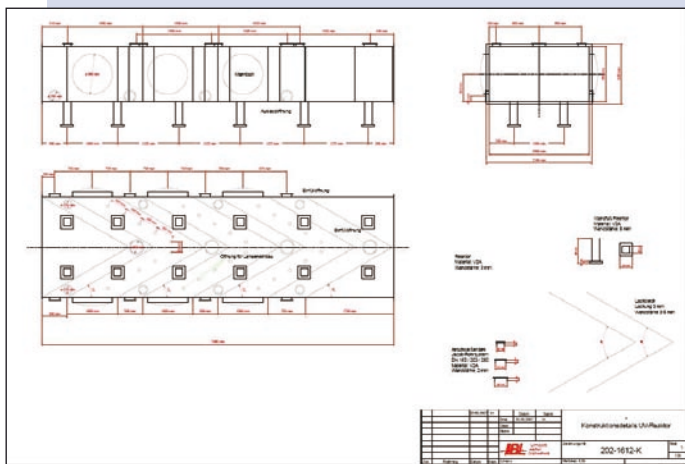


Bild 4: Reduktion von MEK, MIBK, Toluol, Gummi verarbeitende Industrie, Deutschland, 750 mg/m³, 12 000 m³/h, Konstruktionszeichnung UV-Reaktor

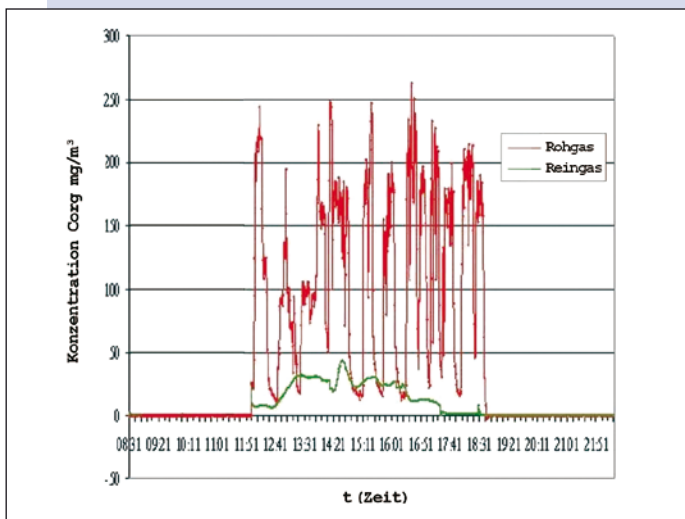


Bild 5: Reduzierung von MEK/MIBK/Toluol, Lackierkabinenabluft, Tschechien, 55 000 m³/h, 150 mg TOC/m³

Diese Eigenschaften machen die „uviblox“-Technologie zukunftsweisend für Schadstoff- und Geruchselimination in Abluftströmen aus Industrie und Altlastensanierung (**Bild 2**) [1].

Bild 3 zeigt typische Investitions- und Betriebskosten in Abhängigkeit von der Anlagengröße im Vergleich zu anderen Abluftreinigungsverfahren. Je nach Anwendungsfall ist mit Betriebskosten zwischen 0,5 und 5 €/1000 m³ zu rechnen. Bei Geruchseliminationen entstehen dagegen lediglich zwischen 0,1 und 0,2 €/1000 m³ Betriebskosten.

Verfahrenskombinationen

Geeignete Verfahrenskombinationen erschließen weitere Anwendungsmöglichkeiten. So führt die Wahl geeigneter Katalysatormaterialien mit fotokatalytischer bzw. oxydationskatalytischer Funktion zu weiteren Energieeinsparungen.

Im Fall toxischer bzw. stark schwankender Eingangskonzentrationen kann eine vorgeschaltete angepasste Fotooxidationsstufe komplexe Verbindungen soweit metabolisieren, dass diese bioverfügbar werden und ein nachgeschalteter Biofilter oder Biowäscher zum Einsatz kommen kann, wie dies bereits in der Wasserbehandlung standardisiert ist [4].

Auch der kombinierte Einsatz mit Nanopartikeln wird derzeit entwickelt [5].

Anwendungen

Zu den behandelten Stoffgruppen zählen oft BTEX-Aromate, chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW), chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Ketone (MEK, MIBK), organische Nitroverbindungen, Pestizide, anorganische Schwefelverbindungen und Ammonium. Die Mineralölindustrie, die Lack-, Farben- und Gummi verarbeitende Industrie (**Bild 4**) ebenso wie die chemische und pharmazeutische Industrie, die Automobil-, Lebensmittel-, Papier- und Zellstoffindustrie nutzen die Fotooxidationstechnologie.

Die Anwendung der weiterentwickelten und technisch ausgereiften Fotooxidationstechnologie ist in Deutschland bei weitem nicht ausgeschöpft. Im europäischen wie interkontinentalen Ausland hingegen wird diese Technik gerne angenommen und bereits vielfach genutzt. So konnte IBL außer in Deutschland bereits Anlagen in Südamerika, in Japan, in der Türkei und in Tschechien (**Bild 5**) realisieren.

In Brasilien sind Umweltgesetzgebung und deren Umsetzung inzwischen vergleichbar mit der europäischen Umweltpolitik. Besonders in Sao Paulo, der größten „deutschen“ Industriestadt im Ausland, werden zunehmend Fortschritte im Umweltschutz erzielt. Hier produzieren Weltkonzerne wie Mercedes, Hoechst, BASF SE,

Dow Chemicals, Dupont, Volkswagen, Siemens und Bayer, die hinsichtlich ihrer Abluft und Abwässer in die Pflicht genommen werden und den Umweltschutz mit modernsten Technologien sichern (Bild 6). So wurden im Land in Unternehmen der Automobil- und Elektroindustrie sowie an Produktionsstandorten der pharmazeutischen und chemischen Industrie bereits Fotooxidationsanlagen auf Basis der „uviblox“-Technologie erfolgreich realisiert [6].

Neben der VOC-Reduktion wird auch zunehmend die Geruchselimination ein Thema für die Fotooxidation (Bild 7). Für Schadstoffabbau und Desinfektion im Wasser und Abwasser zählt die Fotooxidationstechnologie schon seit vielen Jahren zu den Standardverfahren.

Ausblick

Die Zurückhaltung gegenüber notwendigen Investitionen in die Abluftreinigung seitens fast aller Industriebranchen könnte mit dem weiterentwickelten kostenoptimierten Verfahren der Fotooxidation ein Ende finden. Für Entscheidungsträger kann diese Technologie bedeutend sein bei der Abwägung, Produktionsstandorte auch unter Einhaltung der Umweltschutzaufgaben zu sichern. Erleichtert wird der Einstieg durch die Möglichkeit der Durchführung von Pilotversuchen vor Ort.

Sinnvollerweise wird nach einer ersten grundsätzlichen Beurteilung ein Pilotversuch in der Größenordnung 100 bis 1000 m³/h angeboten (Bild 8). Dieser dient zum einen der Demonstration der Technik vor Ort unter Realbedingungen, zum anderen der Bestimmung der Scale-up-Parameter im Einzelfall.

Bereits bestehende Reinigungsanlagen werden aufgrund der hohen Betriebskosten heute gerne durch Fotooxidationsanlagen ersetzt. Darüber hinaus wird wegen der breiten und flexiblen Anwendungsmöglichkeit der Fotooxidation die Technologie dann angefragt, wenn problematische Schadstoffgruppen abgereinigt werden müssen, die nur in geringen oder schwankenden

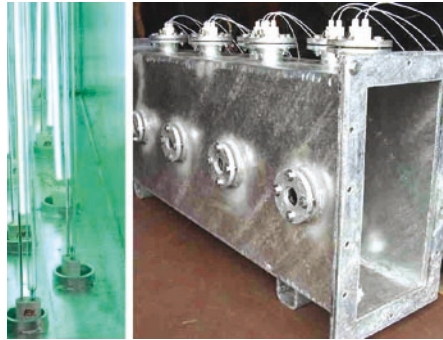


Bild 6: Reduktion von Chlorbenzolen, chemische Industrie, Brasilien, 2000 m³/h, 225 mg/m³

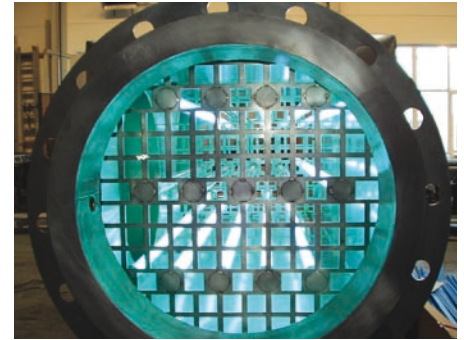


Bild 7: Geruchsentfernung Schlamm-trocknung, Kläranlage, Deutschland, 3000 m³/h, 4,5 kW



Bild 8: Pilotanlage für 100 bis 1000 m³/h Abluft

Konzentrationen anfallen, jedoch wegen ihrer Toxizität als problematisch für biologische Verfahren gelten.

Durch stetigen Austausch zwischen Forschung und Entwicklung in diesem Bereich und aufbauend auf der Expertise einzelner Unternehmen werden neue Anwendungsfelder und Effizienz der Fotooxidation weiter entwickelt. Ein Ende dieser positiven Entwicklung ist noch nicht abzusehen, vielmehr ist mit bahnbrechenden Neuerungen zu rechnen.

Literaturhinweise:

[1] Sebold, M.: „UV-Oxidation in der Gasphase“, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1. Auflage, Karlsruhe 1994.

[2] Oppenländer, T.: „Photochemical Purification of Water and Air“, 1. Auflage, November 2002.

[3] Seitz, F.: „Photooxidation – Principles, developments and applications of an advanced technology for water and gas phase treatment – uviblox“, IV International Seminar on Remediation and Redevelopment of Contaminated Sites - EKOS 2006, Sao Paulo, November 6th to 7th 2006.

[4] Weckenmann, J.: „Method and device for liquids containing cyanide“, galvanotechnik, 2000.

[5] BMBF-Fördermaßnahme „NanoNature“, DECHEMA, Frankfurt am Main, 26. August 2008.

[6] Gebhardt, D.: „Photooxidationstechnologie – Erfolgreiche deutsch-brasilianische Kooperation, wlb Wasser, Luft und Boden 52, Nr. 9/2008, S. 34.

IBL
3020340

WWW

www.vfv1.de/#3020340