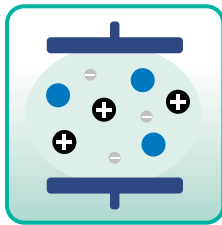


PLASMA-KATALYTISCHE ABLUF TREINIGUNG



„Plasmatechnologie“



Bild 1: Anlage zur plasma-katalytischen Abluftreinigung



Bild 2: Nichtthermisches Plasma im Gasstrom

Einführung und Zielsetzung

Die in den letzten Jahren gewachsene Erkenntnis, dass eine Reihe chemischer Substanzen in industriellen und kommunalen Abgasen auch in sehr geringen Konzentrationen ($< 100 \text{ ppmv} = 0,01 \text{ Vol-\%}$) gesundheitsgefährdend sein können, hat auch von Seiten des Gesetzgebers zu verschärften Grenzwerten geführt. Darüber hinaus wird die Belästigung durch geruchsintensive Stoffe z.T. bereits bei Konzentrationen von wenigen ppmv deutlich. Andererseits ist die Entfernung derartig geringer Beimengungen mit konventionellen Methoden wie z.B. der Verbrennung, der katalytischen Nachverbrennung (KNV), der Filtration oder biologischen Abbauprozessen u.a. nur mit erheblichem Kostenaufwand sowohl bei den Kapital- als auch den Betriebskosten verbunden.

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



VDI-Technologiezentrum

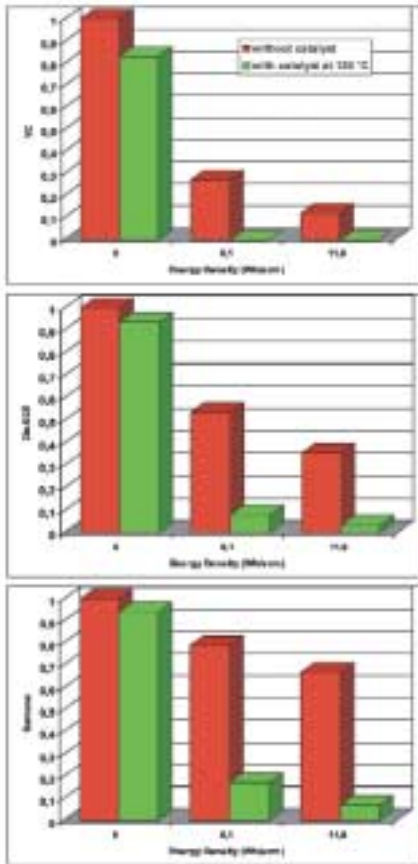


Bild 3: Plasma-katalytischer Abbau von Vinylchlorid (oben), cis-Dichlorethen (Mitte) und Benzen (unten) im Gemisch zu je 10 ppmv in 2 NI/min Luft. Katalysatorbelastung: 30.000 h⁻¹

Als kostengünstige Alternative werden in jüngster Zeit plasmatechnische Verfahren untersucht und ggf. in Kombination mit katalytischen Methoden eingesetzt (Bild 1). Besonderes Interesse fand in letzter Zeit der Einsatz nichtthermischer, kalter Plasmen (NTP), wie sie in Koronaentladungen oder dielektrisch behinderten Entladungen (stille Entladungen, Barrierenentladungen) erzeugt werden (Bild 2). Freie Elektronen erreichen in diesem Falle hohe mittlere Energien, während Ionen und Neutrale praktisch bei Zimmertemperatur verbleiben. Die hochenergetischen Elektronen stoßen mit den übrigen Gasteilchen und können diese dabei ionisieren, dissoziieren oder in angeregte Zustände versetzen. Das Ergebnis sind reaktive Radikale, die mit den mitgeführten Schadstoffmolekülen in mehr oder weniger komplexen Reaktionsketten reagieren und im günstigsten Fall zur vollständigen Oxidation der Schadstoffkomponente zu Kohlendioxid und Wasser führen.

Mit dem Verbundprojekt wurden flexible Verfahren zum (nahezu) rückstandsfreien Abbau von Kohlenwasserstoff (KW) - und Chlorkohlenwasserstoff (CKW) - Frachten geringer Konzentration in großen Abluftströmen erkundet. Dabei wurden die Unterschiede (Umsatz, energetischer Aufwand, sekundäre Emissionen/Aerosole, Skalierbarkeit, Zuverlässigkeit), d.h. die Vor- und Nachteile der mit den einzelnen Lösungskonzepten angestrebten Plasmasysteme klar herausgearbeitet und die zugrundeliegenden Ursachen aufgeklärt. Folgende Zielstellungen standen im Mittelpunkt der Arbeiten im Verbund:

- Verbesserung der Eigenschaften dielektrischer Barrieren bezüglich Effizienz des Plasmas und Langzeitstabilität, Erkundung und Erprobung von selbststabilisierenden, hochpolarisierbaren und/oder katalytisch wirksamen (Mehrschicht-) Barrieren für plasma-katalytische in-situ Verfahren,
- Untersuchung und Skalierung von Entladungen mit der inhärenten Fähigkeit zur Totaloxidation von KW in Luft unter Vermeidung von Aerosolen, quantitative Aerosolbestimmung als empfindliches Maß zur Kennzeichnung der Abbauprozesse organischer Verbindungen im Plasma, Untersuchungen zu Mechanismen zur Vermeidung von Aerosolen, Erkundung und Erprobung dafür optimierter dielektrischer und ferroelektrischer Barrieren,
- Entwicklung und Herstellung "maßgeschneiderter" Katalysatoren für die plasma-katalytische Oxidation von CKW bei niedrigen Temperaturen,
- Untersuchung der Wirk- und Reaktionsmechanismen beim Abbau von CKW durch Plasmakatalyse mittels nachgeschalteter Katalysatoren unter Einsatz isotop-markierter Verbindungen und kinetischer Untersuchungen,
- Modellierung und Skalierung übergreifender Reaktorkenngrößen.

ERGEBNISSE UND ANWENDUNGEN

Plasma-katalytische Oxidation chlorierter Kohlenwasserstoffe

Bild 3 zeigt den synergetischen Effekt der kombinierten Einwirkung von Katalysator und NTP in einem Laborversuch. Bei der Bewertung der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass ein Energieaufwand für das NTP von 10 Wh/m³ einer äquivalenten Gaserwärmung von ca. 30 K entspricht.

Für technische Anwendungen wurde ein modulares plasma-katalytisches System zur Behandlung von Abluftströmen bis 1000 Nm³/h konzipiert und in der ersten Realisierungsphase bis 100 Nm³/h realisiert (Bild 4). Die im Labor erhaltenen Ergebnisse konnten in einem realen technischen Anwendungsfall verifiziert werden:

Bei der Sanierung eines Grundwasserschadens, hervorgerufen durch eine Havarie von mit Vinylchlorid (VC) beladenen Kesselwagen im Raum Magdeburg, ist die mit ca. 4 ppmv VC belastete Stripperabluft zu reinigen. Bild 5 verdeutlicht, dass bereits die Entladung mit einer Plasmaenergie von 5-20 Wh/m³ zu einem VC-Abbau unter den durch die TA-Luft gesetzten Grenzwert führt. Die eingesetzte Energie entspricht einer äquivalenten Temperaturerhöhung von 15-60 K und liegt damit deutlich unter dem Bedarf für eine herkömmliche KNV (ca. 350-400 °C). Am Beispiel dieser sich gewöhnlich über Jahre erstreckenden Sanierungsmaßnahmen kommt das Einsparungspotential des Verfahrens besonders zur Geltung. Der kombinierte Einsatz mit einem geeigneten Katalysator ermöglicht eine weitere deutliche Verringerung der VC-Konzentration.



Bild 4: Plasmamodul mit dielektrisch behinderter Entladung in einem Gasstrom. Die elektrische Entladung ist an dem violetten Leuchten zu erkennen.

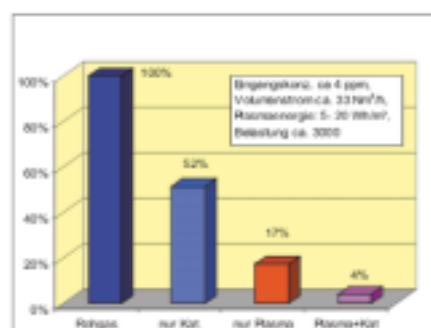


Bild 5: Abbau von Vinylchlorid (TA-Luft Grenzwert: 2 ppmv) in der Abluft einer Grundwassersanierungsanlage

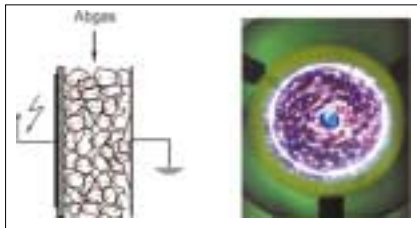


Bild 6: Schema (l.) und Entladungsbild (r.) eines stabilisierten ferroelektrischen Schüttungsreaktors

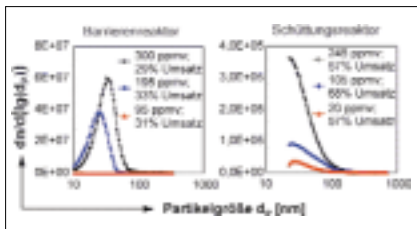


Bild 7: Anzahlverteilungsdichte von im Barrieren- und Schüttungsreaktor beim Abbau von Toluol gebildeten Aerosole



Bild 8: NTP-Anlage zum Abbau von Geruchsemissionen



Bild 9: NTP-Anlage aus Plasmastufe und nachgeschaltetem Oxidationskatalysator

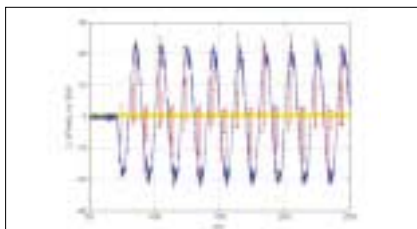


Bild 10: Chaotische Ausbildung von Entladungskanälen

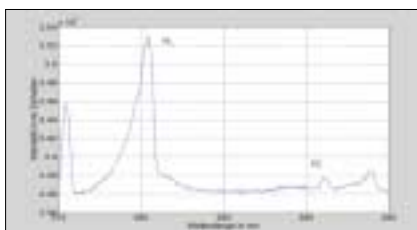


Bild 11: Verschiedene Schwingungsbanden des Stickstoffs

Untersuchungen zur Aerosolbildung und zur Vermeidung sekundärer Emissionen

Die Aerosolbildung im nichtthermischen Plasma stellt sich insbesondere vor dem Hintergrund sich verschärfender gesetzlicher Vorgaben (PM 10-Richtlinie ab 2005) als wichtige Problematik der plasmachemischen Abluftreinigung dar. Ausschlaggebend für die Aerosolbildung beim Abbau organischer Stoffe im nichtthermischen Plasma, die mit dem Auftreten von Reaktorbelägen einhergeht, ist die Entstehung hochmolekularer Cluster-Ionen des Typs $[A]_n^1$, die durch Anlagerung ultrafeiner Teilchen bzw. weiterer Ionen zu Partikeln mit einer Größe von bis zu über 100 nm wachsen können. Durchgeführte Experimente belegen, dass der Prozess der Aerosol- und Belagbildung durch das folgende Schema veranschaulicht werden kann.

Ionenbildung \Rightarrow Clusterbildung \Rightarrow Aerosole \Rightarrow Abscheidung \Rightarrow Beläge

Die in Barrierenreaktoren auftretende Aerosolbildung ist für einige Substanzen (Toluol, Styrol) z.T. sehr intensiv. Die Intensität vergrößert sich zudem mit steigender Eingangskonzentration der abzubauenen Stoffe. Untersuchungen zeigten, dass sich durch den Einsatz eines ferroelektrischen Schüttungsreaktors (Bild 6) die entstehende Menge an Aerosolen um bis zu 2 Größenordnungen vermindern, jedoch nicht verhindern lässt (Bild 7). Die Aerosolbildung stellt kein grundsätzliches Problem der plasmachemischen Abluftreinigung dar, da sie nur bei bestimmten Substanzen auftritt. So wurde festgestellt, dass beispielsweise beim Abbau von Ethyl- und Butylacetat weder Aerosole noch Beläge entstehen.

¹ I... Ion, A... neutrales Molekül

Technische Anwendung nichtthermischer Plasmaverfahren in Kombination mit Oxidationskatalysatoren

NTP-Anlagen werden bereits zunehmend in verschiedenen Industriebereichen zur Abluftreinigung eingesetzt. Im Vergleich zu heutigen Abluftreinigungsanlagen (z.B. Direkt Regenerative oder Katalytische Anlagen) stellen NTP-Anlagen insbesondere dann kostengünstigere Lösungen dar, wenn gering konzentrierte oder geruchsbeladene Abluftströme gereinigt werden müssen.

Bild 8 zeigt eine in einem Werk der Futtermittelindustrie installierte NTP-Anlage zum Abbau von Geruchsemissionen. Mit 15 kW elektrischer Leistung (Betriebskosten 1,50 €/h bei 0,10 €/kW_{el}) für die Plasmaerzeugung gelingt es, einen Abluftstrom von 70.000 m³/h so zu reinigen, dass die Emissionen gemäss behördlicher Forderung von 12.000 Geruchseinheiten (GE) in der Regel auf < 3.000 GE vermindert werden. Der Energieverbrauch einer entsprechenden katalytischen Abluftreinigungsanlage liegt bei ca. 2.800 kW und hätte damit ein Vielfaches an Betriebskosten verursacht (42 €/h bei 0,015 €/kW_{therm}).

Vielversprechende Anwendungen eröffnen sich auch durch die Kombination des NTP-Verfahrens mit bestehenden Verfahren (z.B. mit katalytischen und biologischen Abluftreinigungsverfahren). Hierbei können durch die Nutzung synergetischer Effekte verbesserte Reinigungsleistungen im Vergleich zu den einzelnen Anwendungen erreicht werden. Durch die Plasmawirkung, die z.B. eine Absenkung der Arbeitstemperatur eines nachgeschalteten Oxidationskatalysators ermöglicht, wird eine weitere Reduzierung der Betriebskosten von Abluftreinigungsanlagen erreichbar. Bild 9 zeigt eine solche NTP-Anlage aus Plasmastufe und nachgeschaltetem Oxidationskatalysator.

Experimentell gestützte Modellierung von Gasentladungen

Für die technische Anwendung von NTP ist ein Verständnis der elementaren Prozesse bei der Ausbildung der Gasentladung wichtig. Die Beschreibung der hier zur Anwendung kommenden Plasmen kann in einem hydrodynamischen Modell geschehen, welches auf ein System aus partiellen Differentialgleichungen aus der Elektro- und Hydrodynamik führt. Dieses effizient numerisch zu lösen, ist in Teilen bisher gelungen und hat in Anwendung auf Modelluntersuchungen zu Schüttungsreaktoren aus qualitativen Ergebnissen heraus zu einer detaillierten Untersuchung des Zündverhaltens einer dielektrischer Spitze gegen eine ebenfalls dielektrische Platte geführt. Bild 10 zeigt unter der einhüllenden Kurve der äußeren Spannung die (gemessenen und wahrscheinlich) chaotisch einsetzenden Zündpunkte einzelner sich in einer Spannungsphase ausbildenden Entladungskanäle als nachgewiesene Stromimpulse.

Für die Modellierung solch komplexer Systeme wie einer Gasentladung sind experimentelle Untersuchungen zum zu modellierenden System unverzichtbar. Dazu wurde u.a. eine Methode zur Ermittlung der Elektronentemperatur aus der spektral aufgelösten Strahlung unterschiedlicher elektronisch angeregter Niveaus nutzbar gemacht. Aus dem Höhenunterschied der in Bild 11 gezeigten Emissionsbanden von N₂ kann die mittlere Elektronenenergie gut geschätzt werden.

Entwicklung hocheffektiver Katalysatoren für die plasma-katalytische Abluftreinigung

Abbau von Modellverbindungen mit Hilfe von Ozon an Katalysatorplatt (0,125-0,25 mm) in Gegenwart von 1,2 Vol-% H₂O

Verbindung	Konz. in ppmv	Ozonkonz. in ppmv	Katalysator	Belastung in Ncm ³ /g _{Kat} *h	Temperatur in °C	Umsatz in % total	Umsatz in % zu CO ₂	Umsatz in % zu CO
cis-Chlorethylen	25	250	SCW C2	40.000	80	100	67	33
Methylenchlorid	50	250	SCW C2	40.000	100	90	52	37
Ethylacetat	20	200	SCW C3	80.000	100	100	95	5

Die Wirkung dem Plasma nachgeschalteter Katalysatoren beruht in erster Linie auf der Zersetzung des in der Entladung gebildeten Ozons unter gleichzeitiger Oxidation der verbleibenden Schadstoffmoleküle. Geeignete Ozonzersetzungskatalysatoren sind kommerziell zugänglich und werden auch in plasma-katalytischen Anwendungen erfolgreich eingesetzt. Andererseits muss der Katalysator gleichzeitig auch das Schadstoffmolekül aktivieren, so dass das Ozon zu dessen Oxidation genutzt werden kann und nicht lediglich zu relativ inaktivem molekularem Sauerstoff zersetzt wird. Eine weitere Forderung an den Katalysator ist, dass er in Gegenwart von für Umgebungsluft typischen Wasserdampfpartialdrücken arbeiten muss. Die Entwicklung derartiger bifunktioneller Katalysatoren führte zu signifikant besseren Abbauraten bzw. CO_x-Selektivitäten im Vergleich zu bekannten Ozonzersetzungs-katalysatoren.

Beispiele für die Leistungsfähigkeit der speziell entwickelten Tieftemperaturkatalysatoren sind in der Tabelle zusammengestellt. Ozon wird quantitativ abgebaut. Hervorzuheben ist, dass auch der Abbau von Stoffen wie Methylenchlorid, das im Plasma nicht energieeffizient zu zersetzen ist, gelingt.

Falls erforderlich, kann nach Alkaliwäsche zur Entfernung von HCl und anderen aciden Produkten CO am speziell entwickelten Katalysator mit Luftsauerstoff bei Raumtemperatur zu CO₂ oxidiert werden.

Messung der Großsignaleigenschaften von Dielektrika

Im Gegensatz zu linearen Dielektrika, deren Eigenschaften anhand einer konstanten Dielektrizitätskonstante (DK) charakterisiert werden können, ist bei nichtlinearen Dielektrika und Ferroelektrika die relative DK eine Funktion der Feldstärke im Material.

Unter diesem Gesichtspunkt wurde zur Charakterisierung dielektrischer Barrieren von Plasmareaktoren ein auf der Grundlage der Tower-Sawyer Schaltung basierender Meßplatz¹ zur Bestimmung der Großsignaleigenschaften von Dielektrika entwickelt. Die Messung der Ladung erfolgt dabei mit Hilfe eines Miller-Integrators mit umschaltbarem Integrationskondensator. Die Apparatur ermöglicht vollständig computergesteuert die Aufnahme und Auswertung von Hysteresekurven im Frequenzbereich von 10⁻³-500 Hz bei Amplitudenspannungen von 20 – 2000 V.

¹... Ansprechpartner für die Messapparatur ist Prof. A. Rost, FH-Merseburg

AUSBLICK

Die generelle Aufgabe, die Belastung der Umwelt durch industrielle und kommunale Abfallprodukte zu minimieren, stellt auch an die Behandlung der Abluftströme neue Anforderungen. Die Senkung der zulässigen Grenzwerte auf ein Niveau, bei dem konventionelle Verfahren nur unter erheblichen Kostenaufwand wirksam werden können, erfordert die Entwicklung und den Einsatz neuer Technologien.

Mit dem im Rahmen des Verbundprojektes erarbeiteten Erfahrungen bezüglich der Effektivität und der Realisierbarkeit plasma-katalytischer Verfahren zur Abluftreinigung kann von den Verbundpartnern eine Technologie angeboten werden, die insbesondere bei der Behandlung geringbelasteter Abluftströme und bei Geruchsproblemen mit hoher Energieeffizienz eingesetzt werden kann.

Dessen ungeachtet sind weitere Arbeiten erforderlich, um die Anwendungsfelder und die Grenzen der Methode genauer zu definieren und die optimalen Betriebsbedingungen für den jeweiligen Anwendungsfall zu ermitteln.

Das VDI-Technologiezentrum Physikalische Technologien ist im Auftrag und mit Unterstützung des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) als Projektträger für physikalische Technologien tätig. Das VDI-TZ betreut im Bereich „Physikalische Technologien“ die Fachthemen Schicht- und Oberflächentechnologien, Plasmatechnik, Supraleitung sowie Neue Gebiete.

Das Faltblatt „INFO PHYS TECH“ will frühzeitig über Ergebnisse von Projekten, die das BMBF im Bereich „Physikalische Technologien“ fördert, und über technische Neuentwicklungen informieren. Ziel der Faltblattreihe ist, einen Beitrag zur Verbesserung der Innovationsfähigkeit von Unternehmen durch Einsatz neuer Technologien zu leisten. Die Faltblattreihe erscheint mehrmals jährlich. Die Ausgaben können kostenlos angefordert werden.

Herausgeber des „INFO PHYS TECH“:

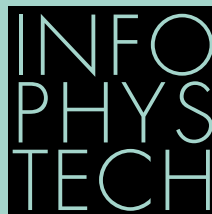
VDI-Technologiezentrum Physikalische Technologien, Postfach 10 11 39, 40002 Düsseldorf
Fax: (02 11) 62 14-4 84, E-mail: vdtz@vdi.de

Redaktion: Dr. Ralf Fellenberg, E-Mail: fellenberg_t@vdi.de

Nachdruck des Textes ist mit Quellenangabe und gegen Zusendung eines Belegexemplares zulässig.

Nachdruck der Abbildungen nur mit der Zustimmung des jeweils Berechtigten.

Der Leser sei ausdrücklich dazu angeregt, sich bei Interesse mit dem Ansprechpartner in Verbindung zu setzen.



PROJEKT-ORGANISATION

• Förderung des Projektes:

Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)
Heinemannstraße 2, D-53175 Bonn

• Verbundprojekt:

Grundlagen der nichtthermischen Plasma-chemie zur Abluftreinigung

• Verbundpartner:

Fachhochschule Merseburg, Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften und Informatik,
Herr Prof. Dr. R. Säuberlich
Geusaer Str., 06217 Merseburg
Tel. +49 (0) 3461 463705
Fax +49 (0) 3461 463707
E-Mail
ralph.saeuberlich@in.fh-merseburg.de

IUT Institut für Umwelttechnologien GmbH,
Herr Dr. R. Rudolph
Volmerstraße 9B, D-12489 Berlin-Adlershof
Tel. +49 (0) 30 6392 5515
Fax +49 (0) 30 6392 4831
E-Mail r.rudolph@iut-berlin.com

Rafflenbeul Ingenieure,
Herr R. Rafflenbeul
Voltastraße 5, 63225 Langen
Tel. +49 (0) 6103 300978
Fax +49 (0) 6103 280665
E-Mail: Rafflenbeul.ingenieure@t-online.de

SCW Process Technology Development GmbH,
Herr Dr. M. Weber
Volmerstraße 7B, Geb. 3.51
12489 Berlin-Adlershof
Tel. +49 (0) 30 6392 3223
Fax +49 (0) 30 6392 3224
E-Mail: scwgmbh@aol.com

Technische Fachhochschule Wildau,
Institut für Plasma- und Lasertechnik,
Herr Prof. Dr. S. Rolle
Friedrich-Engels-Str. 63, 15745 Wildau
Tel. +49 (0) 3375 508145/151
Fax +49 (0) 3375 508138
E-Mail: andreas@harendt.de

• Projektentwicklung:

Herr Dr. Ralf Fellenberg
VDI-Technologiezentrum Düsseldorf
Postfach 10 11 39, 40002 Düsseldorf
Telefon + 49 (0) 211 62 14-5 59
Fax + 49 (0) 211 62 14-4 84
E-Mail: fellenberg@vdi.de

• Projektkoordination:

IUT Institut für Umwelttechnologien GmbH
Herr Dr. Rolf Rudolph