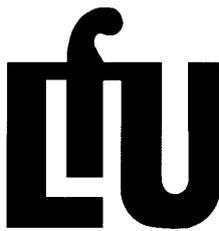
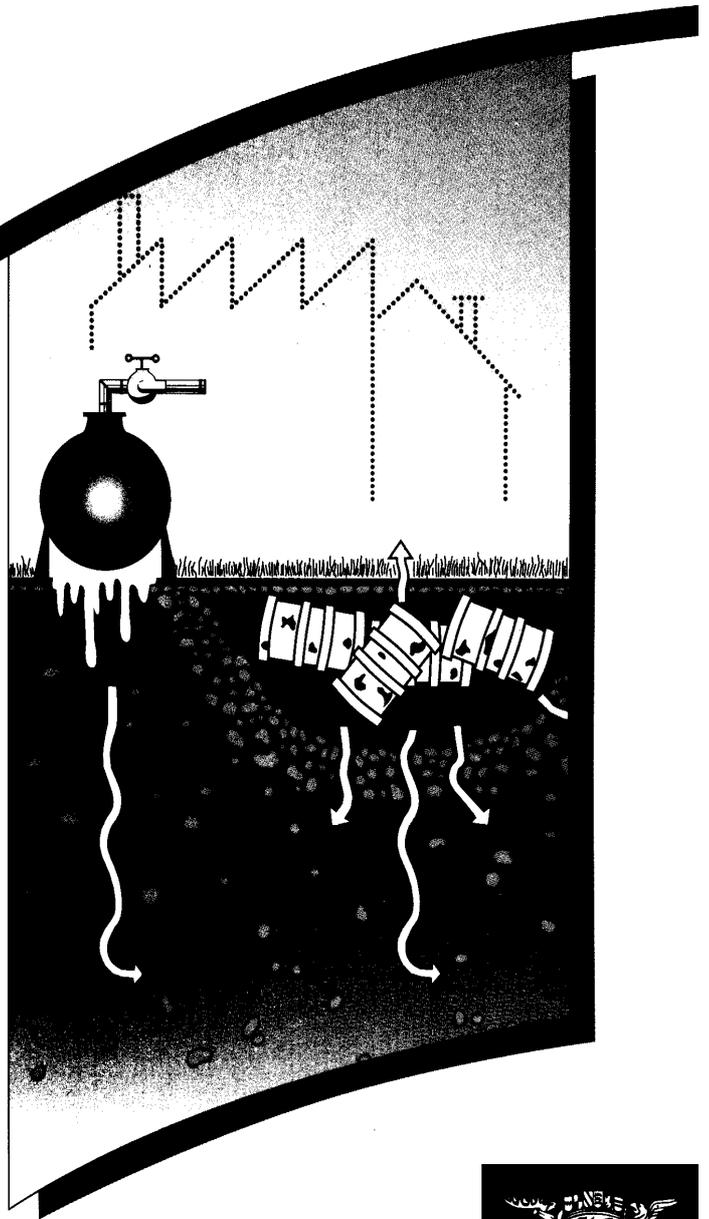


Zentraler Fachdienst Wasser - Boden - Abfall - Altlasten bei
der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

**Handbuch Altlasten
und Grundwasserschadensfälle**

Katalytische Oxidation in der Gasphase

Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung

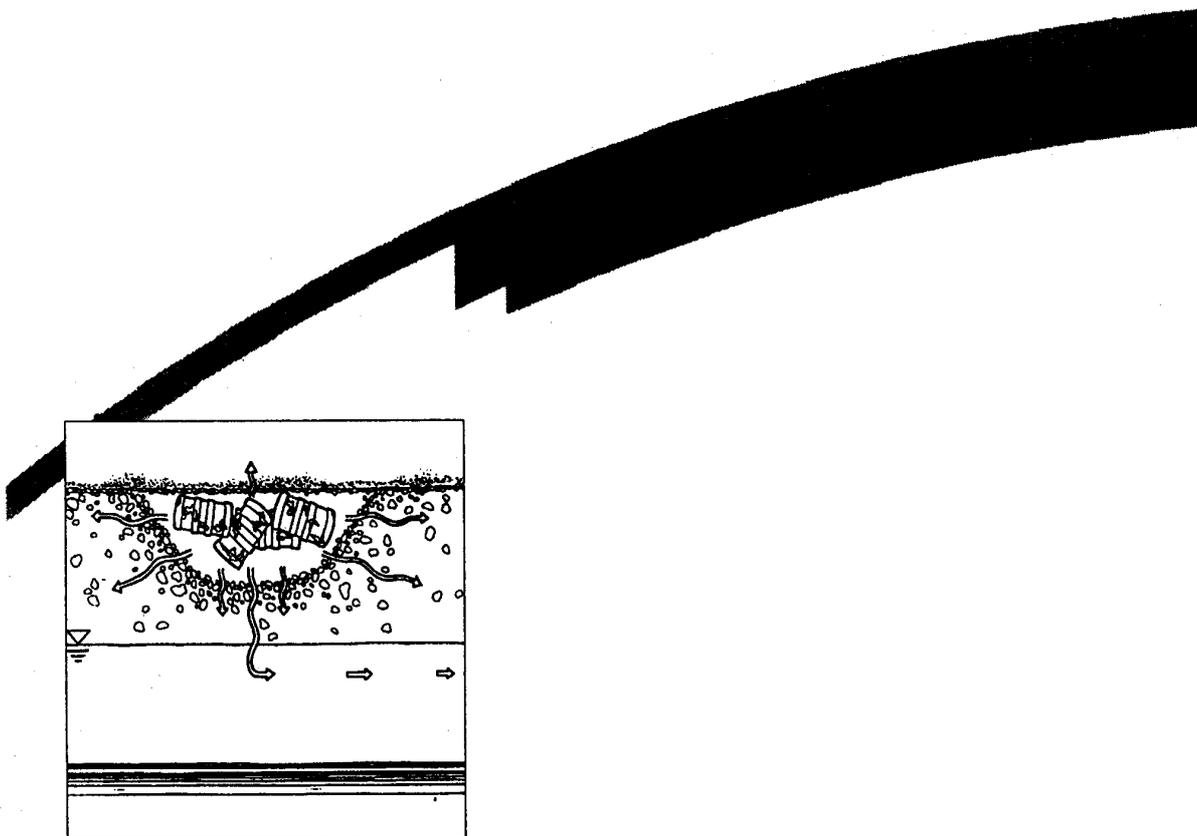


**BODEN
ABFALL
ALLASTEN**



**MINISTERIUM
FÜR UMWELT
UND VERKEHR**

Katalytische Oxidation in der Gasphase



Herausgegeben von der
Landesanstalt für Umweltschutz
Baden-Württemberg
1. Auflage

Karlsruhe 1996



Altlastenfachinformation im WWW

Impressum

Herausgeber: Landesanstalt für Umweltschutz
Baden-Württemberg
Griesbachstr. 1
76185 Karlsruhe

Redaktion: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
Abteilung Boden, Abfall, Altlasten
Referat 54 – Altlastensanierung
Dr.-Ing. Wolfgang Kohler
Dipl.-Ing. (FH) Ulrich Reichert

Verfasser: Weber-Ingenieure Pforzheim GmbH
Bauschlotter Str. 62
75177 Pforzheim

Karlsruhe, Januar 1996

Bei diesem Ausdruck handelt es sich um eine Adobe Acrobat Druckvorlage. Abweichungen im Layout vom Original sind rein technisch bedingt. Der Ausdruck sowie Veröffentlichungen sind -auch auszugsweise- nur für eigene Zwecke und unter Quellenangabe des Herausgebers gestattet.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
1.1 VORBEMERKUNG.....	1
1.2 PROBLEMSTELLUNG.....	2
2. GRUNDLAGEN DER KATALYSE	4
2.1 DIE BESCHREIBUNG DER KATALYSE.....	4
2.2 KATALYSATOREN FÜR DIE KATALYTISCHE ABGASREINIGUNG	4
2.2.1 <i>Beschreibung von Katalysatoren</i>	4
2.2.2 <i>Forderungen an den Katalysator</i>	5
2.3 DIE KATALYTISCHEN EINZELSCHRITTE	6
2.4 CHARAKTERISIERUNG VON KATALYSATOREN	7
2.5 DESAKTIVIERUNG VON KATALYSATOREN.....	9
2.6 KATALYTISCHE UMSETZUNG VON CKW, KW.....	10
2.7 KATALYTISCHE REAKTOREN, AUSLEGUNG.....	10
3. TECHNISCHE REALISIERUNG	12
3.1 VERFAHRENSFÜHRUNG.....	12
3.2 BAUFORMEN KATALYTISCHER REAKTOREN.....	13
3.3 GASWÄSCHER.....	14
3.4 BETRIEB	14
4. DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE AM MODELLSTANDORT MÜHLACKER	16
4.1 ZIELSETZUNG DER STANDORTSPEZIFISCHEN UNTERSUCHUNGEN	16
4.2 STANDORTBESCHREIBUNG.....	17
4.2.1 <i>Allgemeine Standortbeschreibung</i>	17
4.2.2 <i>Schadstoffspektrum, Konzentrationen</i>	17
4.2.3 <i>Ausgetragene Katalysatorgifte</i>	18
4.3 VERSUCHSAUFBAU	19
4.3.1 <i>Grundwasserreinigung</i>	19
4.3.2 <i>Bodenluft-/Abluftreinigung</i>	19
4.3.3 <i>Testreaktoren</i>	22
4.3.4 <i>Messtechnik</i>	23
4.4 VERSUCHSBESCHREIBUNG.....	25
5. ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNGEN	27
5.1 CHLORIERTER KOHLENWASSERSTOFFE.....	27
5.2 BTEX.....	30
5.3 WEITERE ERGEBNISSE	30
5.3.1 <i>CO-Abbau</i>	30
5.3.2 <i>Dioxinmission der Pilotanlage und der Testkatalysatoren E 100 und G 100</i>	30
5.4 VERGLEICH DES PILOTREAKTORS MIT DEM TESTREAKTOR (B 100).....	31
5.5 VERGLEICH DER TESTKATALYSATOREN	33
5.6 BETRIEBSVERHALTEN DER PILOTANLAGE.....	34
6. BEWERTUNG UND HINWEISE FÜR DEN ANWENDER	35
6.1 ALLGEMEINE BEWERTUNG	35
6.2 MÖGLICHE ANWENDUNGSBEREICHE	36
7. KOSTENVERGLEICH DER KATALYTISCHEN OXIDATION MIT DER UV-OXIDATION UND AKTIVKOHLE-ADSORPTION	37
7.1 EINSATZ DER VERFAHREN	37
7.2 KOSTENERMITTLUNG.....	38
7.3 KOSTENVERGLEICH	40

8. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....43

9. LITERATURVERZEICHNIS.....45

ABBILDUNGSVERZEICHNIS46

TABELLENVERZEICHNIS47

INDEXVERZEICHNIS.....48

- Verfahrensprinzip und Einsatzbereiche der katalytischen Oxidation zur Abreinigung kontaminierter Luft -

Erfahrungen am Modellstandort Mühlacker, Hinweise für den Anwender

1. Einleitung

1.1 Vorbemerkung

Im Zuge des **Modellstandortprogrammes** des Landes Baden-Württemberg wurden im Zeitraum zweite Jahreshälfte 1993 bis Mitte 1994 am **Modellstandort Mühlacker** umfangreiche Untersuchungen auf dem Gebiet der katalytischen Oxidation in der Gasphase durchgeführt. Für die Versuche wurde die mit CKW/BTEX/KW kontaminierte Bodenluft der ehemaligen Sondermülldeponie "Eckenweiherhof" bei Mühlacker sowie die Abluft aus der Strippanlage der Grundwasserreinigung aus der erwähnten Deponie behandelt.

Die Untersuchungen sollen zeigen, ob die heterogene Katalyse das geeignete Behandlungsverfahren für diesen Standort darstellt, insbesondere

- welche Katalysatoren für das vorliegende Schadstoffgemisch geeignet sind,
- ob schädliche Nebenprodukte entstehen,
- ob die vorgegebene Reinigungsleistung erreicht wird und
- ob die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens für eine Sanierung gegeben ist.

Die Versuche wurden an einer von der Firma Preussag Anlagenbau GmbH, Darmstadt, entwickelten und gebauten Versuchsanlage mit einem integrierten Pilotreaktor durchgeführt.

Im Versuchszeitraum wurden sowohl Mischoxid- als auch Edelmetallkatalysatoren parallel auf ihre Einsetzbarkeit zur Umsetzung der mit Chlorkohlenwasserstoffen (CKW), Kohlenwasserstoffen (KW) und aromatischen Kohlenwasserstoffen, hier in der Hauptsache BTEX, verunreinigten Bodenluft untersucht.

Ebenso sollte die spezifische Reaktion der einzelnen Katalysatoren auf die eventuell vorhandenen Katalysatorgifte (Schwermetalle) und ihre Resistenz gegen die Reaktionsprodukte Chlor (Cl_2) und Chlorwasserstoff (HCl) festgestellt werden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen die Abreinigung kontaminierter Bodenluft, die Investitions- und Betriebskosten einer Anlage zur katalytischen Oxidation, sowie die Wirksamkeiten, insbesondere im Hinblick auf das Sanierungsziel und dessen praktische Umsetz-

barkeit, sowohl für den Anwendungsfall "Mühlacker" als auch für ähnliche Altablagerungen veranschaulichen.

1.2 Problemstellung

Gegenstand der Untersuchungen war die Prüfung der katalytischen Oxidation als Abreinigungsverfahren einer mit CKW, KW und BTEX kontaminierten Bodenluft.

Die Bedeutung der katalytischen Oxidation für eine chemisch-technische Reaktionsführung wird ersichtlich, wenn man weiß, daß ca. 70 % aller technisch erzeugten chemischen Produkte in katalytischen Prozessen hergestellt werden /1/. Das Bestreben ist dahingehend, katalytische Umsetzungen auch bei der Altlastensanierung vermehrt einzusetzen.

Der Einsatz von Katalysatoren setzt sich in der Altlastensanierung zunehmend sowohl bei Bodenluftabsaugmaßnahmen als auch in der Grundwasserreinigung für eine Vielzahl von Anwendungen durch. In der Bodenluftreinigung ist ein wirtschaftlicher Einsatz des Verfahrens bei Schadensfällen mit Kohlenwasserstoffkontaminationen vor allem in der Anfangsphase der Sanierung bei hohen Schadstoffkonzentrationen gegeben /2/.

Bei CKW-/BTEX-/KW-Verunreinigungen in der ungesättigten und in der gesättigten Zone eines Bodenkörpers werden nach Absenkung des Grundwassers überwiegend Bodenluftabsaugungen zur Sanierung eingesetzt. Auch bei Grundwassersanierungen kann eine Verlagerung der Schadstoffe in die Gasphase durch Ausstrippen stattfinden.

Erweist sich die Absaugung von Bodenluft als eine wirkungsvolle Variante zur Sanierung eines mit leichtflüchtigen Stoffen verunreinigten Bodens, so stellt sich die Frage der Behandlung des kontaminierten Bodenluftstromes.

Die Erfahrungen und Ergebnisse der bisher am Modellstandort Mühlacker durchgeführten Vorversuche zur Lösung dieses Problems speziell für den Anwendungsfall "Mühlacker", aber auch für ähnliche Fälle haben gezeigt, daß die herkömmliche Behandlungsmethode, die Abreinigung über Aktivkohle, zwar bedingt geeignet ist, aber wohl nicht die optimale Lösung des Problems in bezug auf Wirtschaftlichkeit und Umweltverträglichkeit darstellt.

Nachteil dieses Verfahrens ist, daß nur ein Schadstofftransfer stattfindet, d.h. die erschöpfte Aktivkohle muß anschließend einer Entsorgung zugeführt bzw. regeneriert werden.

Ein weiterer Nachteil der Aktivkohleabreinigung ist die Filtergängigkeit einiger CKW wie z.B. von Dichlormethan und Vinylchlorid. Die beiden genannten Stoffe werden nur schlecht oder gar nicht von der A-Kohle adsorbiert. Weiter kommt es durch die Komplexität des Schadstoffgemisches zu einer Konkurrenz der Komponenten um die Adsorptionsplätze in der Aktivkohle und somit zu einer unbefriedigenden Beladung.

Die 1992/93 am Standort ebenfalls durchgeführten Versuche, die Bodenluft durch Bestrahlung mit UV-Licht (UV-Oxidation) abzureinigen, haben die Grenzen dieses Verfahrens für eine Sanierung am Standort deutlich aufgezeigt. Die Ergebnisse der Versuche sind unter dem Titel "UV-Oxidation in der Gasphase" in der Reihe "Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung", 13/94, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg aufgeführt.

Die Einsetzbarkeit der beiden o.g. Verfahren oder deren sinnvolle Kombination ist im Einzelfall zu prüfen und unter wirtschaftlichen und umweltverträglichen Gesichtspunkten abzuwägen.

Für die anstehende Sanierung der Deponie "Eckenweiherhof" in Mühlacker ist ein Verfahren zu ermitteln, welches die kostengünstigste sowie die leistungsfähigste Methode zur Abreinigung in sich vereint.

Bei der katalytischen Oxidation der Schadstoffe in der Gasphase werden diese im Idealfall vollständig zu HCl, CO₂ sowie H₂O oxidiert. CO₂ stellt eine verhältnismäßig geringe aber nicht zu vernachlässigende Belastung für die Umwelt dar, welche aber in Anbetracht der Umweltgefährdung, die von den behandelten Schadstoffen ausgeht, in Kauf genommen werden sollte. Das HCl wird durch Einleiten der Prozeßabluft in einen Natronlaugen-Gaswäscher zu Natriumchlorid (NaCl) neutralisiert.

Durch diese Verfahrensführung würden die Schadstoffe vor Ort zu relativ umweltverträglichen Endprodukten umgesetzt.

2. Grundlagen der Katalyse

2.1 Die Beschreibung der Katalyse

In diesem Kapitel werden die Vorgänge und Mechanismen der katalytischen Gasförmig-/Fest-Reaktionen betrachtet. Charakteristisch für diese Form der Katalyse ist die Beteiligung einer festen Phase - dem Katalysator - an dem Reaktionsgeschehen der gasförmigen Ausgangsstoffe und Produkte.

Unter einem Katalysator versteht man einen, die chemische Reaktion beschleunigenden Stoff, der nach Ablauf der Reaktion - idealerweise - wieder unverändert vorliegt /1/.

Für chemische Reaktionen besteht in vielen Fällen die Möglichkeit zur Ausbildung eines Hoch- und Tieftemperaturmechanismus. Diese beiden Mechanismen zeichnen sich durch unterschiedliche Aktivierungsenergien aus.

Mit Hilfe geeigneter Katalysatoren ist es möglich, diese Aktivierungsenergie und damit die Zündtemperatur erheblich abzusenken. Ein weiterer positiver Effekt der Katalyse ist die Beeinflussung, in vielen Fällen die Steigerung, der Reaktionsgeschwindigkeit.

2.2 Katalysatoren für die katalytische Abgasreinigung

2.2.1 Beschreibung von Katalysatoren

Die am häufigsten bei Gasreinigungsprozessen verwendeten Katalysatoren sind Metalle oder Metallverbindungen wie Oxide.

Die Metalle, meist Edelmetalle, werden, um die katalytische Wirkung optimal zu nutzen, in fein verteilter Form auf einen sonst meist inaktiven Träger mit großer Oberfläche aufgebracht. Als Trägermaterialien wird Aluminiumoxid, Kieselsäure, Kaolin oder Aktivkohle eingesetzt. Diese Träger besitzen neben einer äußeren Oberfläche eine große innere Oberfläche. Diese großen katalytisch aktiven Oberflächen ermöglichen hohe Raumgeschwindigkeiten, d.h. eine hohe Durchsatzmenge pro eingesetztem Katalysatorvolumen.

Die Aktivität sowie andere für die Katalyse bedeutsame Eigenschaften des Kontaktes werden durch das Trägermaterial und seine Struktur mitbestimmt. Wesentliche Größen des Trägermaterials sind z.B. die Porosität, die innere Oberfläche und die Porendurchmesser- und -verteilung. Die Aktivität und Stabilität von Katalysatoren kann durch Zugabe von Spuren weiterer Verbindungen, sogenannter Promotoren, verbessert werden /3/.

Technisch werden die Katalysatoren als kleine Formkörper wie Kugeln, Ringe oder Stäbe, ferner als sogenannte Monolithe oder Wabenrohre oder als feine Netze ausgeführt.

Abbildung 1 zeigt verschiedene Ausführungen von Katalysatoren.



Abb. 1: Verschiedene Ausführungen von Katalysatoren: links Wabenform, rechts Schüttgutform

2.2.2 Forderungen an den Katalysator

Um einen Katalysator wirtschaftlich und technisch einsetzen zu können, sollte er folgende Forderungen erfüllen:

- hohe Aktivität (d.h. hoher Umsatz) für die gewünschte Reaktion bei möglichst niedriger Arbeitstemperatur,
- hohe Selektivität, d.h. der Katalysator soll nur die gewünschte Reaktion beschleunigen,
- Unempfindlichkeit gegenüber hohen Temperaturen (thermische Stabilität),
- Beständigkeit gegenüber mechanischen Einflüssen wie Stöße, Staubabrieb (mechanische Stabilität),
- chemische Beständigkeit,
- geringer Druckverlust,
- hohe Standzeit, geringer Preis,
- kostengünstige Wiederaufbereitung.

2.3 Die katalytischen Einzelschritte

Voraussetzung für den Ablauf des katalytischen Prozesses ist der Transport der Ausgangsstoffe zum Katalysator und der Produkte weg vom Katalysator.

Abbildung 2 zeigt zum besseren Verständnis der dabei ablaufenden physikalischen und chemischen Vorgänge die Einzelschritte, welche die heterogene Katalyse erst ermöglichen.

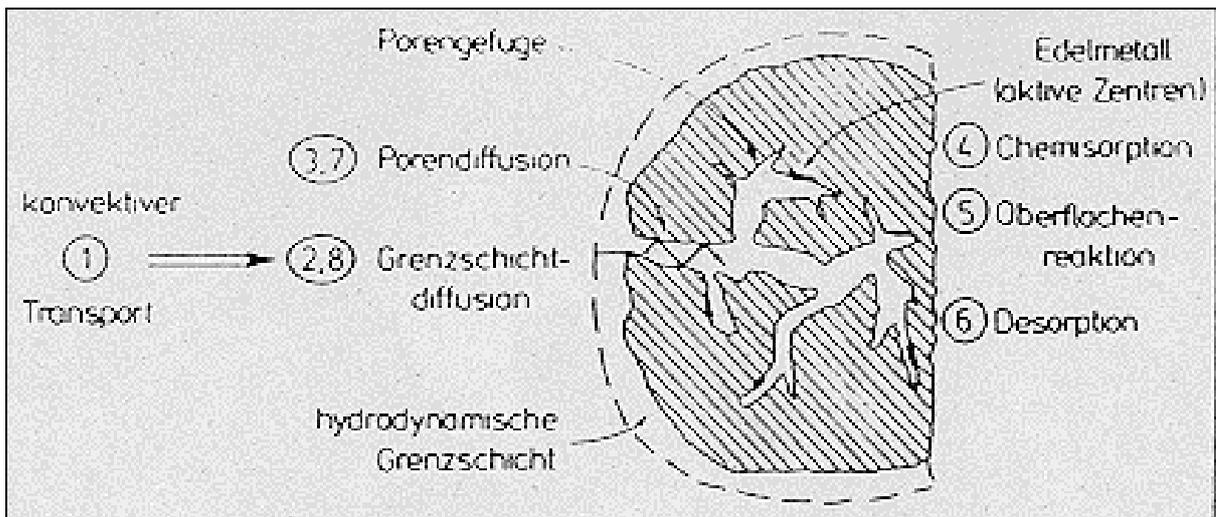


Abb. 2: Skizze zur Erläuterung der physikalischen und chemischen Vorgänge bei der heterogenen Katalyse /1/

1. Konvektiver Transport der Ausgangsstoffe (Edukte) im Gasraum

Die Edukte befinden sich zunächst im freien Gasraum. Sie werden z.B. durch einen Verdichter an dem Katalysatorkorn vorbeigeführt.

2. Diffusion der Ausgangsstoffe durch die Grenzschicht

Um das Katalysatorkorn bildet sich eine weitgehend ruhende hydrodynamische Grenzschicht aus. Die Eduktmoleküle müssen durch diese Grenzschicht diffundieren, um die aktiven Edelmetallbereiche im Katalysatorkorn zu erreichen.

3. Porendiffusion der Ausgangsstoffe

Um die in geringer Konzentration auch im Inneren des Trägers aufgebrachte katalytisch aktive Komponente zu erreichen, müssen die Eduktmoleküle durch das Porengefüge des Katalysatorkorns diffundieren.

4. Physisorption und/oder Chemisorption der Ausgangsstoffe

Wenn die Eduktmoleküle das Edelmetallzentrum im Gefüge des Katalysatorkorns erreicht haben, hängt die Ausbildung der Bindungsstärke (Physisorption oder Chemisorption) von der Affinität der Eduktmoleküle zum Edelmetall ab.

5. Oberflächenreaktion

Die Eduktmoleküle sind am Edelmetallzentrum und können reagieren.

6. Desorption der Produkte

Die Produktmoleküle lösen sich (desorbieren) von der aktiven Oberfläche. Dieser Vorgang wird durch die bei der exothermen Reaktion freiwerdenden Wärme gefördert.

7. + 8. Poren- und Grenzschichtdiffusion

Analog den Edukten gehen die Produktmoleküle allerdings den umgekehrten Weg in den Gasraum.

9. Konvektiver Transport der Produkte im Gasraum

Die Produktmoleküle werden konvektiv, d.h. durch Strömung über den Gasraum aus dem Reaktor geleitet.

2.4 Charakterisierung von Katalysatoren

Wie im Kapitel 2.2.1 bereits dargelegt, werden die charakteristischen Eigenschaften eines Katalysators durch das Trägermaterial und dessen Struktur sowie durch die Promotoren bestimmt.

Zur **Charakterisierung** der Hohlraumstruktur eines Katalysatorträgers sind die folgenden Parameter von Bedeutung /1/:

- spezifische Oberfläche s , Einheit: $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$
- spezifisches Porenvolumen v_{KP} , Einheit: $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$
- mittlerer Porendurchmesser d_{KP} , Einheit: m oder nm
- Porenradienverteilung $dv_{\text{KP}}/dr_{\text{KP}}$
- mit: $\text{Index}_{\text{KP}} = \text{Katalysatorpore}$

Ein wichtiger Parameter für die heterogene Katalyse ist der mittlere Porendurchmesser. Hier unterscheidet man zwischen Mikroporen, Mesoporen und Makroporen.

Tabelle 1 zeigt die Unterscheidung poröser Materialien nach dem Porendurchmesser und Erfahrungswerte für das entsprechende spezifische Porenvolumen und der spezifischen Oberfläche.

Tab. 1: Porendurchmesser poröser Materialien mit Erfahrungswerten für das spezifische Porenvolumen und der spezifischen Oberfläche /1/

Porenart	Porendurchmesser [nm]	Spez. Porenvolumen [m ³ kg ⁻¹]	Spez. Oberfläche [m ² kg ⁻¹]
Submikroporen	$d_{kp} < 0,4$	$v_{kp} > 10^{-3}$	$s > 5 \cdot 10^5$
Mikroporen	$0,4 < d_{kp} < 2$	$10^{-4} < v_{kp} < 10^{-3}$	$2 \cdot 10^5 < s < 5 \cdot 10^5$
Mesoporen	$2 < d_{kp} < 50$	$10^{-5} < v_{kp} < 10^{-4}$	$1 \cdot 10^4 < s < 2 \cdot 10^5$
Makroporen	$d_{kp} > 50$	$10^{-6} < v_{kp} < 10^{-5}$	$s < 10^4$

In Tabelle 2 sind die wesentlichen Kenndaten von Katalysatoren zusammengefaßt. Die Zünd- und Betriebstemperaturen werden durch die Art der Schadstoffe und die gewünschte Abbaurrate bestimmt. Gekoppelt mit der Angabe der inneren Trägeroberfläche muß die Porendurchmesserverteilung angegeben werden, da zu enge Poren an der Reaktion nicht mehr teilnehmen können. Als weitere, bedeutsame Größe ist die Belegung mit Edelmetall und die aktive Metalloberfläche zu nennen. Mit zunehmender Belegung steigt die Aktivität des Katalysators, allerdings ist eine höhere Belegung bei Edelmetallkatalysatoren aus Kostengründen nur möglich, wenn eine Regenerierung der Katalysatoren stattfindet /4/.

Tab. 2: Typische Betriebsbedingungen und Kenndaten von Abgaskatalysatoren (Edelmetallträgerkatalysatoren) /4/

Ansring- oder Zündtemperatur	150 - 300 °C
Optimale Betriebstemperatur	300 - 700 °C
Maximale Betriebstemperatur	ca. 1.000 °C
Raumgeschwindigkeit	500 - 100.000 l/h
Typische Raumgeschwindigkeit	10.000 l/h
Spezifische Trägeroberfläche	1 - 400 m ² /g
Aktive Metalloberfläche	0,1 - 30 m ² /g
Partikeldurchmesser der aktiven Phase bei Trägerkatalysatoren	1 - 20 nm
Schüttdichte	0,5 - 1,5 g/cm ³
Gesamtporenvolumen	0,1 - 1 ml/g
Porendurchmesser	0,2 - 15.000 nm

2.5 Desaktivierung von Katalysatoren

Als **Desaktivierung** bezeichnet man die Aktivitätsabnahme eines Katalysators mit der Betriebszeit. Ursachen hierfür sind überwiegend Alterung, Verkokung, Staubablagerung und/oder Vergiftung.

Man kann zwischen einer reversiblen und einer irreversiblen Vergiftung unterscheiden. Die Reversible, wie z.B. Staubablagerung, kann durch einfache Maßnahmen wie Waschen mit Wasser oder durch Aufheizen rückgängig gemacht werden. Die irreversible Vergiftung kann durch die momentan bekannten einfachen Regenerierungsmaßnahmen nicht entfernt werden.

Faktoren, die die Standzeit von Katalysatoren begrenzen können, sind:

Chemische Einflüsse

Die sogenannte Katalysatorvergiftung tritt auf, wenn das Rohgas Stoffe enthält, die mit dem Trägermaterial oder der Aktivkomponente reagieren (PH_3 , AsH_3 , H_2S , CO , COS , SO_2 , Thiophen, Halogene oder Hg).

Diese Stoffe werden als Katalysatorgifte bezeichnet und führen schon in geringen Konzentrationen zu irreversiblen Veränderungen der Katalysatoroberfläche.

Die unerwünschten Reaktionen der Katalysatorgifte können zu

- einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung,
- einer Verminderung der zugänglichen Oberfläche,
- einem Verlust an Aktivkomponenten,
- einer Abdeckung aktiver Zentren

führen. Abhängig von den Wechselwirkungen der Katalysatorgifte mit den aktiven Zentren unterscheidet man zwischen nichtselektiver und selektiver Vergiftung. Die nichtselektive Vergiftung der Katalysatoren unter oxidativen Bedingungen durch As- und P-Verbindungen beruht auf zwei Mechanismen:

1. Abdeckung der Edelmetall- und Trägeroberflächen durch z.B. P_4O_{10} bzw. Phosphorsäureschichten. Wenn dieser Anteil durch Waschvorgänge mit Wasser oder Aufheizen rückgängig gemacht werden kann, wird er als reversibler Anteil der Vergiftung bezeichnet.
2. Herrschen hohe Temperaturen vor, so reagiert Phosphor mit dem Trägermaterial (z.B. Al_2O_3) zu Phosphaten und Mischoxiden. Dies führt zu Verstopfung der Poren und zum Einschluß der Edelmetallkristalliten. Dieser Vorgang ist irreversibel und läßt sich durch bekannte Regeneriermethoden nicht aufheben /3/.

Thermische Einflüsse

Mit steigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit und Häufigkeit von Gefügeveränderungen stark zu. Diese Gefügeveränderungen führen zur Verminderung des Dispersionsgrades

von feinverteilten Aktivkomponenten. Für technische Katalysatoren werden deshalb Obergrenzen für die Temperaturbelastbarkeit angegeben.

Mechanische Einflüsse

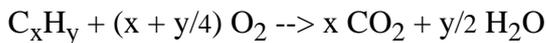
Katalysatorschäden, die durch mechanische Einflüsse entstehen, sind z.B.:

- Abrieb (Schwingung der Anlage, Druckstöße, Feststoffpartikel),
- Bruch (thermische Spannungen, mechanische Spannungen) /5/.

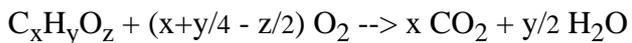
2.6 Katalytische Umsetzung von CKW, KW

Die Schadstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffe, werden gemäß den unten angegebenen Gleichungen in die Endprodukte H_2O , CO_2 und HCl umgesetzt.

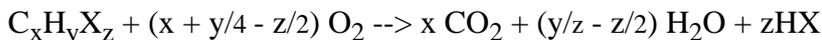
Kohlenwasserstoffe:



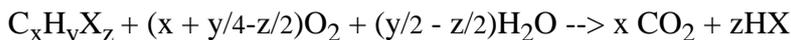
Sauerstoff-Verbindungen:



Halogen- und wasserstoffhaltige Verbindungen mit $y > z$:



Halogen- und wasserstoffarme Verbindungen mit $y < z$:



Auf die genauen Reaktionsmechanismen wird nicht weiter eingegangen.

2.7 Katalytische Reaktoren, Auslegung

Wesentlicher Bestandteil einer Anlage zur katalytischen Oxidation ist der katalytische Reaktor. In der Regel handelt es sich dabei um einen Schüttgutreaktor, wenn die Katalysatormasse als Schüttgut vorliegt oder um einen Festbettreaktor, wenn diese als Wabenblöcke vorliegt.

Der Reaktor sollte geometrisch so beschaffen sein, daß sich das durch direkte oder indirekte Beheizung auf die optimale Temperatur gebrachte Reaktionsgemisch in einem Verteilerraum auf den gesamten Querschnitt des Kontaktbettes gleichmäßig verteilen kann. Dies erfordert einen gewissen Druckverlust. Für das Verhältnis von Schütthöhe zu Durchmesser gibt es keine allgemeingültige Festlegung. Große Durchmesser bedeuten geringen Druckverlust und somit geringe Betriebskosten, bedingen jedoch höhere Anlagekosten.

Die Auslegung eines katalytischen Reaktors sollte sich nach den spezifischen Gegebenheiten der Problemstellung orientieren.

Für einen Schüttgutreaktor kann man nach *Wicke* /6/ den Umsatz einer Reaktion 1. Ordnung aus folgender Gleichung berechnen:

$$U = 1 - \exp(-L/x), \text{ mit } L = \text{Reaktorlänge}$$

x ist die Länge einer Reaktionseinheit. Sie ist abhängig von der Lineargeschwindigkeit, einer Geschwindigkeitskonstanten, dem Nutzungsgrad und dem Lückenanteil in der Schüttung. Da x zudem temperaturabhängig ist, ist auch der Umsatz U temperaturabhängig. Umsatztemperaturkurven werden in der Praxis zumeist experimentell ermittelt, Parameter ist die so definierte Raumgeschwindigkeit.

$$RG = Q / V_R = Q / (F * H) \text{ in } [1/h]$$

mit Q = Volumenstrom

V_R = Katalysatorvolumen

F = Reaktorquerschnitt

H = Reaktorhöhe

Mittels dieser Gleichung und der experimentell ermittelten Umsatz-Temperaturkurven können die Reaktorgröße V_R und Reaktortemperatur berechnet werden, sofern der gewünschte Volumenstrom des Gasstromes sowie der Umsatz der Schadstoffkomponenten gegeben sind.

Die Wahl der Raumgeschwindigkeit bzw. Reaktionstemperatur hat unter Berücksichtigung der anfallenden Betriebskosten (Heizöl, Katalysator, Gebläsebetrieb etc.), der Investitionskosten und sonstiger Kosten zu erfolgen.

Tabelle 3 zeigt die Kenngrößen zur Berechnung von katalytischen Nachverbrennungsanlagen.

Tab. 3: Kenngrößen zur Berechnung von katalytischen Nachverbrennungsanlagen

Durch Aufgabenstellung vorgegebene Kenngrößen	Berechenbare bzw. empirisch zu ermittelnde Kenngrößen
Volumenstrom des Abgasgemisches	Apparatevolumen
Schadstoffmenge im Abgas	Katalysatorvolumen
Schadstoffkonzentration im Abgas	Katalysatormenge
Geforderte Reingaskonzentration (nach TA-Luft)	Katalysatorbelastung
Art der organischen Schadstoffe	(Raumgeschwindigkeit)
Abgastemperatur des Prozesses	Druckverlust
	Anspringtemperatur des Katalysators
	Arbeitstemperatur

3. Technische Realisierung

3.1 Verfahrensführung

Je nach Zusammensetzung des zu reinigenden Abgasstromes sind die Anlagen zur katalytischen Oxidation unterschiedlich aufgebaut. Im einfachsten Fall allerdings bestehen sie aus den Anlagenkomponenten katalytischer Reaktor, Brenner zur Prozeßgasaufheizung, Gebläse zur Förderung des Prozeßgasstromes, Wärmeaustauscher zur Energieeinsparung und den notwendigen Meß- und Regeleinrichtungen. Falls der Prozeßgasstrom beispielsweise höhere Konzentrationen an Staub mit sich führt, der die Oberfläche des Katalysators zusetzt und so seine Aktivität verringert, sind geeignete Filter vorzuschalten.

Bei Entstehung von nicht umweltverträglichen Oxidationsprodukten wie z.B. Cl_2 oder HCl ist eine Gaswäsche nachzuschalten (Abbildung 3).

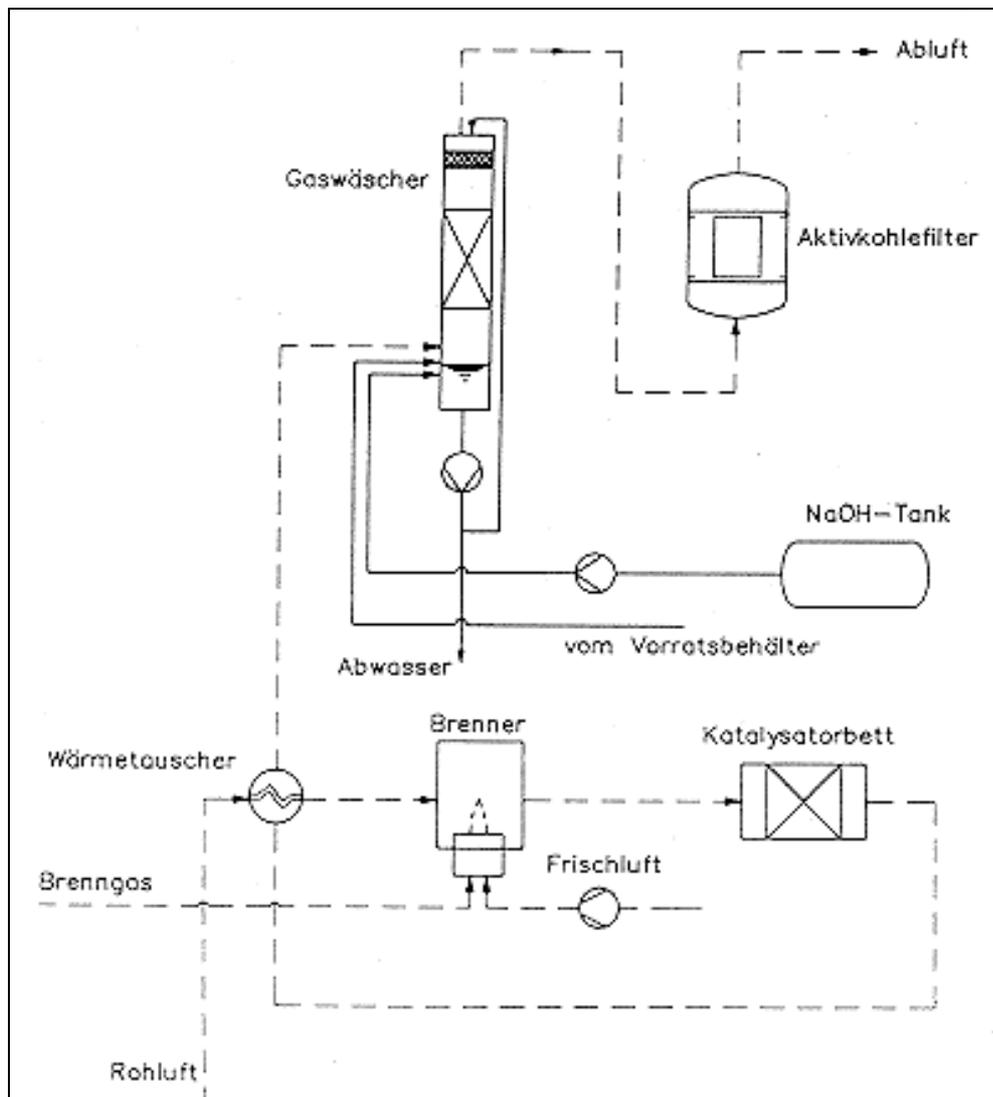


Abb. 3: Aufbau einer Anlage zur katalytischen Nachverbrennung mit anschließender Gaswäsche

Die Energiezuführung erfolgt in der Regel, wie beschrieben, über die Verbrennung eines Zusatzbrennstoffes, meist Propan. Alternativ ist jedoch auch eine Aufheizung des Prozeßgasstromes mittels elektrischer Energie denkbar. Dies scheidet jedoch meist an den hohen Durchsatzraten der Anlagen und den notwendigen Kontaktzeiten. Außerdem ist die Nutzung von Wärme aus elektrischer Energie wenig umweltfreundlich.

3.2 Bauformen katalytischer Reaktoren

Je nach Form der Katalysatormasse, Schüttgut- oder Wabenform, unterscheidet sich die mögliche Bauform des katalytischen Reaktors. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit und der thermodynamischen Effizienz werden bei größeren Anlagen, wie sie bei Sanierungen zum Einsatz kommen, Brenner, Wärmetauscher und Katalysatorbett in einer Einheit zusammengefaßt.

Abbildung 4 zeigt zwei mögliche **Bauformen**. Die obere Konstruktion eignet sich vorwiegend für Schüttgutkatalysatoren, während die Untere für Katalysatoren in Wabenform zum Einsatz kommt.

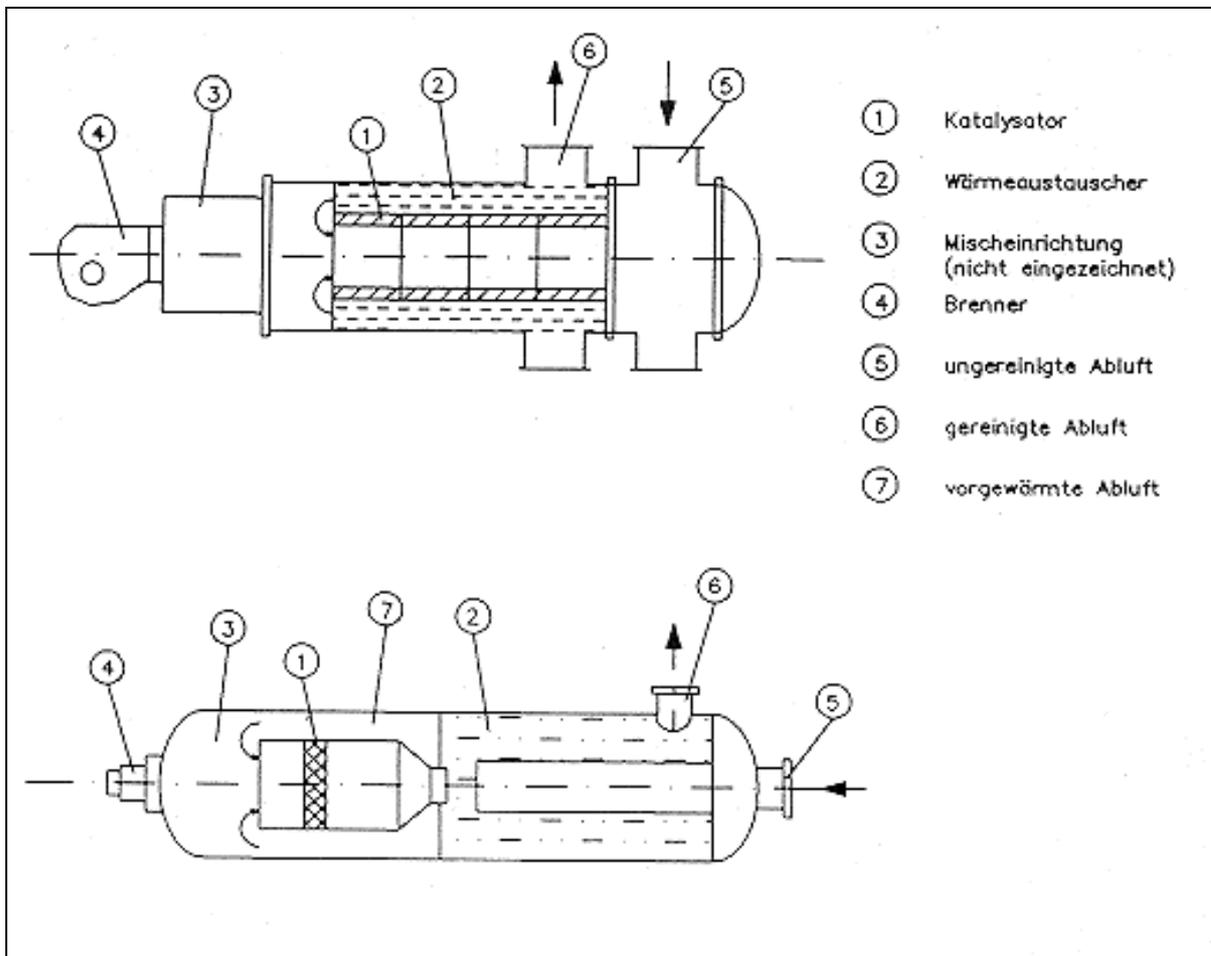


Abb. 4: Mögliche Bauformen katalytischer Reaktoren /7/

3.3 Gaswäscher

Der dem Reaktor nachgeschaltete **Gaswäscher** (Waschturm) hat die Aufgabe, das bei der Oxidation gebildete HCl zu neutralisieren. Hierzu wird das mit Natronlauge (NaOH) auf pH 9 alkalisierte Waschwasser im Kreislauf gepumpt und die Abluft des katalytischen Reaktors im Gegenstrom hindurch geleitet. Dabei wird der Chlorwasserstoff mit der Natronlauge in einer Neutralisations-Reaktion zu Kochsalz (NaCl) und Wasser (H₂O) umgesetzt. Das Waschwasser muß in bestimmten Zeitabständen, spätestens wenn die Löslichkeit von NaCl überschritten ist, getauscht werden.

3.4 Betrieb

Beim **Betrieb** einer Anlage zur katalytischen Oxidation in der Gasphase sind vor allem sicherheitstechnische Aspekte zu beachten.

Die Anlage ist gasdicht auszuführen, da es sich sowohl bei der Rohluft als auch bei der Reinluft um ein gesundheitsgefährdendes Gasgemisch handelt.

Bei der Wahl der Werkstoffe ist darauf zu achten, daß die hohen Temperaturen vor allem bei Kunststoff zu vorzeitiger Alterung und damit zu Porosität und Rißbildung führen.

Der Reaktor und die nachfolgenden Anlagenteile sowie das Leitungssystem müssen unbedingt säurebeständig ausgeführt werden. Das bei der Umsetzung gebildete HCl ist hochkorrosiv. Im Versuchsbetrieb wurde festgestellt, daß sowohl die verwendeten Kunststoffschläuche zur Probenahme als auch die aus Edelstahl gefertigten Leitungen und Filterbehälter starker Korrosion ausgesetzt waren.

Die Anlage ist durch geeignete Meß-, Steuer- und Regeleinrichtungen so abzusichern und zu kontrollieren, daß bei Störungen einzelner Anlagenkomponenten die Anlage außer Betrieb geht oder mit Frischluft gespült wird.

Um eine Durchströmung des Reaktors mit nicht abgereinigter Prozeßluft auszuschließen, hat eine Überwachung des Brenners bzw. der Flamme sowie der Temperaturen vor und nach dem Katalysatorbett stattzufinden.

Durch eine durch die pH-Kontrolle gesteuerte Dosierpumpe ist der pH-Wert der Waschlösung auf pH 9 zu halten. Sämtliche Volumenströme der Anlage, sowohl wasser- als auch luftseitig, sind durch entsprechende Meßvorrichtungen aufzunehmen und zu registrieren.

Um die Reinigungsleistung der Anlage beurteilen zu können und die Qualität der Abluft zu überwachen, ist es unbedingt notwendig, sowohl die Rohluft als auch die Reinluft on-line sowie durch stichprobenartige Probenahme in vorzugebenden Intervallen zu kontrollieren.

Die On-line-Messung kann zum Beispiel über einen PID (Photoionisations-detektor) oder einen FID (Flammenionisationsdetektor) erfolgen. Diese Messung eines Summenparameters (org. Kohlenstoff) ist oftmals für die Kontrolle der Abreinigung einer solchen Anlage ausreichend.

Zusätzlich ist es erforderlich, daß durch gezielte gaschromatographische Einzelstoffanalytik in regelmäßigen Abständen, zum Beispiel wöchentlich, das Schadstoffspektrum der Rohluft als auch die Reinheit der Abluft erfaßt wird.

4. Durchführung der Versuche am Modellstandort Mühlacker

4.1 Zielsetzung der standortspezifischen Untersuchungen

Die Versuche zur katalytischen Oxidation sollen in erster Linie zeigen, ob die katalytische Oxidation in der Gasphase für die Umsetzung aller in der Bodenluft nachgewiesenen CKW, KW und BTEX geeignet ist. Ähnliche Versuche wurden für eine CKW-haltige Bodenluft zwar schon durchgeführt, deren Ergebnisse konnten aber nicht ohne weiteres auf die Behandlung der Bodenluft am Modellstandort Mühlacker (MOST) übertragen werden.

Die standortspezifischen Untersuchungen waren notwendig, da es sich am Standort um ein sehr komplexes und variables Schadstoffgemisch handelt und zusätzlich mit Katalysatorgiften (Schwermetalle) zu rechnen ist, deren Auswirkungen für das Langzeitverhalten (Standzeiten) nicht vorhersagbar sind. Alle in den letzten Jahren durchgeführten Absaug- und Abreinigungsverfahren belegen, daß standortspezifische Faktoren einen wesentlichen Einfluß auf die Anwendbarkeit einer Technik haben.

Durch die Tests sollte der Katalysator ermittelt werden, der bei den vorliegenden Konzentrationen mit dem geringsten Energieeintrag den höchsten Umsatz an Schadstoffen erzielt. Ziel war es deshalb, möglichst viele Katalysator-Materialien parallel, d.h. zeitgleich unter gleichen Schadstoff-Bedingungen zu testen - begleitet durch ein umfangreiches On-line-Meßsystem. Anhand der Ergebnisse sollte es möglich sein, die optimale Raumgeschwindigkeit sowie die niedrigste Temperatur für einen annähernd vollständigen Umsatz ($U > 99\%$) der Schadstoffe zu Kohlendioxid, Wasser und HCl zu ermitteln. Es wurde weiter untersucht, ob und in welchem Umfang Nebenprodukte entstehen.

Bei der katalytischen Oxidation handelt es sich um eine "katalytische Verbrennung". Die Bodenluft des Standortes enthält chlorierte Aromate, aus denen sich unter ungünstigen Reaktionsbedingungen Dioxine bilden könnten.

Eine Untersuchung der Abluft der beiden Katalysatoren mit den höchsten Umsätzen auf Dioxine schließen die Untersuchungen ab.

Ergänzend zu den Parallel-Tests unterschiedlicher Kat-Materialien, wurden an einem Pilotreaktor bereits Optimierungsversuche bezüglich der Wärmerückgewinnung, des autothermen Betriebs, der möglichen Raumgeschwindigkeit sowie der Leistungsgrenze der Anlage durchgeführt.

4.2 Standortbeschreibung

4.2.1 Allgemeine Standortbeschreibung

Die ehemalige Sonderabfalldeponie "Eckenweiherhof" liegt nordöstlich der Stadt Mühlacker in einem Staatsforst etwa 200 m von einem Industrie- und einem Wohngebiet entfernt. Die Deponie wurde von 1973 - 1977 mit 5.400 m³ Sonderabfällen, in der Hauptsache:

- Abscheidegut aus Leichtstoff-Fängern, Ölbinder, Bohr- und Schleifemulsionen,
- Lösemittelhaltige Stoffe, Lacke und Farben,
- Galvanikschlamm, Metallhydroxidschlamm

verfüllt.

Im Jahr 1983 wurden erstmals leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe in einer unter der Deponie verlegten Rohrleitung, die zum Ableiten bergseitigen Oberflächenwassers dient, nachgewiesen.

Die Deponie ist in vier Einzelbecken unterteilt, die jeweils eine Tiefe von fünf bis sechs Metern und eine Kantenlänge von 23 Metern aufweisen. Sie verfügt über eine natürliche Basis, d.h. unter der Deponiesohle steht eine ca. ein Meter mächtige Verwitterungsschicht an, darunter befindet sich Mergelgestein. Die Oberflächenabdichtung der Deponie bildet eine bis zu zwei Meter mächtige Lehmabdeckung und eine ein Millimeter starke PVC-Folienabdichtung.

Eine Massenbilanzierung der in der Altablagerung vorhandenen Schadstoffe ergibt folgende hochgerechnete Werte in Mg (= t):

CKWgesamt:	20,0 Mg
BTEXgesamt:	5,6 Mg
KW:	18,4 Mg.

Die Schadstoffe finden sich im oberflächennahen Ablagerungsbereich, im Ablagerungsgut, in der ungesättigten Zone und im Grundwasser wieder /8/.

4.2.2 Schadstoffspektrum, Konzentrationen

Um die Abbauleistung der katalytischen Oxidation beurteilen zu können, wurden für die zwei Summenparameter CKW- und BTEX-Konzentration Einzelstoffanalysen durchgeführt. Für die CKW's wurde auf folgende 11 Einzelsubstanzen gaschromatographisch analysiert:

Tetrachlorethen, Trichlorethen, 1,1,1-Trichlorethan, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, cis-1,2-Dichlorethen, trans-1,2-Dichlorethen, 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan und Vinylchlorid (VC).

Die BTEX-Proben wurden auf Benzol, Toluol, Ethylbenzol sowie auf Meta-, Para- und Orthoxylol analysiert.

Die Auswertung der Rohluftdaten ergab eine relativ konstante Zusammensetzung für die einzelnen Absaugbereiche. Der prozentuale Anteil der Schadstoffkomponenten ist weitestgehend unabhängig von Konzentrations- und Ergiebigkeitsschwankungen.

Die nachstehende Abbildung 5 gibt die Schadstoffverteilung wieder, die in der Rohluft der Katalysator-Testreihen anzutreffen war:

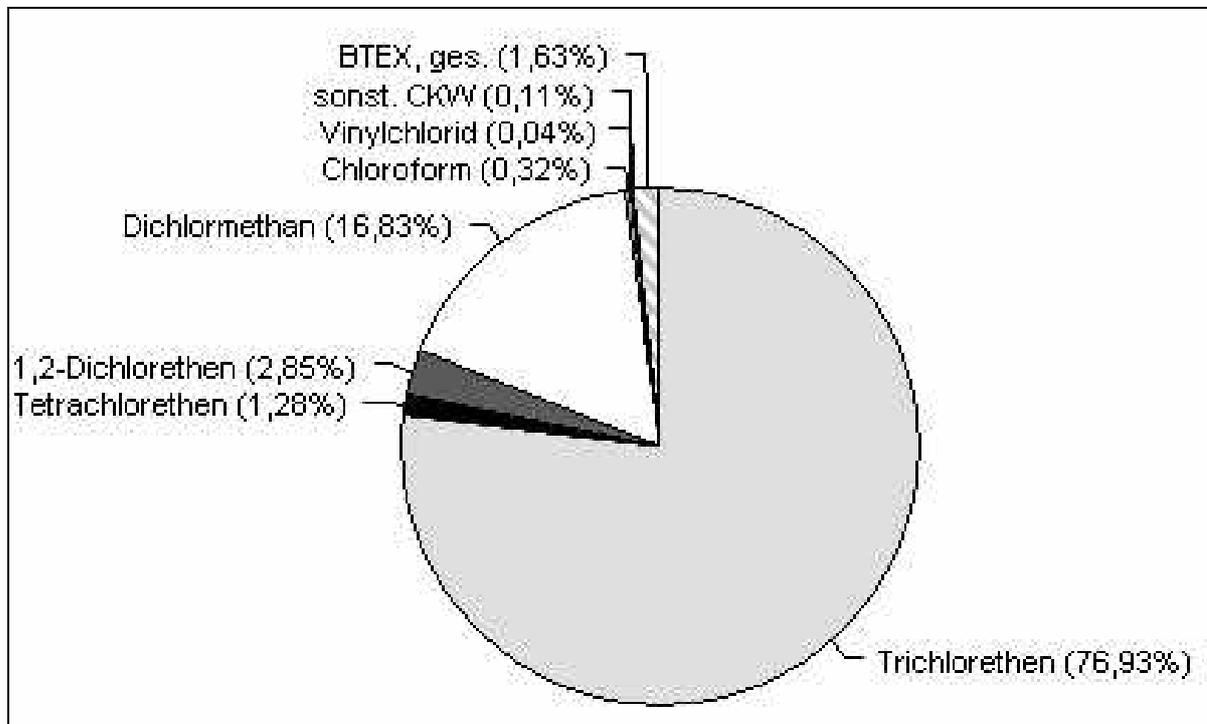


Abb. 5: Massenanteile der Schadstoffkomponenten im Absaugbereich Deponiekörper und ungesättigte Zone (106 Messungen) /9/

Die überwiegende Komponente ist das Trichlorethen mit 77 %, gefolgt von Dichlormethan mit 17 %. Die restlichen 6 % teilen sich cis-1,2 Dichlorethen, BTEX und Tetrachlorethen.

4.2.3 Ausgetragene Katalysatorgifte

Das Ablagerungsgut im Deponiekörper stellt ein komplexes Gemisch chemischer Verbindungen dar, worin in erheblicher Menge Schwermetalle und deren Verbindungen enthalten sind. Daher ist nicht auszuschließen, daß bei der Absaugung Stäube mitgerissen und der Versuchsanlage zugeführt werden.

Die DEKRA Umwelt GmbH Karlsruhe wurde mit Messungen zu Gesamtstaub sowie gas- und dampfförmiger Emissionen beauftragt. Der Untersuchungsumfang bei der Analyse des Gesamtstaubes war derselbe (außer H₂S) wie bei den gas- und dampfförmigen Emissionen.

In den mitgerissenen Stäuben konnten keine toxischen Inhaltsstoffe nachgewiesen werden. Allerdings wurden, wie Tabelle 4 zeigt, gas- und dampfförmige Verbindungen gemessen, die als solche aus dem Rohluftstrom schlecht abtrennbar sind und damit als Katalysatorgifte wirken können.

Tab. 4: Gas- und dampfförmige Emissionen, Mittelwerte in mg/Nm³

Parameter	Absaugbereich Becken	Absaugbereich ungesättigte Zone
H ₂ S	< 0,067	< 0,070
Blei	0,070	< 0,023
Cadmium	< 0,001	< 0,001
Chrom	< 0,004	< 0,002
Kupfer	0,030	0,005
Nickel	0,006	< 0,002
Zink	0,142	0,012
Quecksilber	< 0,001	< 0,001
Arsen	< 0,001	< 0,001

Die Emissionen von metallorganischen Kupfer- und Zinkverbindungen aus dem Absaugbereich Deponiekörper liegen um ein Vielfaches über den Werten der ungesättigten Zone, zudem finden sich Nickel- und Bleiverbindungen im Rohluftstrom.

4.3 Versuchsaufbau

4.3.1 Grundwasserreinigung

Die Grundwasserreinigungsanlage besteht aus Strippturm, Naßaktivkohlefilter und Vorratsbehälter. Dieser dient als Brauchwasserreservoir für den in der Abluftreinigung eingesetzten Gaswäscher.

Der Strippturm ist als Füllkörperkolonne ausgeführt.

Das kontaminierte Wasser wird zum Kolonnenkopf gepumpt und über die Kunststoffüllkörper verrieselt. Die im Gegenstrom zugeführte Umgebungsluft nimmt die leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe auf, verläßt am oberen Ende den Strippturm und wird der Abluftreinigung zugeführt (Wasservolumenstrom 500 l/h, Luftvolumenstrom 120 m³/h). Das verrieselte Wasser wird im Strippersumpf gesammelt und von einer Kreiselpumpe zum Naßaktivkohlebehälter gepumpt. Das gereinigte Wasser wird einem Vorfluter zugeführt. Eine On-line-Messung gewährleistet, daß kein kontaminiertes Wasser die Anlage verläßt.

4.3.2 Bodenluft-/Abluftreinigung

Die Bodenluft wird mit der Abluft der Wasserreinigung über einen Rohrsammler zum Wasserabscheider (Demister) gesaugt. Danach durchströmt der belastete Gasstrom eine Meßstrecke zur Überwachung der unteren Explosionsgrenze. Je nach der Höhe der gemessenen Werte öffnet sich eine Frischluftklappe, um den Gasstrom mit Umgebungsluft zu vermischen und so die Schadstoffkonzentration im Gasstrom herabzusetzen bzw. konstant zu halten. Bei Ausfall von Strom oder Steuerluftdruck schließt die Prozeßluftklappe, die Frischluftklappe öffnet sich vollständig.

Nach Verlassen der Meßstrecke durchläuft die Prozeßluft zwei Drehkolbenverdichter, die druck- oder frequenzgesteuert arbeiten. Der Schadstoffstrom wird druckseitig dem Kompaktreaktor zugeführt, der aus Rohrbündelwärmetauscher, Lufterhitzer und Katalysatorbett besteht.

Die Prozeßluft wird im Wärmetauscher vorgewärmt und vor ihrem Eintritt in das Katalysatorbett durch einen Propangasbrenner auf Betriebstemperatur erhitzt. Nach der katalytischen Umsetzung durchströmt die abgereinigte Luft den Außenraum des Wärmetauschers und gibt seine Wärme an die Rohluft ab.

Bei Schadstoffkonzentrationen von $> 2 \text{ g/m}^3$ ist eine autotherme Fahrweise möglich, d.h. es muß keine weitere Heizenergie über den Brenner eingebracht werden.

Die Reinluft tritt mit einer Temperatur von ca. 80 °C in den Gaswäscher ein. In dieser Absorptionskolonne wird Chlorwasserstoff (HCl) mittels alkalisiertem Wasser (pH 9) entfernt. Nach Durchströmen übernimmt ein Aktivkohlefilter die Funktion eines Sicherheitsfilters.

Sämtliche Meßwerte wie Temperaturen, UEG-, FID-, CO-, O₂-, Cl₂-Werte, Volumenströme, Schaltzustände und Alarmer werden mit dem installierten Prozeßleitsystem kontinuierlich erfaßt und gespeichert.

Abbildung 6 zeigt das vereinfachte Schema der Pilotanlage am Modellstandort Mühlacker.

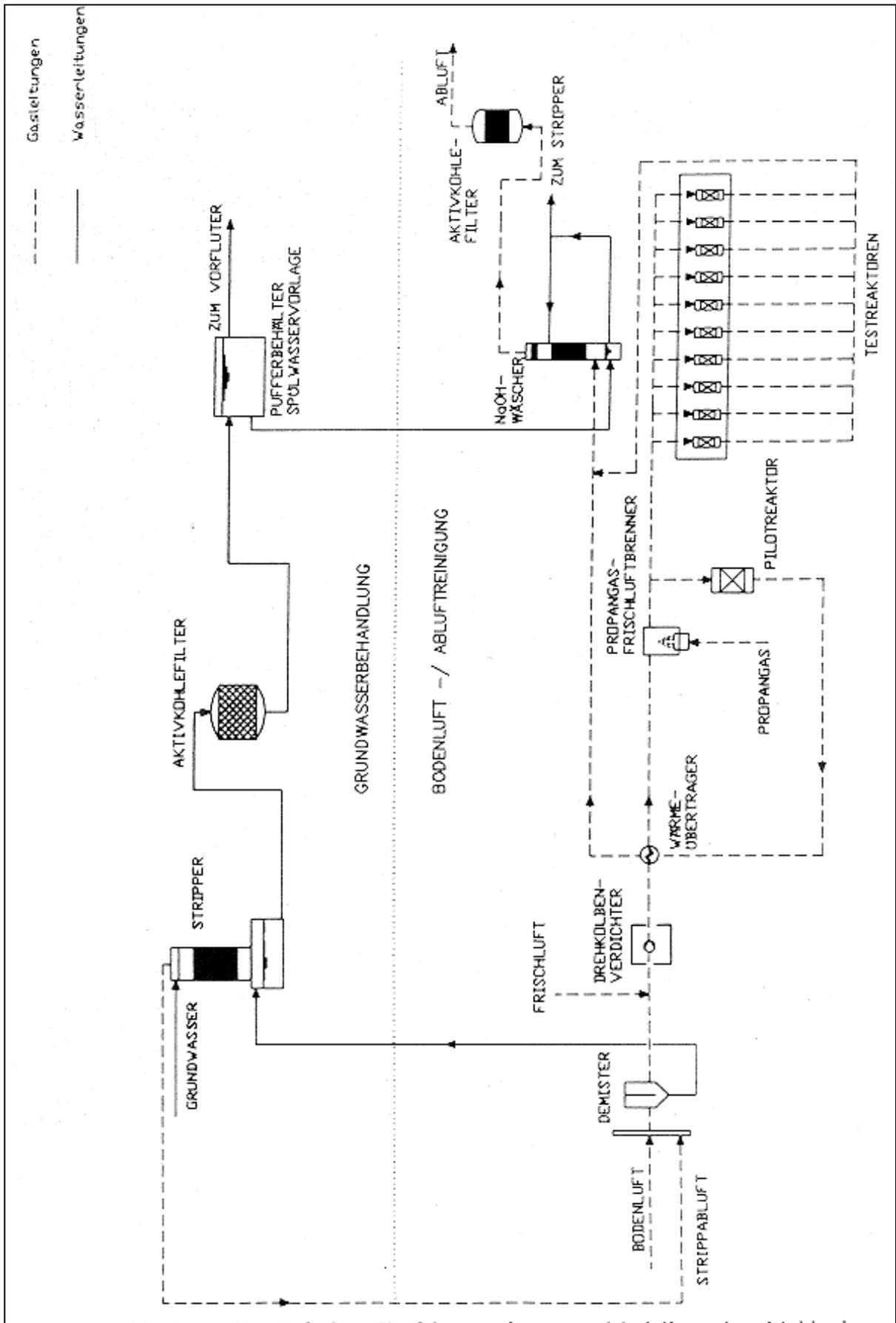


Abb. 6: Vereinfachtes Verfahrensschema am Modellstandort Mühlacker

4.3.3 Testreaktoren

Ein Teilstrom der Prozeßluft wird der Bodenluft-/Abluftreinigungsanlage vor dem Kompaktreaktor zwischen Lufterhitzer und Katalysatorbett entnommen und den Testreaktoren zugeführt. Eine Rohrheizung kompensiert die auftretenden Wärmeverluste. Die Zuleitung teilt sich in zehn Einzelleitungen auf, die an die jeweiligen Testreaktoren angeschlossen sind.

Die Abbildung 7 zeigt den Schnitt durch einen der **Testreaktoren**.

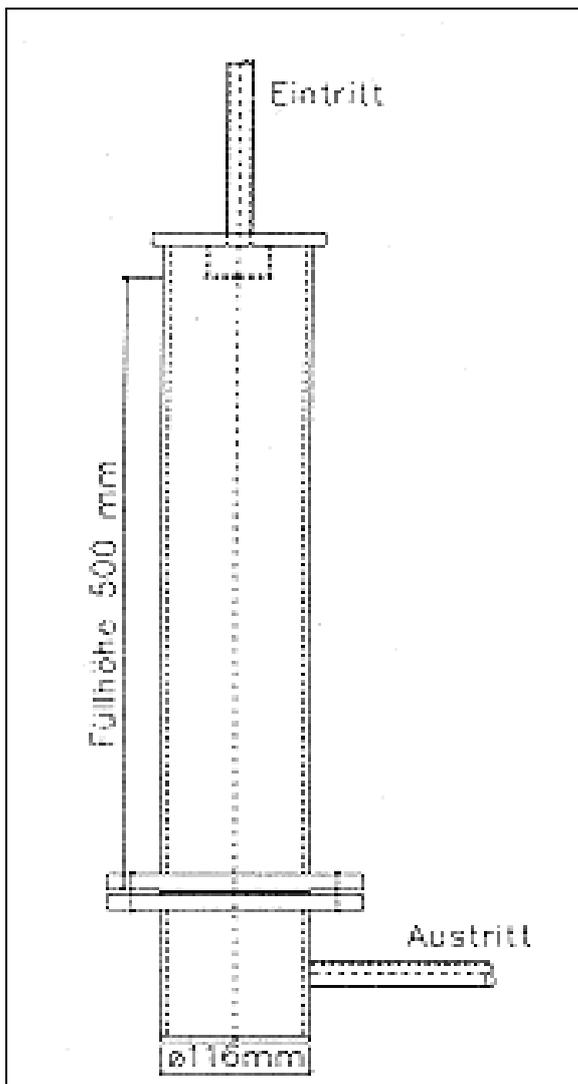


Abb. 7: Schnittzeichnung eines Testreaktors /11/

Die Testreaktoren sind kreisförmig in einem zylindrischen Behälter angeordnet. Im Zentrum des Behälters befindet sich eine elektrische Heizung, die eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Behälter gewährleisten soll.

Nach dem Austritt aus den Testreaktoren werden die Einzelgasströme in einer Sammelleitung zusammengefaßt und dem Hauptgasstrom nach dem Kompaktreaktor wieder zugegeben. Die Abluft aus dem Kompaktreaktor sowie den Testreaktoren wird gemeinsam der Gaswäsche zugeführt.

4.3.4 Meßtechnik

Auf die Darstellung der sehr aufwendigen Meß-, Steuer- und Regeltechnik (MSR)-Einrichtungen der Versuchsanlage wird verzichtet. Es werden lediglich die wesentlichen Meßeinrichtungen aufgeführt und zum besseren Verständnis kurz beschrieben.

Kontinuierliche Messung leichtflüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe im Wasser

Der am Modellstandort Mühlacker installierte CKW-Indikator der Firma SBF mißt die Summenkonzentration der im Wasser gelösten CKW.

Er arbeitet im Konzentrationsbereich 1 - 1.000 µg/l (CKW). Das Probegut wird kontinuierlich einem im Innern des Gerätes angeordneten Stripper zugeführt.

Die flüchtigen Verbindungen aus dem Probegut werden gestrippt und in einen UV-Photoreaktor geleitet. Dort werden die CKW zu organischen und anorganischen Säuren oxidiert.

Ein Reinstwasserkreislauf durchströmt ebenfalls den Photoreaktor und nimmt die Reaktionsprodukte auf. Eine Leitfähigkeitsmessung erfaßt die Konzentrationsänderung der bei der Oxidation entstehenden Säuren. Hieraus ergibt sich über eine entsprechende Eichung die summarische Konzentration aller im Probegut vorhandenen strippbaren organischen Verbindungen.

Gasanalysegerät mit Flammenionisationsdetektor

Das Analysegerät dient zur kontinuierlichen Überwachung des organischen Gesamtkohlenwasserstoffgehaltes. Der FID mißt alle organischen Substanzen im Meßgas, die Kohlenwasserstoffbindungen aufweisen. Die im Probegas enthaltenen Kohlenwasserstoffe werden in einer Wasserstoffflamme aufgespalten und ionisiert. Die C⁺-Ionen verursachen in einem elektrischen Feld einen schwachen Strom. Die Stärke des Ionenstromes ist von der Menge der anwesenden Kohlenwasserstoffe und von der Einstellung der Flamme abhängig.

Überwachung der unteren Explosionsgrenze

Das eingesetzte Gerät EX-TOX-Alarm 290 der Firma Auer/Berlin ist eine stationäre, kontinuierlich arbeitende Mehrmeßstellen-Gaswarneinrichtung zur Überwachung von Betriebsstätten auf das Vorhandensein brennender, explosibler und toxischer Gas- und/oder Dampf-/Luftgemische.

Die Zündung eines Brenngas-Luft- oder Brenngas-Sauerstoffgemisches ist nur innerhalb begrenzter Mischungsverhältnisse möglich. Die maximal noch zündbare Konzentration eines Brenngases in Luft oder Sauerstoff heißt obere Zünd- bzw. Explosionsgrenze (OEG), die minimal noch zündbare heißt untere Zünd- bzw. Explosionsgrenze (UEG).

Die Zündgrenzen sind druck- und temperaturabhängig /10/.

Die UEG-Meßköpfe für Dichlormethan und Octan in der Sanierungsanlage arbeiten mit der Leitfähigkeitsänderung von Halbleitern. Durch die Adsorption der brennbaren Gase auf der Sensoroberfläche ändert sich der Innenwiderstand des Halbleiters. Oxidierende Gase vergrö-

ßen die Leitfähigkeit, reduzierende (brennbare) verringern die Leitfähigkeit. Diese Änderung wird gemessen.

Sauerstoffmessung

Die Sauerstoffmessung (BINOS 100-2M, Rosemount) nutzt die paramagnetischen Eigenschaften des Sauerstoffmoleküls zur Konzentrationsbestimmung. Zwei mit Stickstoff gefüllte Quarzkugeln sind hantelförmig angeordnet und im Innern der Meßzelle an einem dünnen, gespannten Platindraht leicht drehbar aufgehängt. Auf dem Draht befindet sich ein kleiner Spiegel, der einen Lichtstrahl in Richtung eines Fotodetektors leitet.

Gelangen Sauerstoffmoleküle in die Meßzelle, entsteht ein Drehmoment, das die Hantel samt Spiegel aus der Ruhelage herausbewegt. Dadurch wird auch der durch den Spiegel reflektierte Lichtstrahl abgelenkt. An eine um die Kugeln geführte Drahtschleife wird eine Spannung angelegt. Der hieraus resultierende Strom erzeugt ein Magnetfeld, das die Drehbewegung kompensiert.

Diese Stromstärke, mit der das Drehmoment auf die Hantel kompensiert wird, ist ein direktes Maß für die Sauerstoffkonzentration.

Weitere Meßgrößen

Tabelle 5 faßt die weiteren Meßgrößen und deren Meßprinzipien zusammen.

Tab. 5: Meßgrößen

Meßgröße	Meßprinzip
Durchsatz (Gas)	Durchflußmesser mit Flügelrad
Durchsatz (Wasser)	Durchflußmesser mit Schwebekörper
Durchflußgeschwindigkeit	Flügelrad, induktiv
Füllstand	Schwimmer, induktiv
Temperatur	Thermoelement, Widerstandsänderung
Druck	Membrandruckaufnehmer
	Druckmeßgerät mit Rohrfeder
Differenzdruckmessung	Röhrenfederanometer
Feuchte	gravimetrisch
pH-Wert	elektrometrisch
Leitfähigkeit	Bestimmung des elektrolytischen Widerstandes der Flüssigkeit

4.4 Versuchsbeschreibung

Die zur Verfügung gestellten Katalysatoren wurden nach den Herstellerdaten in zwei Gruppen geteilt, da max. 10 Katalysatoren gleichzeitig getestet werden konnten. Für die Zuordnung war der angegebene Arbeitsbereich des betreffenden Katalysators entscheidend. I.a. lagen die angegebenen Maximaltemperaturen der Mischoxid-Katalysatoren unter denjenigen der Edelmetall-Katalysatoren.

Insgesamt wurden 16 Katalysatoren getestet, sechs Mischoxid- und zehn Edelmetallkatalysatoren. Zwei der Mischoxid- und vier der Edelmetallkatalysatoren lagen in Wabenform, die übrigen als Schüttgut vor. Aus Gründen der Geheimhaltung werden weder Typen- noch Firmenbezeichnungen angegeben. Die Kodierung erfolgt willkürlich.

Die Tabelle 6 gibt Aufschluß über die eingesetzten Katalysatoren.

Tab. 6: Einteilung der Katalysatoren

Code	Typ	Form	Farbe unbenutzt	benutzt	Einbau- vol. [l]	Versuchs- reihe
A 100	Mischoxid	Stangen gebrochen, Ø 4 mm	ocker	leicht ge- schwärzt	2	1
B 100	Edelmetall	Kugeln, Ø 2,4-4 mm	dkl.grau- beige	ocker/ braun	1	2
B 200	Edelmetall	Kugeln, Ø 2,4-4 mm	dkl.grau- beige	ocker/ dkl.braun	1	2
B 300	Edelmetall	Waben			1,8	2
C 100	Edelmetall	Kugeln, Ø 2-4 mm	hellgrau	beige/weiß	1	2
C 200	Mischoxid	Waben, Ø 90 x 150 mm			0,954	1
C 300	Edelmetall	Waben			1,6	2
D 100	Mischoxid	Stangen gebrochen, Ø 6 mm	anthrazit	anthrazit	2	1
E 100	Mischoxid	Kugeln, Ø 4 - 6 mm	grau-grün	grau-grün dunkler	1	2
F 100	Edelmetall	Formzylinder, Ø 3 x 3,5 mm	blau-grau	grau	1	2
F 200	Edelmetall	unregelm. Kugeln, Ø 3 - 6 mm	grau	grau	1	2
G 100	Edelmetall	Waben			0,875	2
H 100	Edelmetall	Waben			1,3	2
I 100	Mischoxid	Stangen gebrochen, Ø 4 mm	olivgrün	beige/oliv	2	1
I 200	Edelmetall	Stangen gebrochen, Ø 4 mm	grau	grau	2	1
J 100	Mischoxid	Waben, Ø 100x(40+40)mm	dkl.braun	dkl.braun	0,63	1

Bei der ersten Versuchsgruppe wurde 2 l Katalysatormaterial eingebaut, um die Testreaktoren ganz auszunutzen. Beim Katalysator J 100 konnten aufgrund der Wabenform nur 0,63 l eingebaut werden.

In der 2. Versuchsreihe lagen vier von neun zu testenden Katalysatoren in Wabenform vor, so daß wegen des geringeren Einbauvolumens der Wabenkatalysatoren bei den anderen Katalysatoren nur noch 1 l Schüttgut eingebaut wurde. Damit die erreichten Raumgeschwindigkeiten

mit der 1. Versuchsgruppe vergleichbar sind, wurde das halbierte Einbauvolumen mit dem halben Gasstrom beaufschlagt.

Tabelle 7 zeigt die bei den jeweiligen Versuchen eingestellten Temperaturen und Volumenströme.

Tab. 7: Versuchseinstellungen

	Temperatur °C	Volumenstrom Nm ³ /h
1. Versuchsreihe	510	4, 6, 8, 10
	380	"
	325	"
	440	"
2. Versuchsreihe	410	2, 3, 4, 5
	470	"
	530	"
	550	"

Damit keine Deaktivierung der Katalysatoren durch unvollständige Umsetzung und damit eine Blockierung der aktiven Zentren eintrat, wurden die Versuche mit Temperaturen nahe den angegebenen Optimaltemperaturen (ca. 400 °C) begonnen.

Vom Zuluftstrom vor den Testreaktoren wurden 3 Proben, nach jedem Testreaktor 2 Proben pro Einstellung gezogen.

Die Analysenergebnisse wurden miteinander verglichen, der Mittelwert aus den drei bzw. zwei zueinander gehörigen Proben den weiteren Betrachtungen zugrunde gelegt.

Die Probenahme für eine Einstellung, d.h. für 6 Katalysatoren in der ersten und für 10 Katalysatoren in der zweiten Versuchsreihe, dauert ca. 45 - 60 min, die Rohluftproben wurden über diesen Zeitraum verteilt entnommen, wobei die Eingangskonzentration einer Einstellung innerhalb einer Toleranz von $\pm 150 \text{ mg/Nm}^3$ konstant blieb.

Nach der Umstellung des Volumenstroms wurde mindestens 4 h, nach einer Temperaturumstellung mindestens ein Tag die Anlage weiterbetrieben, bevor eine Probe genommen wurde, damit sich ein stationärer Zustand einstellen konnte.

Bei der 1. Versuchsreihe, in der überwiegend Mischoxid-Katalysatoren zum Einsatz kamen, wurde zunächst mit Temperaturen $> 400 \text{ °C}$ begonnen, dann die von den Katalysatorherstellern empfohlenen, aber relativ niedrigen Betriebstemperaturen $< 400 \text{ °C}$ angefahren, um dann nochmals auf $> 400 \text{ °C}$ bzw. 500 °C zurückzukommen. Die von der Temperatur her belastbareren Edelmetall-Katalysatoren wurden ab 400 °C in 50-K-Schritten getestet.

Die Rohluft-Konzentrationen lagen bei beiden Versuchsreihen zwischen $500 - 2.500 \text{ mg/Nm}^3$.

5. Ergebnisse der Untersuchungen

5.1 Chlorierte Kohlenwasserstoffe

Die Auswertung der Analyseergebnisse hat gezeigt, daß alle in den Testreihen eingesetzten Katalysatoren bei Einstellung des jeweiligen Arbeitsbereiches in der Lage sind, die vorgefundenen Schadstoffe umzusetzen. Die Abbauraten differieren allerdings beträchtlich. Hier ist jedoch keine Abhängigkeit von der Bauform oder von der Art zu erkennen.

Die Vermutung, daß bei kleinen Raumgeschwindigkeiten bzw. höheren Temperaturen die Abbauraten zunehmen, hat sich allgemein bestätigt.

Je höher die Verweilzeit im Reaktor war und je näher die eingestellten Temperaturen an den vom Hersteller vorgegebenen optimalen Temperaturbereich herankommen, umso höher waren die zu erzielenden Umsätze.

Grundsätzlich ist es denkbar, die Prozeßbedingungen so einzustellen, daß jeder der getesteten Katalysatoren den geforderten Umsatz von $\geq 95\%$ erreicht. Dies bedingt allerdings eine Durchsatzreduzierung und/oder eine vermehrte Zuführung von Energie. Aus wirtschaftlichen Gründen kommen daher für die Sanierung nur Katalysatoren in Betracht, die bei einer möglichst geringen Temperatur und einer hohen Belastung den höchsten Umsatz erreichen.

Für die Berechnung der Abbauraten der Katalysatoren gilt folgende Definition:

$$\eta = ((c_{\text{Roh}} - c_{\text{Rein}}) / c_{\text{Roh}}) * 100\%$$

η : Abbaurate in Gew.-%

c_{Roh} : Rohluftkonzentration

c_{Rein} : Reinluftkonzentration

In den folgenden Abbildungen 8 und 9 sind die Abbauraten für chlorierte Kohlenwasserstoffe (Summe der 11 Einzelsubstanzen) der eingesetzten Katalysatoren bei unterschiedlichen Temperaturbereichen und Raumgeschwindigkeiten dargestellt. Die Ergebnisse der beiden Katalysatoren C 200 und J 100 konnten auf Grund von zu geringen Einbauvolumina und damit verbundenen zu hohen Raumgeschwindigkeiten nicht ausgewertet werden.

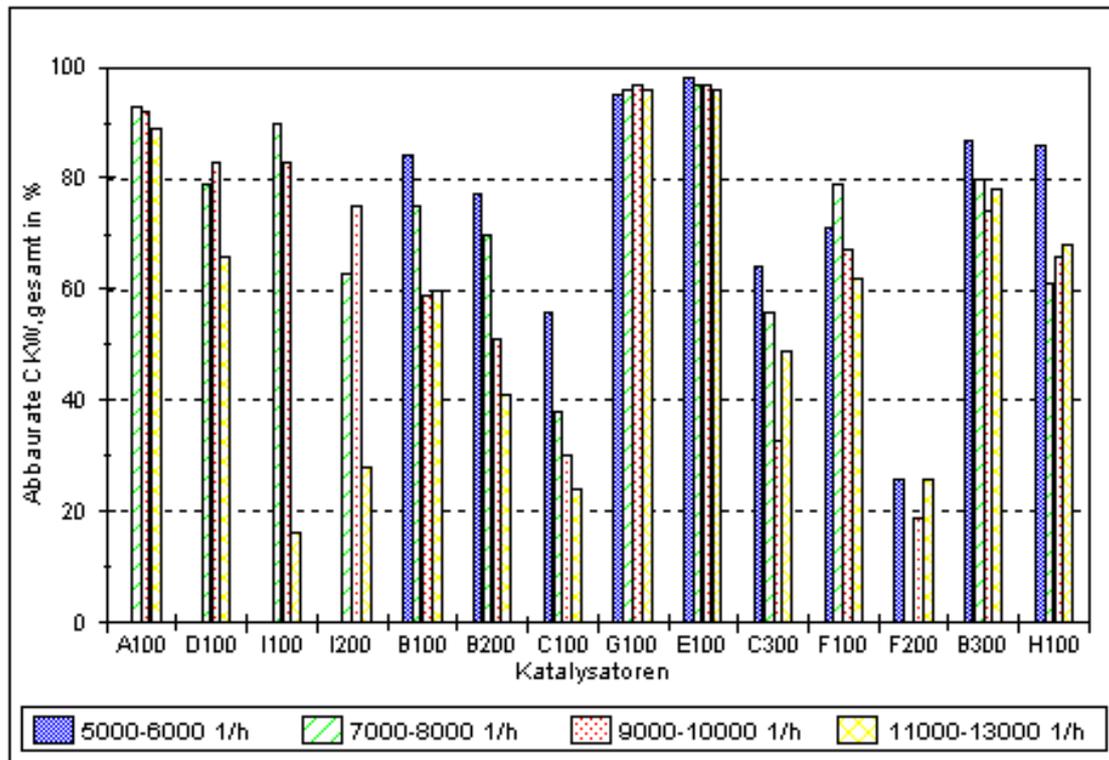


Abb. 8: Abbaurationen von CKW_{gesamt} bei 430°C (Mischoxid), 470°C (Edelmetall) in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit /11/

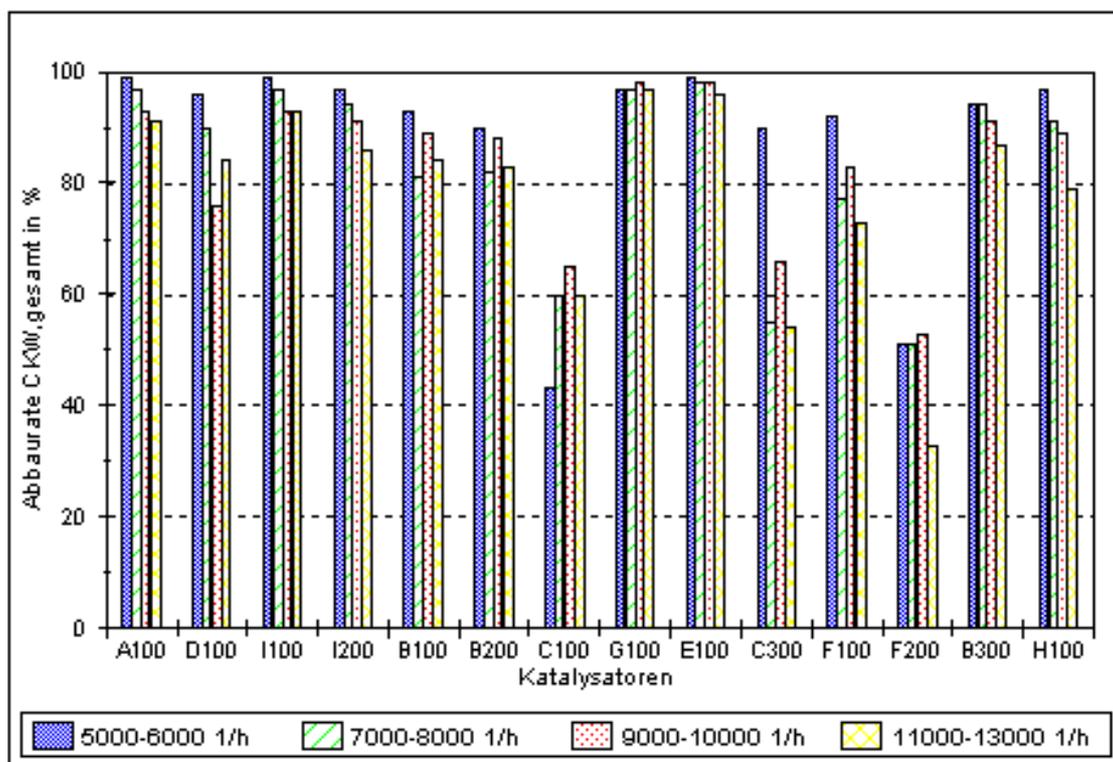


Abb. 9: Abbaurationen von CKW_{gesamt} bei 510°C (Mischoxid), 530°C (Edelmetall) in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit /11/

Die dargestellten Ergebnisse bestätigen die folgenden typischen Eigenschaften von Katalysatoren:

- Mit zunehmender Temperatur nimmt die Fähigkeit der Katalysatoren, die Schadstoffe umzusetzen, zu. Dies wird besonders deutlich, wenn man Abbildung 8 mit Abbildung 9 vergleicht.
- Mit zunehmender Raumgeschwindigkeit, d.h. bei kürzerer Verweilzeit der Schadstoffe im Katalysatorbett, sinkt die Abbaurrate.

Dieses Verhalten ist bei dem Katalysator H 100 am deutlichsten zu erkennen, wie Abbildung 10 zeigt.

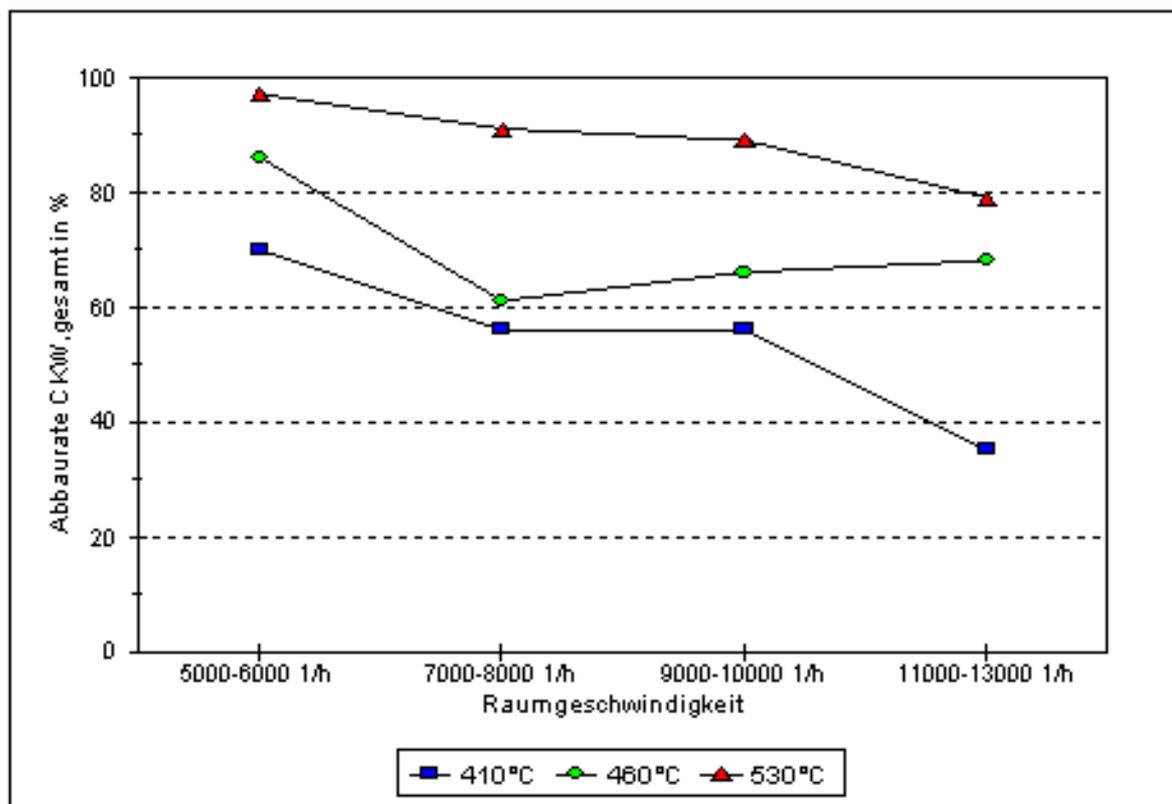


Abb. 10: Abbauraten von CKW_{gesamt} des Katalysators H 100 in Abhängigkeit von der Temperatur und Raumgeschwindigkeit /11/

Die Katalysatoren G 100 und E 100 zeigten, wie aus den Abbildungen 8 und 9 zu erkennen ist, ein stabiles Verhalten bezüglich der Abbaubarkeit der chlorierten Kohlenwasserstoffe unabhängig von der Höhe der Raumgeschwindigkeit innerhalb eines Temperaturbereiches. Die übrigen Katalysatoren wiesen in den unteren Temperaturbereichen (380 °C bzw. 410 °C) bei niedriger Raumgeschwindigkeit (5.000 - 6.000 h^{-1} , 7.000 - 8.000 h^{-1}) die höchste Umsatzleistung auf, während diese mit zunehmender Raumgeschwindigkeit stark abfiel. Diese starke Abnahme zeigte sich im höheren Temperaturbereich (510 °C bzw. 530 °C) nicht mehr so deutlich.

5.2 BTEX

Alle eingesetzten Katalysatoren bis auf den F 200 bauten die BTEX-Gehalte bis unter die Nachweisgrenze ab. In Anbetracht des geringen BTEX-Anteiles am Gesamtschadstoffgehalt der Bodenluft ($< 2,5 \%$ oder $2,7 - 37,2 \text{ mg/Nm}^3$) erschien eine Auswertung der Einzelkomponenten nicht zweckmäßig.

5.3 Weitere Ergebnisse

5.3.1 CO-Abbau

Es wurde festgestellt, daß einige Katalysatoren das in der Bodenluft enthaltene CO abbauen, andere hingegen CO produzieren (siehe Tabelle 9). Für CO wird in der TA-Luft kein Grenzwert angegeben. Der MAK-Wert von CO liegt bei $28 \text{ ppm} \sim 33 \text{ mg/Nm}^3$. Die CO produzierenden Katalysatoren wurden bis zu 500 ppm am Reaktorausgang gemessen.

Der Ab- bzw. Aufbau von CO bleibt (absolut betrachtet) in allen Versuchen für den betreffenden Katalysator in etwa gleich groß. Der MAK-Wert wird bei CO-abbauenden Katalysatoren nur bei CO-Eingangskonzentrationen $< 150 \text{ mg/m}^3$ unterschritten.

5.3.2 Dioxinmission der Pilotanlage und der Testkatalysatoren E 100 und G 100

Um eine Dioxinmessung an den Testreaktoren zu ermöglichen, mußte der Volumenstrom gegenüber dem Maximalvolumenstrom der Testreihe verdoppelt werden. Dies wirkte sich negativ auf die erreichten CKW-Umsätze aus. Möglicherweise gibt es einen Zusammenhang zwischen unvollständig umgesetzten CKW und dem erhöhten Dioxinausstoß, vielleicht ist die Dioxinproduktion aber auch eine Eigenschaft des eingesetzten Katalysators. Die CKW-Analysen am Pilotreaktor sind aufgrund eines Detektordefektes nicht verwendbar, so daß diese Vermutungen nicht belegt werden konnten. Bei den schon erwähnten Versuchen zur UV-Oxidation konnten keine Dioxine in der Rohluft nachgewiesen werden.

Tab. 8: Zusammenfassung der Dioxinmessungen während des Betriebs der Katalysator-Anlage

	Datum	V [Nm ³ /h]	c _{CKW,ein} [mg/Nm ³]	U _{CKW} [%]	c _{TCDD,aus} (I-TEQ) [ng/Nm ³]	m _{TCDD} [ng/h]
G 100 (Testreaktor)	10.05.94	9	5608	91,5	2,982	26,838
E 100 (Testreaktor)	10.05.94	9	4923	77,7	16,426	147,834
B 100 (Pilotreaktor)	08.06.94	784	*	*	21,218	16634,912

* = Detektor defekt

Zum Vergleich werden die Dioxinemissionen einer Müllverbrennungsanlage mit einem Jahresmülldurchsatz von 150.000 Mg/a berechnet. Es fallen ca. 6.000 Nm³ Abgas pro Mg (= t) verbranntem Müll an.

Nach der 17. BImSchV gilt für Müllverbrennungsanlagen ein Grenzwert an Dioxinen in der Abluft von 0,1 ng/m³ (i.N.).

$$\begin{aligned} m_{\text{TCDD}} &= 150.000 \text{ Mg/a} * 6.000 \text{ Nm}^3/\text{Mg} * 0,1 \text{ ng/Nm}^3 \\ &= 0,09 \text{ g/a} \\ &= 10.270 \text{ ng/h} \end{aligned}$$

Vergleicht man die Dioxin-Emissionswerte der Pilotanlage am Modellstandort mit denen einer MVA, so sind die Emissionen an der Pilotanlage vergleichsweise hoch. Für die künftige Sanierungsanlage ist deshalb ein Aktivkoksfilter zwischen dem Katalysator und dem Gaswäscher vorgesehen, der die eventuell gebildeten Dioxine adsorbiert. Weiterhin ist durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen am Katalysator (z.B. Raumgeschwindigkeit, Temperatur, H-Donator-Zugabe) die Dioxinbildung zu minimieren.

5.4 Vergleich des Pilotreaktors mit dem Testreaktor (B 100)

Der Kompaktreaktor der Pilotanlage war mit 300 l desselben Katalysatormaterials wie der Testreaktor B 100 befüllt worden.

Die CKW-Eingangskonzentrationen lagen für den Pilot- und den Testreaktor teils im gleichen Bereich zwischen 1.000 und 4.000 mg/Nm³, teils aber für den Pilotreaktor erheblich darüber, da er mit Bodenluft aus verschiedenen Absaugbereichen beschickt wurde. Die guten Abbauleistungen des Pilotreaktors wurden hiervon nicht beeinträchtigt. Die vermeintliche Streuung der Umsätze des Testreaktors ergibt sich aus der Variation der Parameter Reaktionstemperatur und Verweilzeit.

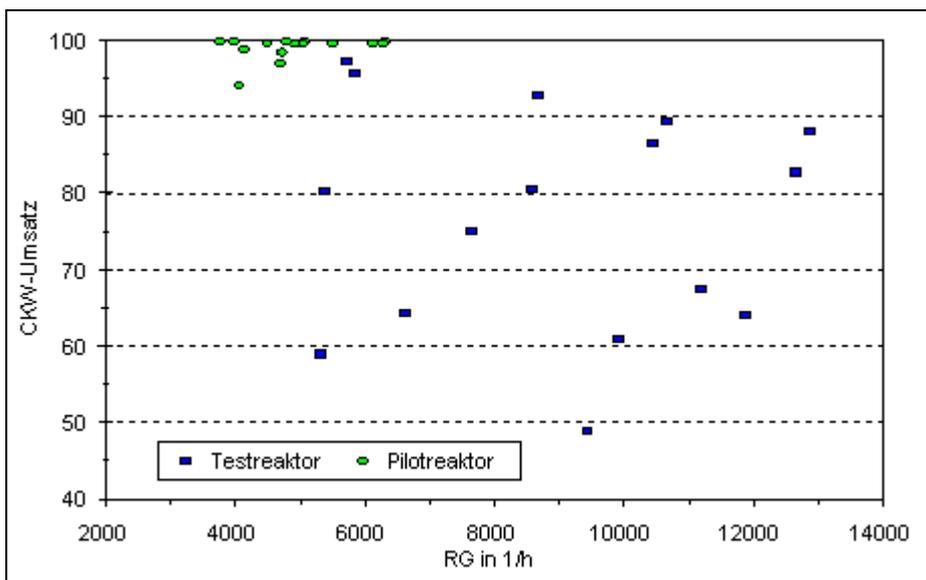


Abb. 11: Umsatz von Pilot- und Testreaktor B 100 über der Raumgeschwindigkeit, Angaben in % /12/

Die Raumgeschwindigkeit betrug für den Pilotreaktor zwischen $3.500 - 6.500 \text{ h}^{-1}$, das entspricht Kontaktzeiten zwischen $0,5 - 1 \text{ s}$.

Die Raumgeschwindigkeit im Testreaktor wurde zwischen $5.000 - 13.000 \text{ 1/h}$ variiert, entsprechend einer Kontaktzeit von $0,3 - 0,7 \text{ s}$. Erst bei höheren Raumgeschwindigkeiten zeigt sich, daß der Abbau bei gleicher Temperatur nachläßt.

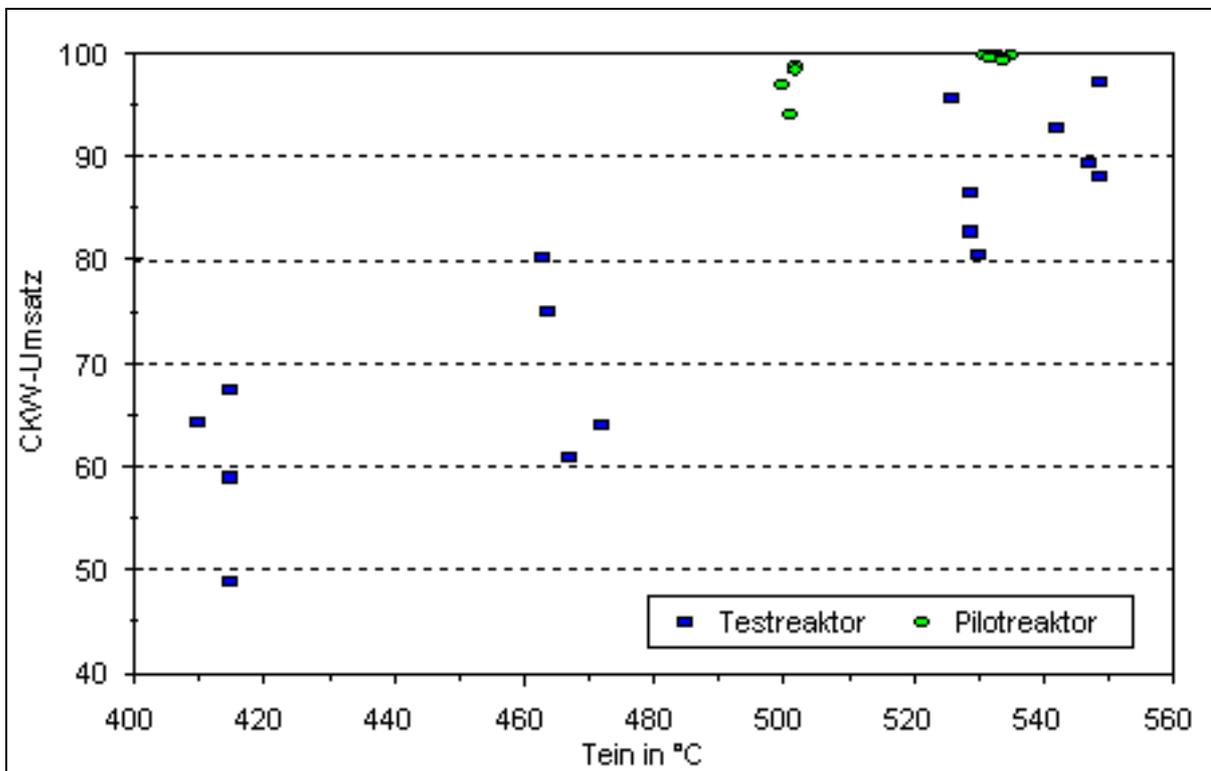


Abb. 12: Umsatz von Pilot- und Testreaktor (B 100) über der Eingangstemperatur, Angaben in % /9/

Die in Abbildung 11 und 12 dargestellte Umsatzeleistung des Katalysators B 100 im Testreaktor wurde hier anhand von gemittelten Rohluftkonzentrationen berechnet. Von gravierendem Einfluß ist die Wahl der optimalen Betriebstemperatur. Die angestrebten Umsätze von $> 99 \%$ wurden beim Pilotreaktor erst ab einer Temperatur von 535 °C erreicht, beim Testreaktor wurden ab dieser Temperatur Umsätze von $> 95 \%$ ermittelt. Bei Temperaturen $< 420 \text{ °C}$ streut die Abbauleistung des Testreaktors stark, die Variation der Raumgeschwindigkeit wirkt sich noch nicht aus. Mit steigender Betriebstemperatur wird jedoch der positive Einfluß geringerer Raumgeschwindigkeiten, d.h. längerer Kontaktzeiten deutlich.

Ursache für den höheren Umsatz am Pilotreaktor könnte die günstigere Anströmung auf Grund des größeren Querschnitts sein:

5.5 Vergleich der Testkatalysatoren

Der Vergleich zwischen den Abbauraten des Pilotreaktors und des mit dem gleichen Katalysator-Material (B 100) befüllten Testreaktors (s. Kap. 5.4) hat gezeigt, daß im technischen Maßstab Abbauraten von über 99 % erreicht werden können, auch wenn der Testkatalysator unter vergleichbaren Betriebsbedingungen nur 95 % der CKW abbaut. Deshalb wurde eine CKW_{ges} -Abbaurrate von $\geq 95\%$ im Testreaktor vorausgesetzt, wenn der betreffende Katalysator für die Sanierung in Betracht kommen soll.

Tab. 9: Geeignete Katalysatoren für das Schadstoffspektrum am Standort /9/

Kat.-Code	Art	CO-Abbau	RG [l/h]		T _{ein} [°C]		Anzahl der Versuche im Bereich		Häufigkeit p [%]
			von	bis	von	bis	n \geq 95 %	N	
E 100	Mi	ja	5000	11000	410	530	8	9	89
G 100	Ed	ja	5000	13000	460	550	8	10	80
A 100	Mi	nein	5000	10000	430	500	5	7	71
I 100	Mi	nein	5000	8000	500	530	4	4	100
J 100	Mi	nein	15000	45000	490	520	4	8	50
I 200	Ed	nein	5000	6000	450	520	2	3	67
B 100	Ed	ja	5000	6000	530	550	2	2	100
D 100	Mi	ja	5000	7000	500	530	2	2	100
F 100	Ed	ja	11000		550		1	1	100
C 300	Ed	ja	7000		550		1	1	100
H 100	Ed	ja	6000		520		1	1	100
C 200	Mi	nein					0		
C 100	Ed	ja					0		
F 200	Ed	ja					0		
B 200	Ed	ja					0		
B 300	Ed	ja					0		

Tabelle 9 zeigt auf, welche Katalysatoren in mehr als einer Einstellung eine Abbaurrate von $\geq 95\%$ erreicht haben. Die Zahl N besagt, wieviele Versuche im angegebenen Arbeitsbereich gefahren wurden, n gibt die Anzahl der gemessenen Abbauraten $> 95\%$ im gleichen Bereich an. Daraus berechnet sich die Häufigkeit p, mit der die geforderte Abbaurrate im angegebenen Arbeitsbereich erreicht wird:

$$p = n / N * 100\%$$

Die Aussage ist umso verlässlicher, je mehr Versuche im Arbeitsbereich gefahren wurden (Erhöhung der Grundgesamtheit).

Wünschenswert ist neben der Mindestabbaurate eine möglichst niedrige Betriebstemperatur, da die Vorheizung des Gasstroms eine wesentliche Größe bei den Betriebskosten darstellt. Werden bei der Raumgeschwindigkeit Einschränkungen hingenommen, müssen diese durch die Vergrößerung des eingesetzten Katalysatorvolumens ausgeglichen werden. Hierdurch erhöhen sich die Investitionskosten.

Wesentliches Kriterium für eine Katalysatorauswahl ist der Arbeitsbereich der Katalysatoren, in dem ein CKW-Abbau von über 95 % erreicht wurde. Es ist kein Vorteil einer bestimmten Bauform zu erkennen, Schüttgut- und Wabenkatalysatoren decken einen Bereich der Raumgeschwindigkeit von 5.000 - 13.000 1/h ab. Vermutlich wegen der Materialeinsparung beim Aufbringen der aktiven Schicht wird jedoch bei Edelmetall-Katalysatoren die Wabenform bevorzugt.

Deutlicher werden die Unterschiede bei Betrachtung der Betriebstemperatur. Hierbei zeigt sich ein Vorteil beim E 100 und A 100, die bereits ab 410 bzw. 430 °C verlässlich arbeiten, allerdings ist dann empfehlenswert, mit der Raumgeschwindigkeit auf unter 7.000 1/h zurückzugehen.

5.6 Betriebsverhalten der Pilotanlage

Die Versuche haben gezeigt, daß der Umgang mit lösemittelhaltiger Prozeßluft sowie den nach der Umsetzung gebildeten, zum Teil hochkorrosiven Produkten, hohe Anforderungen an das eingesetzte Material stellt.

Nach Zerlegung der Pilotanlage und Ausbau der Katalysatormassen wurden zum Teil starke Beschädigungen der Leitungen und Wärmetauscher sowie des nachgeschalteten Aktivkohlefilters durch Lochkorrosion festgestellt.

Durch eine optimierte Wärmerückführung konnte der Verbrauch an Zusatzbrennstoff, in diesem Fall Propan, erheblich reduziert werden.

Während des einjährigen Versuchsbetriebes der Pilotanlage kam es nur gelegentlich durch Ansprechen der Überwachungseinrichtungen und Wartungsarbeiten zu Stillstandszeiten. Die Anlage läuft vollautomatisch und kann im Sanierungsbetrieb durch eine Fernüberwachung kontrolliert werden. So können die Personalkosten minimiert werden.

Eine Katalysatoralterung konnte anhand der Umsatzberechnungen nicht festgestellt werden.

6. Bewertung und Hinweise für den Anwender

6.1 Allgemeine Bewertung

Die katalytische Oxidation eignet sich nach den vorliegenden Ergebnissen sehr gut zur Umsetzung von CKW-, KW- und BTEX-haltiger Abluft einer Sanierungsmaßnahme. Selbst das am Standort vorhandene komplexe Schadstoffgemisch sowie hohe Konzentrationen, teilweise bis zu 3 g/m³ für die Summe CKW, konnten im Pilotreaktor umgesetzt werden. Auch bezüglich der Durchsatzmengen pro Zeiteinheit ist das Verfahren unter wirtschaftlich vertretbarem Aufwand zu sehr guten Leistungen in der Lage. Der Pilotreaktor konnte bei einem Katalysatorfüllvolumen von 300 l mit einem Volumenstrom von 1.200 m³/h zu behandelndem Gas beaufschlagt werden. Dies entspricht einer Raumgeschwindigkeit von 4.000 1/h.

Vergleicht man diese Raumgeschwindigkeit mit den Raumgeschwindigkeiten während der Katalysatortests, so liegt sie im unteren Arbeitsbereich der meisten Katalysatoren. Die Umsatzleistungen der Testkatalysatoren schwankte zwischen 20 und 99 %, je nach Wahl der Eingangstemperatur und der Raumgeschwindigkeit. Die Eingangskonzentrationen beliefen sich auf ca. 800 - 1.000 mg/m³. Eine weitere Erkenntnis der Testreihen ist, daß nicht alle von den Herstellern zur Verfügung gestellten Katalysatoren gleich gute Umsätze erreichten. Es wurde deutlich, daß auch in Zukunft nicht in jedem Fall bei einer ähnlichen Maßnahme auf Vorversuche verzichtet werden kann.

Das Ziel der Untersuchungen, nämlich die effektive und wirtschaftliche Umsetzung der Schadstoffe zu umweltverträglichen oder nicht umweltgefährdenden Stoffen, wurde erreicht.

Nach Auswertung der Ergebnisse haben sich vier Katalysatoren als für die Abreinigung sehr gut geeignet erwiesen. Der im Test beste Katalysator ist ein Edelmetallkatalysator und der nächstbeste verfügbare ein Mischoxidkatalysator; der zweitbeste Katalysator ist auf dem Markt nicht frei zugänglich. Da über die Standzeit der Katalysatoren keine Erkenntnisse vorliegen und sich die beiden Katalysatormassen in ihren Investitionskosten erheblich (Faktor 4) unterscheiden, werden im ersten Sanierungsjahr die beiden Katalysatoren in parallel geschalteten Anlagen einem Langzeitversuch unterzogen. Danach wird endgültig entschieden werden können, welcher der Katalysatoren unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten der geeignetste ist.

6.2 Mögliche Anwendungsbereiche

Aufgrund der Unselektivität der beiden ausgewählten Katalysatoren bezüglich der vorgefundenen Schadstoffe in der Boden- und Deponieluft ergibt sich ein sehr breites Anwendungsgebiet der Katalyse bei Sanierungsfällen mit Bodenluftabsaugung.

Selbst die bei Aktivkohleadsorption nur sehr schlecht eliminierbaren Schadstoffe Vinylchlorid und Dichlormethan sind sehr gut umsetzbar. Da die Katalysatoren mit hohen Raumgeschwindigkeiten, d.h. hohem Durchsatz im Verhältnis zur einzusetzenden Katalysatormasse, belastet werden können, ist es möglich, selbst bei einem großen Anfall an schadstoffbelasteter Luft (bis 2.000 m³/h und mehr) und hohen Konzentrationen (bis 5 g/m³ und mehr), verhältnismäßig kompakte Reaktoren zu bauen. Am Standort kommt ein in einem Container untergebrachter Katalyse-Reaktor mit integriertem Wärmetauscher für eine Durchsatzmenge von 2.000 m³/h Bodenluft zum Einsatz.

Die Katalyse ist demnach für Sanierungen geeignet, bei der durch Boden-luftabsaugung vor Ort die Schadstoffe wie CKW, KW und BTEX ausgetragen werden können.

Eine weitere Einsatzmöglichkeit besteht darin, Lösemittel, z.B. eine aufkonzentrierte Abluft einer Strippanlage, wie sie bei Grundwassersanierungen anfällt oder die Abluft einer Bodenwaschanlage abzureinigen. Die im Vergleich zur herkömmlichen Aktivkohleadsorption relativ hohen Investitionskosten amortisieren sich bei entsprechend großen Konzentrationen und Durchsatzmengen der zu behandelnden Luft meist nach wenigen Jahren (2 - 3 Jahre). Das folgende Kapitel stellt die Kosten der katalytischen Oxidation, der Kombination UV-Oxidation/Aktivkohle-Adsorption und der alleinigen Abreinigung über Aktivkohle gegenüber.

7. Kostenvergleich der Katalytischen Oxidation mit der UV-Oxidation und Aktivkohle-Adsorption

7.1 Einsatz der Verfahren

Um die Einsetzbarkeit der katalytischen Oxidation bei Sanierungen mit Bodenluftabsaugung im Vergleich zu zwei weiteren, am Modellstandort schon untersuchten Verfahren besser abschätzen zu können, werden in diesem Kapitel die Kosten für die Investition und den einjährigen Betrieb jeweils einer Katalyseanlage, einer kombinierten UV/Adsorptions- und einer reinen Adsorptionsanlage gegenübergestellt.

Aktivkohle-Adsorption

Die kennzeichnende Größe für dieses Verfahren ist die Beladepazität der verwendeten Aktivkohle. Sie steigt mit zunehmender Schadstoffkonzentration. Sie ist zudem abhängig von der Art des Schadstoffs, es gibt schwer und leichter adsorbierbare Stoffe.

Die Filter werden auf Kontaktzeiten > 5 s und Anströmgeschwindigkeiten $< 0,5$ m/s bei Formkohlen dimensioniert.

Die Ausnutzung der Aktivkohle kann durch Reihenschaltung zweier Filter erheblich verbessert werden. Im 1. Filter wird die Beladepazität für die leicht adsorbierbaren Stoffe maximal ausgenutzt, die durchgeschlagenen schwer adsorbierbaren Stoffe werden im 2. Filter zurückgehalten.

UV-Oxidation

Die UV-Oxidation erreicht bei CKW-Gemischkonzentrationen von < 300 mg/m³ Abbauraten von > 60 %, bei reinen Stoffen darüber. Auch BTEX und Kohlenwasserstoffe in geringen Mengen werden mitabgebaut. Bei steigender Konzentration bis 1000 mg/m³ sinkt der Wirkungsgrad mit dem Schadstoffgemisch des Modellstandortes jedoch rasch auf 20 %.

Der Leistungseintrag ergibt sich unmittelbar aus den verwendeten Strahlern und deren Kühlung. Bei der Auswahl der Werkstoffe ist zu beachten, daß Dichtungen, insbesondere am oder kurz nach dem Reaktor, schnell von der unkontrolliert weiterlaufenden radikalischen Reaktion angegriffen werden /12/.

Katalytische Oxidation

Die katalytische Oxidation ist je nach Auswahl des Katalysatormaterials für fast alle flüchtigen Schadstoffe geeignet.

Ein nachgeschalteter Aktivkohlefilter sollte zur Sicherheit installiert werden.

7.2 Kostenermittlung

Die vorliegende **Kostenermittlung** basiert auf den Angebotsunterlagen der Ausschreibung zur Sanierung vom August 1994. Um eine bessere Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Vorhaben zu gewährleisten, sind standortspezifische Kosten wie Erschließungskosten, Kosten für die Heranführung der Bodenluft sowie für die Einrichtung der Baustelle nicht miteinbezogen. Ebenso können bei allen Verfahren zusätzliche Kosten durch Auflagen der Behörden entstehen, z.B. durch sog. Polizei-Aktivkohlefilter, Arbeitsschutz, die Art der Grenzwertüberwachung usw..

Es wurde nicht nach Betriebs- und Investitionskosten unterschieden, weil i.a. die Anlagen nur gemietet werden und der Betrieb und die Wartung ohnehin von einer Betreiberfirma vorgenommen wird.

Die Kosten für Bereitstellung und Wartung sind vereinfachend auf den Anlagendurchsatz bezogen, weil dieser über die Mindestverweilzeit die Größe der Anlage bestimmt.

Der Verbrauch an Betriebsmitteln hingegen ist z.T. von der Schadstofffracht abhängig (z.B. Natronlauge). Er wurde anhand der Erfahrungswerte mit den Pilotanlagen, die am Standort zum Einsatz gekommen sind, berechnet.

Im folgenden werden für eine beispielhafte Sanierung die Kosten der drei Verfahrensvarianten ermittelt.

Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß für den speziellen Anwendungsfall die möglichen Kosten in Abhängigkeit von den vorgefundenen Verhältnissen ermittelt werden müssen. Die gerechneten Beispiele sind willkürlich gewählt (basierend auf Erfahrungswerten) und sollen lediglich die Kostenverhältnisse und Tendenzen aufzeigen.

Tab. 10: Kostenermittlung beispielhaft für eine mögliche Sanierungsplanung

Vorgaben:		
Volumenstrom		100 m ³ /h
Schadstoffbeladung		200 mg CKW/m ³
Massenanteile	Trichlorethen	0,769
	Dichlormethan	0,168
	Tetrachlorethen	0,013
	cis-1,2-Dichlorethen	0,029
Wirkungsgrad UV-Oxidation		65 %
Wirkungsgrad Katalyse		98 %
Betriebsstunden/a		8.520 h/a
Preise für Betriebsmittel:		
Propangasverbrauch bei Erhitzung auf 500 °C		0,011/m ³ BL
Preis Propangas		0,50 DM/l
Preis Kauf und Entsorgung A-Kohle		10 DM/kg Kohle
Beladepazität Reihenschaltung		0,05 kg LM/kg

Preis NaOH		Kohle	0,72 DM/kg
NaOH-Konzentration			45 %
Preis Katalysator			150 DM/l
Opt. Raumgeschwindigkeit			5000 l/h
Strombedarf	UV		0,056 kW/(m ³ /h)
	Katalyse		0,01 kW/(m ³ /h)
Strompreis	Bereitstellung		380
			DM/(kW*Mon)
	Verbrauch		0,25 DM/kWh
Preise für Bereitstellung und Wartung:			
Aktivkohlefilter			15 DM/(m ³ /h)
UV-Reaktor mit Röhren und Vorschaltgerät			250 DM/(m ³ /h)
Kat-Reaktor mit Wärmetauscher und Propangasbrenner			570 DM/(m ³ /h)
Wäscher mit NaOH-Zudosierung			33 DM/(m ³ /h)
Regelungstechnik Kat oder UV			100 DM/(m ³ /h)
Anlagenbetreuung			300 DM/(m ³ /h)

Tab. 11: Kostenberechnung

Jahreskosten Aktivkohle-Adsorption:	
A-Kohle-Verbrauch	3.408 kg/a
Betriebskosten	34.080 DM/a
Anlagenkosten	31.500 DM/a
Gesamt	65.580 DM/a
Jahreskosten UV-Oxidation + A-Kohle-Adsorption:	
A-Kohle-Verbrauch	1.192,8 kg/a
NaOH-Verbrauch	267,802 kg/a
Strombedarf	5,6 kW
Stromverbrauch	47.712 kWh/a
Betriebskosten	49.584,8 DM/a
Anlagenkosten	69.800 DM/a
Gesamt	119.385 DM/a
Jahreskosten Katalyse + A-Kohle-Adsorption:	
A-Kohle-Verbrauch	68,16 kg/a
Katalysator-Volumen	20 l/a
NaOH-Verbrauch	403,762 kg/a
Propangasverbrauch	8.520 l/a
Strombedarf	1 kW
Stromverbrauch	8.520 kWh/a
Betriebskosten	14.922,3 DM/a
Anlagenkosten	101.800 DM/a
Gesamt	116.722 DM/a

7.3 Kostenvergleich

Aus der Art der Kostenermittlung ergibt sich, daß die Anlagenkosten mit steigendem Durchsatz linear zunehmen.

Die Betriebsmittelkosten steigen mit der Zunahme der Konzentration. Die Nichtlinearität bei der kombinierten UV-Oxidation beruht darauf, daß mit steigender Konzentration eine Abnahme des Wirkungsgrades berücksichtigt wurde.

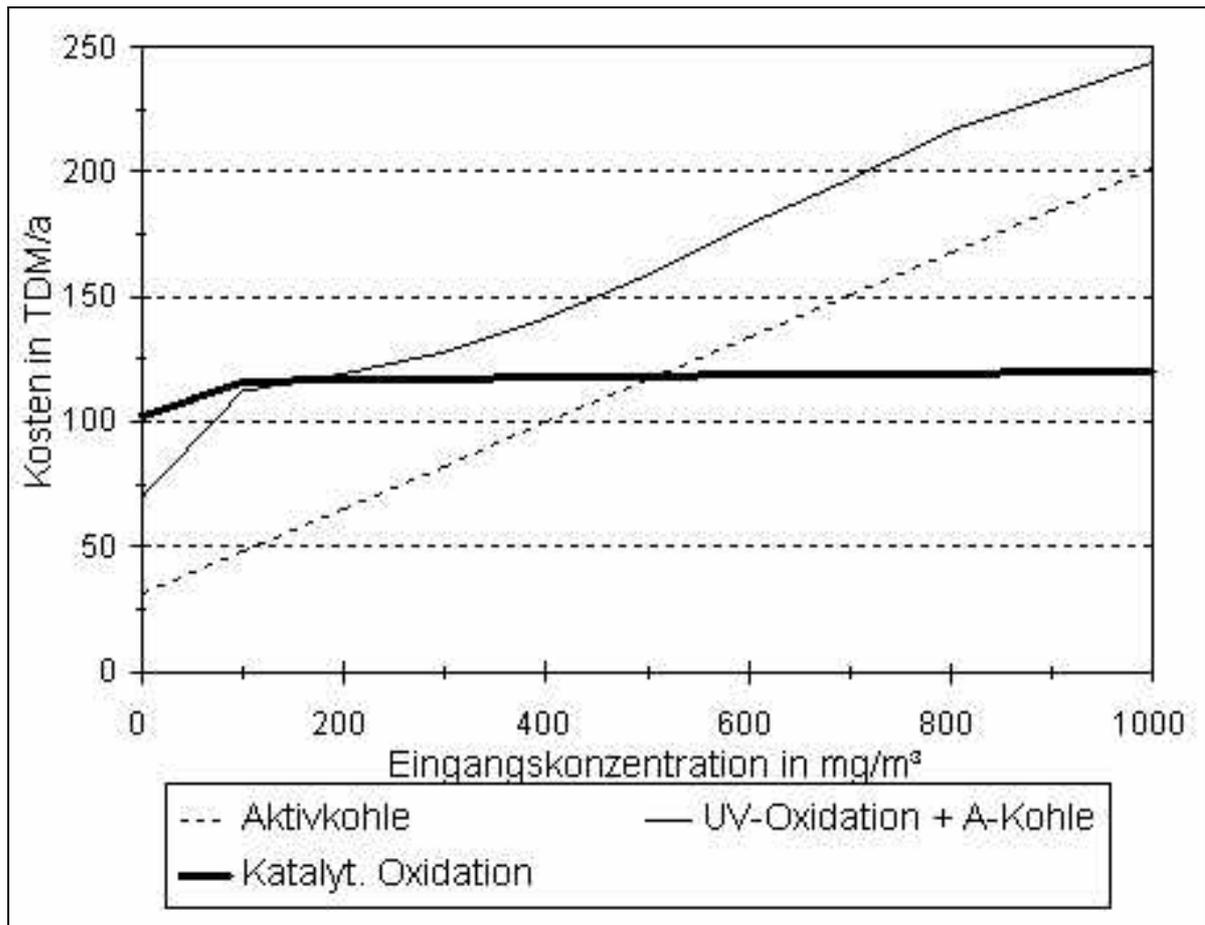


Abb. 13: Gesamtkosten pro 100 m³/h Anlagendurchsatz von Aktivkohle-Adsorption, kombinierter UV-Oxidation und Katalytischer Oxidation in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration /9/

Die Abbildung 13 zeigt, wie die Kosten für die Katalytische Oxidation mit der Zunahme der Konzentration nur sehr langsam steigen, bei der Aktivkohle-Adsorption und der UV-Oxidation hingegen recht schnell. Die nahezu selbe Steigung bei den beiden letztgenannten Verfahren findet sich ab Konzentrationen von > 400 mg/m³, wenn der Wirkungsgrad der UV-Oxidation unter 50 % sinkt und die Betriebskosten für die nachgeschaltete A-Kohle-Adsorption sich stärker bemerkbar machen. Die Katalyse schneidet bei Konzentrationen über 600 mg/m³ eindeutig günstiger ab als die herkömmliche Adsorption auf Aktivkohle.

Im Bereich von 200 - 700 mg/m³ bedarf es der Einholung konkreter Angebote. Hierbei kann es sich lohnen, gerade bei Volumenströmen unter 500 m³/h, auch die kombinierte UV-Oxidation mit nachgeschalteter A-Kohle mitzubetrachten.

Der typische Durchsatz eines UV-Reaktors beträgt nämlich zwischen 50 und 200 m³/h, der einer Katalyseeinheit 200 - 500 m³/h. Ganz deutlich wird der Vorteil der Aktivkohle-Adsorption bei kleinsten Konzentrationen, wo ihre Betriebskosten gering sind. In diesem Bereich ist die UV-Oxidation zwar kostengünstiger als die Katalyse, gegenüber der reinen Aktivkohle-Adsorption jedoch sind beide Verfahren aufgrund hoher Investitionskosten zu teuer.

Da die Anlagen in dem gerechneten Beispiel bei konstantem Durchsatz aber steigender Konzentration technisch, d.h. z.B. durch den Einbau von zusätzlichen UV-Lampen, nicht an die Konzentrationserhöhung angepaßt wurden, schneidet die Kombination UV-Oxidation/Adsorption relativ schlecht ab. Die Verringerung des Wirkungsgrades wirkt sich direkt auf den Aktivkohleverbrauch aus.

Im folgenden Beispiel (ebenfalls willkürlich gewählt) werden der Durchsatz und die Konzentration konstant gehalten.

Vorgaben für den Kostenvergleich:

- Volumenstrom 50 m³/h
- CKW-Konzentration der abgesaugten Bodenluft 1.000 mg/m³
- Abreinigung über Aktivkohle: Beladungskapazität der Aktivkohle 4 Massen-%
- Abreinigung über UV-Oxidation: Beladungskapazität der Aktivkohle 10 Massen-%, Effektivität der UV-Oxidation bezüglich Abreinigung 50 %
- Abreinigung über katalytische Oxidation: Beladungskapazität der Aktivkohle 10 Massen-%, Effektivität der katalytischen Oxidation bezüglich Abreinigung 95 %

Für dieses Beispiel berechnen sich die Investitions- und Betriebskosten in Abhängigkeit von der Betriebsdauer zu den in Abbildung 14 dargestellten Werten.

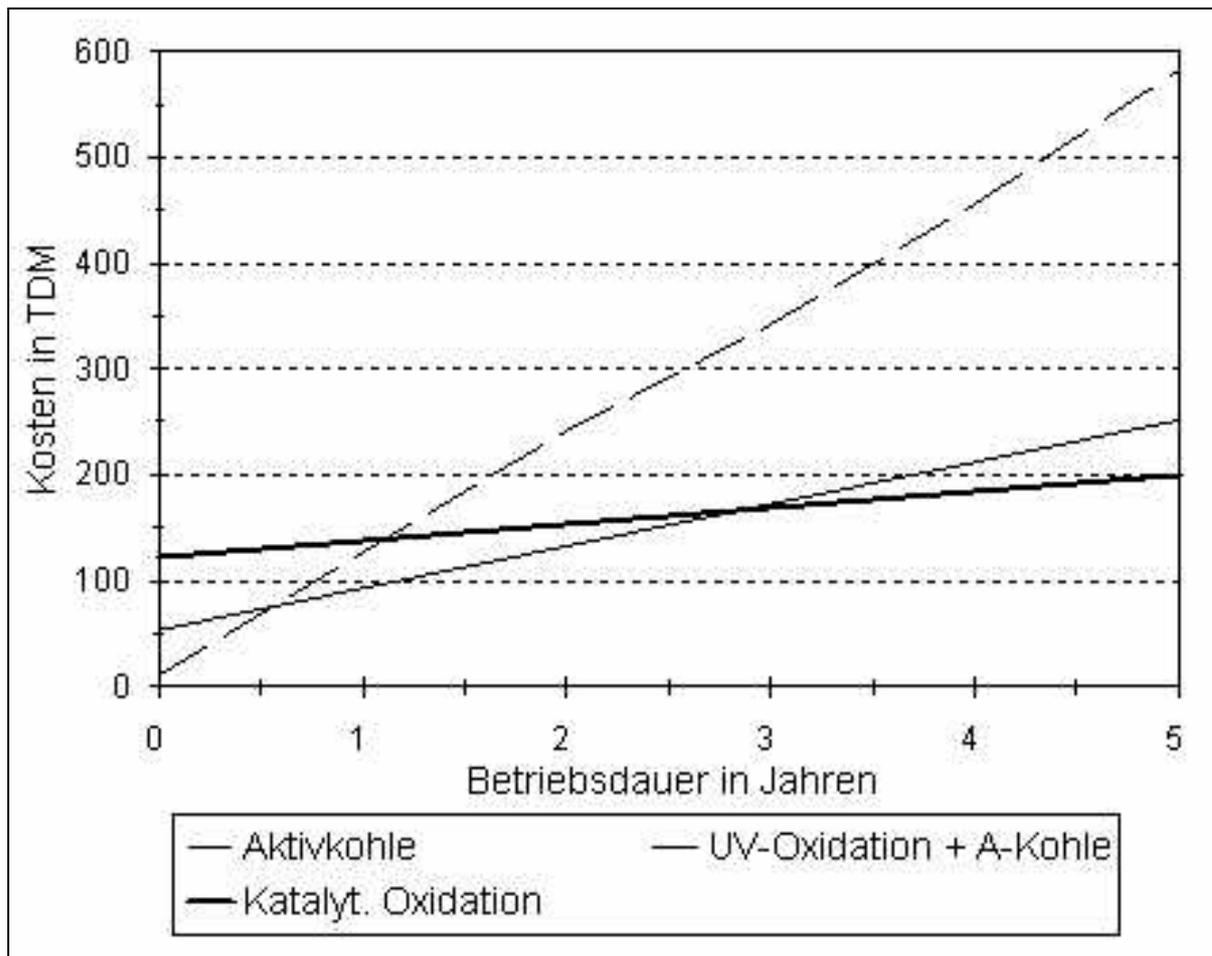


Abb. 14: Gesamtkosten in Abhängigkeit von der Betriebsdauer /11/

Die Abbildung zeigt deutlich, daß das Verfahren der katalytischen Oxidation im ersten Jahr am teuersten ist, d.h. die Investitionskosten liegen bei diesem Verfahren weit über denen der anderen beiden betrachteten Verfahren. Die Abreinigung über Aktivkohle ist im ersten Halbjahr am kostengünstigsten. Bei einer Betriebszeit über einem Jahr sind die katalytische und die UV-Oxidation günstiger als das Aktivkohle-Verfahren. Nach insgesamt drei Betriebsjahren stellt die katalytische Oxidation die günstigste Lösung, verglichen mit der UV-Oxidation und der Abreinigung über Aktivkohle, dar.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Am Modellstandort Mühlacker wurden im Zeitraum zweite Jahreshälfte 1993 bis Mitte 1994 umfangreiche Untersuchungen auf dem Gebiet der katalytischen Oxidation in der Gasphase durchgeführt.

Für die Versuche wurde die mit CKW/BTEX/KW kontaminierte Bodenluft der ehemaligen Sondermülldeponie "Eckenweiherhof" bei Mühlacker sowie die Abluft aus der Strippanlage der Grundwasserreinigung aus der erwähnten Deponie behandelt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen die Abreinigung kontaminierter Bodenluft, die Investitions- und Betriebskosten einer Anlage zur katalytischen Oxidation sowie die Wirksamkeiten, insbesondere im Hinblick auf das Sanierungsziel und dessen praktische Umsetzbarkeit sowohl für den Anwendungsfall "Mühlacker" als auch für ähnliche Altablagerungen veranschaulichen.

In den Testreaktoren wurden 16 verschiedene Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen mit unterschiedlichen Volumenströmen beaufschlagt. In einem Pilotreaktor wurde einer der Testkatalysatoren unter realen Sanierungsbedingungen betrieben, so daß ein direkter Vergleich Technikumsversuch - Sanierungsbetrieb möglich war.

Im Versuchszeitraum wurden sowohl Mischoxid- als auch Edelmetallkatalysatoren parallel auf ihre Einsetzbarkeit zur Umsetzung der verunreinigten Bodenluft untersucht.

Die Auswertung der Ergebnisse hat gezeigt, daß die katalytische Oxidation für die Abreinigung einer mit Lösemitteln belasteten Bodenluft sehr gut geeignet ist. Durch Versuche an den Testreaktoren konnten die am besten geeigneten Katalysatormassen ermittelt werden.

Unter der Voraussetzung optimaler Reaktionsbedingungen wie Starttemperatur und Raumgeschwindigkeit konnten sowohl bei einigen der Testkatalysatoren als auch an der Pilotanlage Schadstoffumsätze von über 95 % bei Durchsätzen von bis zu 500 m³/h (Pilotreaktor) und Schadstoffeingangskonzentrationen über 1.000 mg/Nm³ erhalten werden.

Die Schadstoffe werden zu HCl, CO₂ und H₂O umgesetzt. Durch eine nachgeschaltete Gaswäsche wird HCl mittels Natronlauge (NaOH) zu Kochsalz (NaCl) neutralisiert. Damit ist mit der Katalyse die Umsetzung von hochtoxischen Stoffen zu umweltverträglichen Stoffen möglich.

Bei den Versuchen wurden zwar Dioxine in nicht unerheblichen Mengen nachgewiesen. Die eigentliche Entstehung ist jedoch noch nicht abschließend geklärt. Dioxinmissionen können durch Nachschalten eines Koksfilters verhindert werden.

In die Brennerflamme vor dem Reaktor wurde CKW-haltige Deponieabluft zudosiert. Bei den in der Flamme herrschenden hohen Temperaturen kann eine Dioxinbildung nicht ausgeschlossen werden. Bei der Planung der Sanierungsanlage wurde die Brennerzuluftführung geändert. Durch Optimierung der Verfahrensführung sollte die Dioxinbildung auszuschließen sein. Messungen an der Sanierungsanlage sollen dies in Zukunft belegen.

Die Hauptbestandteile der Abluft Trichlorethen, Tetrachlorethen und das cis-1,2-Dichlorethen lassen sich mit der Katalyse ebensogut abbauen wie die, von der Aktivkohleadsorption bekannten, filtergängigen Problemstoffe Dichlormethan und Vinylchlorid.

Zwischen- und Nebenprodukte konnten nicht nachgewiesen werden, außer CO und bei einigen der Testkatalysatoren Cl_2 .

Wesentliche Einflüsse hoher Temperatur und der bei der Umsetzung gebildeten Salzsäure auf die Struktur der Katalysatoren hinsichtlich Alterung oder Aktivitätsverlust konnten nicht festgestellt werden. Auch im über einen Zeitraum von fast einem Jahr betriebenen Katalysator im Pilotreaktor wurden in dieser Hinsicht keine negativen Einflüsse nachgewiesen.

Im Versuchszeitraum konnte eine Menge von ca. 4.600 kg LCKW umgesetzt werden.

Aus wirtschaftlicher Sicht schneidet die Katalyse vor allem bei hohen Schadstoffkonzentrationen sehr gut ab. Da die Umsetzung fast vollständig abläuft, erfüllt der nachgeschaltete Aktivkohlefilter lediglich eine "Polizei-Funktion". Die Betriebskosten, die sich im wesentlichen aus dem Natronlaugen- und Brenngasverbrauch zusammensetzen, sind verhältnismäßig gering. Durch eine optimierte Wärmerückführung ist im Betrieb lediglich eine geringe Menge an Energie durch Heizung (Brenner) zuzuführen, um die Reaktion aufrechtzuerhalten.

Vor allem bei längeren Sanierungszeiten gleichen die niedrigen Betriebskosten die relativ hohen Investitionskosten im Vergleich zu alternativen Verfahren wie Aktivkohle-Adsorption o.ä. aus.

9. Literaturverzeichnis

- /1/ Jakubith, Manuel: Chemische Verfahrenstechnik. Einführung in die Reaktionstechnik und Grundoperationen. VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 1991.
- /2/ Korherr, Gajewski, Gulde, Weigert: Katalysatoren in der Altlastensanierung. Terra Tech, 1993.
- /3/ Kirchner, K.; Kaizik, A.: Grundlagen der katalytischen Abgasreinigung (VDI-Bericht 525, S. 119 - 146). Düsseldorf.
- /4/ Walter, R.: Anwendungsbeispiele für die katalytische Nachverbrennung (VDI-Bericht 525, S. 177 - 192). Düsseldorf.
- /5/ Verein Deutscher Ingenieure: Fortschritte bei der thermischen, katalytischen und sorptiven Abgasreinigung (VDI-Bericht 730). Düsseldorf, VDI-Verlag, 1989.
- /6/ Wicke, E.: Chemie-Ing.-Technik 37 (1965).
- /7/ Fritz, Wolfgang; Kern, Heinz: Reinigung von Abgasen. Würzburg. Vogel-Buchverlag, 1990.
- /8/ Weber-Ingenieure, TAUW, IFU: Modellstandort Mühlacker. Eingehende Erkundung für Sanierungsmaßnahmen/Sanierungsvorplanung E 3-4. Pforzheim, März 1993.
- /9/ Weber-Ingenieure: Modellstandort Mühlacker. Endbericht katalytische Oxidation. Pforzheim, 1995.
- /10/ Cerbe, G.: Grundlagen der Gastechnik. Carl Hanser Verlag München Wien, 1988.
- /11/ Sieg, C.: Bewertung von Versuchsreihen zur katalytischen Reinigung der abgesaugten Bodenluft einer Sondermülldeponie. Diplomarbeit an der Fachhochschule Trier. Pforzheim, 1994.
- /12/ Landesanstalt für Umweltschutz: UV-Oxidation in der Gasphase, Reihe: Texte und Berichte zur Altlastbearbeitung, 13/1994.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Verschiedene Ausführungen von Katalysatoren: links Wabenform, rechts Schüttgutform.....	5
Abb. 2: Skizze zur Erläuterung der physikalischen und chemischen Vorgänge bei der heterogenen Katalyse /1/	6
Abb. 3: Aufbau einer Anlage zur katalytischen Nachverbrennung mit anschließender Gaswäsche	12
Abb. 4: Mögliche Bauformen katalytischer Reaktoren /7/.....	13
Abb. 5: Massenanteile der Schadstoffkomponenten im Absaugbereich Deponiekörper und ungesättigte Zone (106 Messungen) /9/.....	18
Abb. 6: Vereinfachtes Verfahrensschema am Modellstandort Mühlacker.....	21
Abb. 7: Schnittzeichnung eines Testreaktors /11/	22
Abb. 8: Abbauraten von CKW_{gesamt} bei 430°C (Mischoxid), 470°C (Edelmetall) in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit /11/	28
Abb. 9: Abbauraten von CKW_{gesamt} bei 510°C (Mischoxid), 530°C (Edelmetall) in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit /11/	28
Abb. 10: Abbauraten von CKW_{gesamt} des Katalysators H 100 in Abhängigkeit von der Temperatur und Raumgeschwindigkeit /11/	29
Abb. 11: Umsatz von Pilot- und Testreaktor B 100 über der Raumgeschwindigkeit, Angaben in % /12/	31
Abb. 12: Umsatz von Pilot- und Testreaktor (B 100) über der Eingangstemperatur, Angaben in % /9/	32
Abb. 13: Gesamtkosten pro 100 m ³ /h Anlagendurchsatz von Aktivkohle-Adsorption, kombinierter UV-Oxidation und Katalytischer Oxidation in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration /9/	40
Abb. 14: Gesamtkosten in Abhängigkeit von der Betriebsdauer /11/	42

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Porendurchmesser poröser Materialien mit Erfahrungswerten für das spezifische Porenvolumen und der spezifischen Oberfläche /1/	8
Tab. 2: Typische Betriebsbedingungen und Kenndaten von Abgaskatalysatoren (Edelmetallträgerkatalysatoren) /4/	8
Tab. 3: Kenngrößen zur Berechnung von katalytischen Nachverbrennungsanlagen.....	11
Tab. 4: Gas- und dampfförmige Emissionen, Mittelwerte in mg/Nm ³	19
Tab. 5: Meßgrößen.....	24
Tab. 6: Einteilung der Katalysatoren	25
Tab. 7: Versuchseinstellungen.....	26
Tab. 8: Zusammenfassung der Dioxinmessungen während des Betriebs der Katalysator-Anlage	30
Tab. 9: Geeignete Katalysatoren für das Schadstoffspektrum am Standort /9/	33
Tab. 10: Kostenermittlung beispielhaft für eine mögliche Sanierungsplanung.....	38
Tab. 11: Kostenberechnung	39

Indexverzeichnis

A

Abluftreinigung	
Aktivkohle-Adsorption	37
allgemeine Bewertung	35
Betriebsverhalten der Pilotanlage	34
BTEX-Aromaten	30
chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW)	
.....	10, 27
CO-Abbau.....	30
Dioxinemission.....	30
Gesamtkosten.....	41
Katalysatoren	25
Katalyse	4
katalytische Einzelschritte	6
katalytische Nachverbrennung.....	12
katalytische Oxidation	37
Kostenvergleich	40
KW, Mineralöl-Kohlenwasserstoffe...	10
mögliche Anwendungsbereiche.....	36
Testkatalysatoren	33
UV-Oxidation	37
Verfahrensschema.....	20

Aktivkohle-Adsorption	
Abluftreinigung	37

B

Bodenluftsanierung - Abluftreinigung	
Aktivkohle-Adsorption	37
allgemeine Bewertung	35
Betriebsverhalten der Pilotanlage	34
BTEX-Aromaten	30
chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW)	
.....	10, 27
CO-Abbau.....	30
Dioxinemission.....	30
Gesamtkosten.....	41
Katalysatoren	25
Katalyse	4
katalytische Einzelschritte	6
katalytische Nachverbrennung.....	12
katalytische Oxidation	37
Kostenvergleich	40
KW, Mineralöl-Kohlenwasserstoffe...	10
mögliche Anwendungsbereiche.....	36
Testkatalysatoren	33
UV-Oxidation	37
Verfahrensschema.....	20

C

chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW)	
Abbauraten.....	27, 29
Abluftreinigung.....	10
Bodenluftreinigung	10
katalytische Oxidation.....	10

K

Katalysatoren	
Betriebsbedingungen und Kenndaten ...	8
Charakterisierung	7
chemische Einflüsse.....	9
Desaktivierung	9
mechanische Einflüsse	10
Katalyse.....	4
katalytische Oxidation	
Aktivkohle-Adsorption	37
allgemeine Bewertung.....	35, 37
Ausblick	43
Betriebsverhalten der Pilotanlage	34
BTEX-Aromaten.....	30
chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW)	
.....	10, 27
CO-Abbau	30
Dioxinemission	30
Gesamtkosten.....	41
Katalysatoren.....	25
katalytische Einzelschritte.....	6
katalytische Nachverbrennung	12
katalytische Oxidation.....	37
Kostenermittlung.....	38, 39
Kostenvergleich	40
Kostenvergleich mit UV-Oxidation und	
Aktivkohle-Adsorption	37
KW, Mineralöl-Kohlenwasserstoffe ...	10
Literatur.....	45
Modellstandort Mühlacker.....	1
Modellstandortprogramm.....	1
mögliche Anwendungsbereiche	36
Testkatalysatoren.....	33
UV-Oxidation	37
Verfahren	12
Verfahrensschema	20
katalytische Reaktoren	
Allgemeines	10
Bauformen.....	13
Betrieb.....	14

Gaswäscher	14	Bodenluft-/Abluftreinigung	19
KW, Mineralöl-Kohlenwasserstoffe		Grundwasserreinigung	19
Abluftreinigung	10	katalytische Oxidation.....	1
Bodenluftreinigung	10	Meßtechnik	23
katalytische Oxidation	10	Schadstoffspektrum, Konzentrationen	17
L		Testreaktoren.....	22
Literatur		Verfahrensschema.....	20
katalytische Oxidation	45	Modellstandorte	
M		katalytische Oxidation.....	1
Modellstandort Mühlacker		U	
allgemeine Standortbeschreibung.....	17	UV-Oxidation	
ausgetragene Katalysatorgifte.....	18	Abluftreinigung.....	37