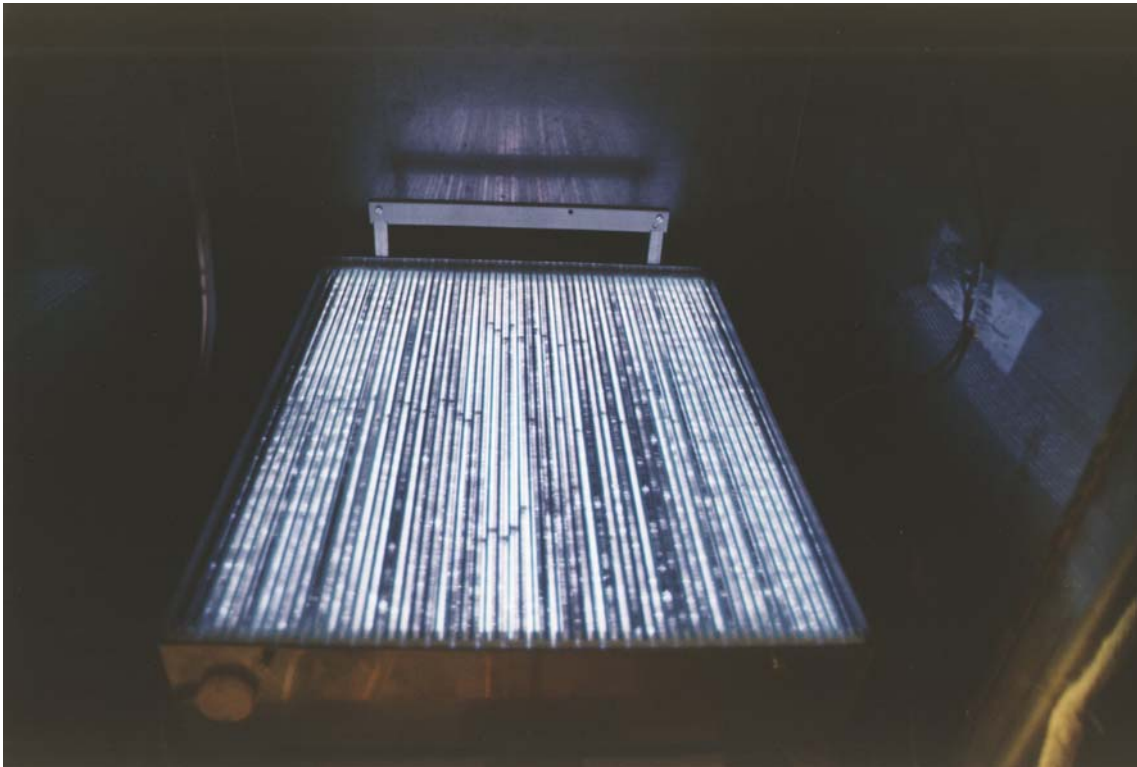


Dipl.-Ing. Rolf Rafflenbeul

vereid. u. öffentl. best. Sachverständiger für Abluftreinigungsverfahren und Luftreinhaltung

Niedertemperatur-Plasmaanlagen: Erfahrungen aus der industriellen Praxis zur Luftreinhaltung



Vortrag anlässlich des internationalen Workshops
„VOC and aerosol removal by means of plasma based and plasma assisted technologies“
am 10. September 2010 im INP Greifswald

Nichtthermische Plasma Aktiengesellschaft – NIPAG

Rafflenbeul Ingenieure

Voltastrasse 5

63225 Langen (Hessen)

Tel. 06103 / 30 09 78

Fax 06103 / 28 06 65

nipag@envisolve.com

rafflenbeul@envisolve.com

www.envisolve.com

Niedertemperatur-Plasmaanlagen: Erfahrungen aus der industriellen Praxis zur Luftreinigung

INP Greifswald am 10. September 2010

Unser Unternehmen ist seit 11 Jahren im Anlagenbau für Niedertemperatur-Plasmaanlagen (NTP) tätig. Wir haben bis heute ca. 30 Anlagen mit bis zu 80.000 m³_N/h in Betrieb. Der Erfolg unseres Unternehmens wurde durch beachtliche Förderungen des Bundesministeriums für Bildung und Forschung sowie durch Förderungen der Bundesstiftung Umwelt Osnabrück ermöglicht.

Ich hoffe, mit dem nun folgenden Teil aus der Praxis auch eine größere Tür zur Verbindung Hochschule und Anwendung öffnen zu können. Die Übertragung der kaum noch zu zählenden wissenschaftlichen Arbeiten zur Erforschung der Niedertemperatur-Plasmabildung und -reaktionen mit organischen Komponenten ist bedauerlicherweise bis heute in einem extrem schlechten Verhältnis zur industriellen Anwendung offensichtlich.

Für die industrielle Anwendung werden heute Verfahren eingesetzt, die mittel- bis hochfrequente Wechselströme zwischen 400 bis 18.000 Hz bei 12.000 bis 4.000 V gepulst oder frequenzgeregelt verwenden. Beide Systeme besitzen den Nachteil einer sehr hohen Blindstromerzeugung, die in der Regel nicht kompensiert wird.

Die Entladung selbst erfolgt in sehr unterschiedlich konstruierten Entladegefäßen, wobei wir in unserer Firma als Entladegefäße Plattenkondensatoren mit bis zu 10 m² Barrierefläche und Luftspalten zwischen Barriere und Elektrode im Bereich zwischen 1,5 bis 2,5 mm verwenden. Das Schema eines solchen Systems zeigt Bild 1.

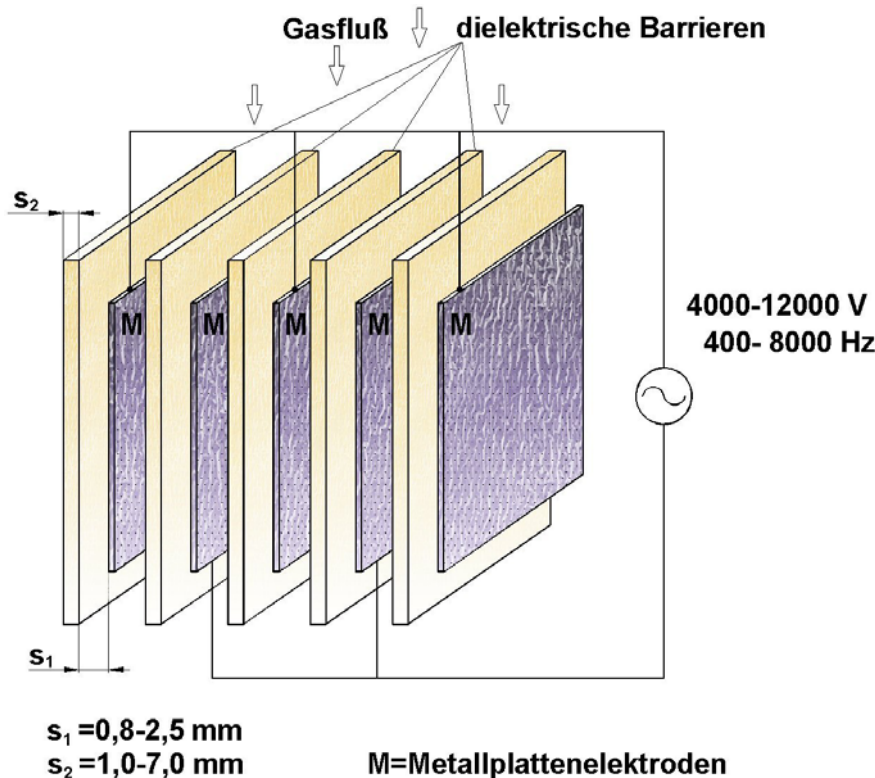


Bild 1: Schematische Darstellung der Entladegefäßes zur Faschenentladung

**Niedertemperatur-Plasmaanlagen:
Erfahrungen aus der industriellen Praxis zur Luftreinhaltung**
INP Greifswald am 10. September 2010

Die Ausführung eines solchen Entladegefäßes ist in Bild 2 dargestellt.

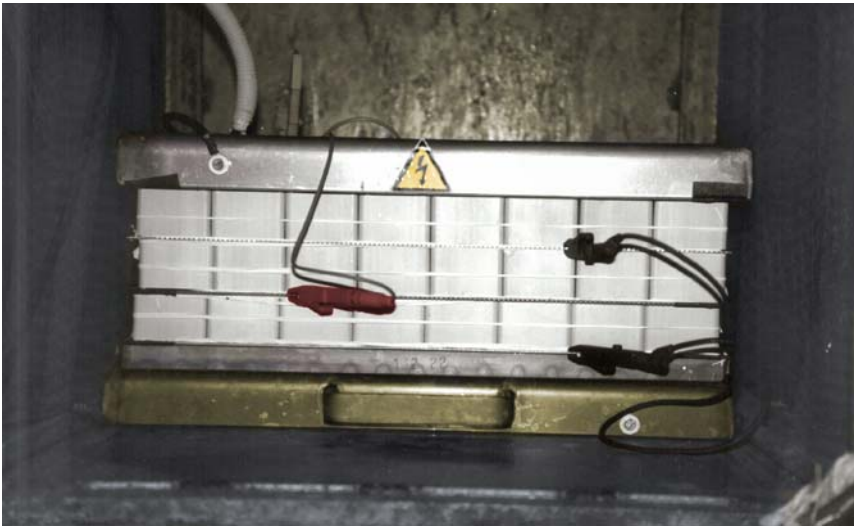


Bild 2:
Ausführung eines Entladegefäßes mit Wabenscheibenmodulen aus Cordierit (3-lagig)

In diesem Fall sind keine plattenförmigen Barrieren wie in Bild 1 sondern Honey-combs zwecks Gasdurchlässigkeit durch die Module selbst realisiert.

Ein in Betrieb befindliches Modul mit Glasbarrieren zeigt Bild 3.

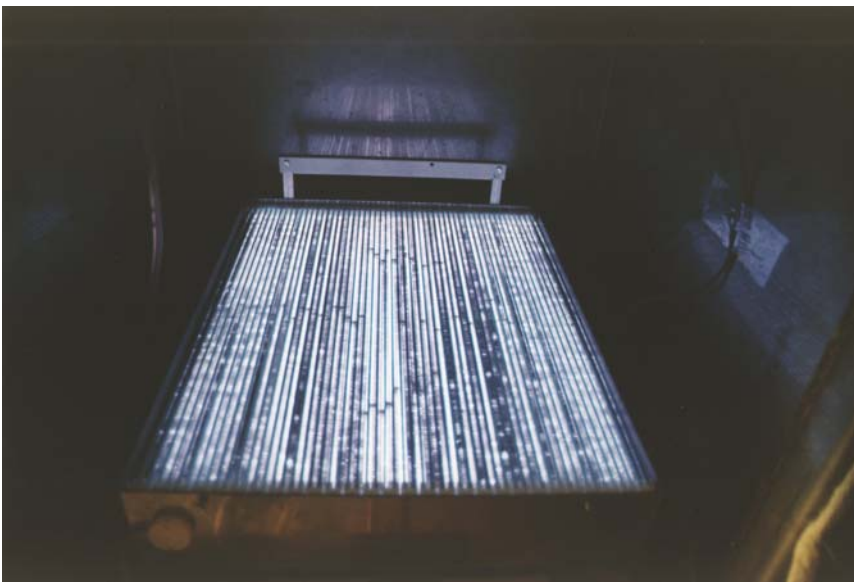


Bild 3:
Niedertemperatur-Plasma-modul mit Glasbarrieren in Betrieb
Energieeintrag: ca. 300 W,
Entladefläche: ca. 0,8 m²,
elektrische Feldstärke: ca. 25.000 V/cm bei 2,5 mm
Abstand zwischen
Elektrode und Dielektrikum

Viele naturwissenschaftliche Arbeiten zum Entladevorgang selbst vereinen den Ehrgeiz dielektrische Materialien als Barrieren mit hoher Dielektrizitätskonstante zu verwenden. Hierbei wird eine energetisch hoch optimierte Ausbeute an Paschen-Entladungen in kleinsten Räumen angestrebt. Insbesondere von Hochschulen und Universitäten wurden deshalb lange Zeit Bariumtitanate, Cordierit-Verbindungen und Titandioxidkeramik als dielektrisch hochwirksames Material bevorzugt. Titandioxid insbesondere wegen katalytischer Eigenschaften, beispielsweise zur NO_x-Oxidation.

Niedertemperatur-Plasmaanlagen: Erfahrungen aus der industriellen Praxis zur Luftreinhaltung

INP Greifswald am 10. September 2010

Die Kosten dieser mit hohem Dielektrikum vorliegenden Materialien sind jedoch der entscheidende Hinderungsgrund für die technische Verbreitung. Der zweite Grund ist die nicht zufriedenstellende elektrische Beständigkeit gegen Durchschlag im Dauerbetrieb. So können wir bis heute keine langfristig beständigen Platten- oder Röhrenkonzepte mit Dielektrizitätskonstanten >12 einsetzen, die unter technischen Bedingungen eine ausreichende Lebensdauer, das heißt >500 Stunden besitzen. Aus diesem Grunde, aber auch aufgrund der stabilen elektrischen Widerstandswerte bei höheren Temperaturen, ist man in der Praxis häufig auf Aluminiumoxidanwendungen beschränkt. Dabei sind die in Patenten vorgegebenen Empfehlungen eines hochreinen Aluminiumoxids nach unserer Ansicht nicht erforderlich.

Die heute weiterhin im Einsatz befindlichen Standardkeramiken aus Cordierit und Mullitkeramik altern bei zu starker spezifischer Belastung durch die Bildung von Weiß'schen Bezirken. Diese entstehen in noch vertretbarer Analogie zum Magnetismus in den Barrieren. Hierdurch bilden sich Zonen mit partiell stärkerer Entladung bzw. eine Fokussierung auf bestimmte Bereiche der Barrieren aus. Dies zeigen beispielsweise die Bilder 4 bis 7.



Bild 4:
Homogene Entladung an
Barrieren aus Mullitkeramik
(Flächenansicht)

Bedauerlicherweise geht diese Entladung nach längerem Betrieb in die vorerwähnte, partielle Entladung über.



Bild 5:
Fokussierte Entladung in
partiellen Barrierenbezirken
(Flächenansicht)

Niedertemperatur-Plasmaanlagen:

Erfahrungen aus der industriellen Praxis zur Luftreinhaltung

INP Greifswald am 10. September 2010

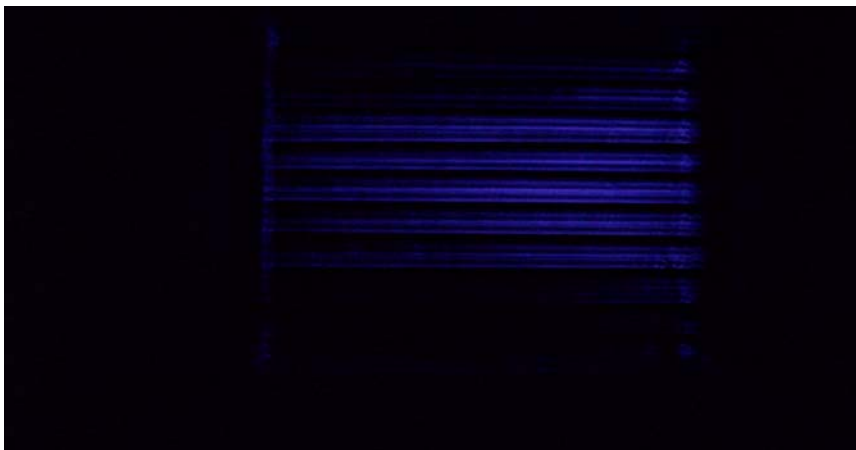


Bild 6:
Entladung in einem
Plasmamodul mit
Plattenbarrieren (Draufsicht)

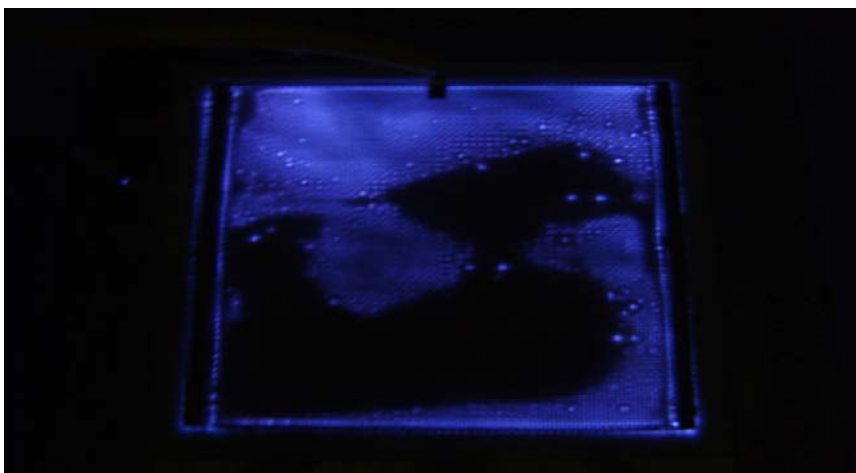


Bild 7:
Fokusartig konzentrierte
Punktentladungen auf einem
keramischen Barrierematerial
(Flächenansicht)

Die partielle Entladung an einem Dielektrikum führt aufgrund der damit einhergehenden Erwärmung und der Verringerung des elektrischen Widerstandes bei Materialien mit hoher DEK zu einer negativen Synergiebildung. Die Parzellierung von Entladebezirken auf dem Dielektrikum stabilisiert sich. Als zurzeit einzige Option zur Vermeidung dieses unerwünschten Effektes ist eine ausreichende Kühlung, das heißt ein großer Luftdurchsatz erforderlich. Die Entladekapazität eines Moduls verbleibt jedoch deutlich unter der theoretisch möglichen Entladekapazität.

Bei unseren technischen Anwendungen werden zwischen 0,5 bis 50 kW elektrische Leistung umgesetzt. Damit können Abluftmassenströme im Bereich zwischen 200 bis etwa 100.000 m³/h behandelt werden.

Dies bedeutet:

Die in solchen Abluftmassenströmen gegebenen Konzentrationen müssen mit zunehmendem Abluftvolumen abnehmen, wenn Plasmaanwendungen wirtschaftlich verbleiben sollen. Anderenfalls müssten wir uns mit Veränderung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik beschäftigen. Der große Vorteil der Niedertemperatur-Plasmatechnologie ist in der Regel durch selektiv wirksame

**Niedertemperatur-Plasmaanlagen:
Erfahrungen aus der industriellen Praxis zur Luftreinigung**
INP Greifswald am 10. September 2010

Reaktionen am Molekül ersichtlich. Stoffeigenschaften, das heißt sehr häufig, geruchsgebende Moleküle werden durch Wandlung von funktionellen Gruppen oder durch den Aufbruch von Doppelbindungen und nur im Ausnahmefall durch Totaloxidation verändert. Oxidationsreaktionen am Gesamtmolekül werden beispielsweise bei der Wandlung von Formaldehyd, bei der Oxidation von NOx oder bei der Russverbrennung genutzt.

Hierbei ist keineswegs die Ozonreaktion dominierend, überwiegend bilden sich andere Reaktionskanäle aus, indem beispielsweise in Abhängigkeit von der Luftfeuchte bei der Oxidation von Formaldehyd äußerst unterschiedliche Energiebedarfswerte ersichtlich sind. Hierbei ist zu unterscheiden, ob Formaldehyd unter extrem feuchten Atmosphären (z. B. in der Holzindustrie) oder mit nahezu trockener Luft (z. B. bei der Formaldehydherstellung) oxidiert werden muss. In diesem Fall sind unter Bezug auf das bei der Formaldehydreaktion gemessene Ozon andere Reaktionskanäle wesentlich stärker als Ozon am Abbau beteiligt. Ebenso wurde der Umsatz von Stickstoff zur Oxidation von organischen Verbindungen mit nahezu gleichen spezifischen Energieaufwendungen wie beim Umsatz mit Luft ausweisbar.

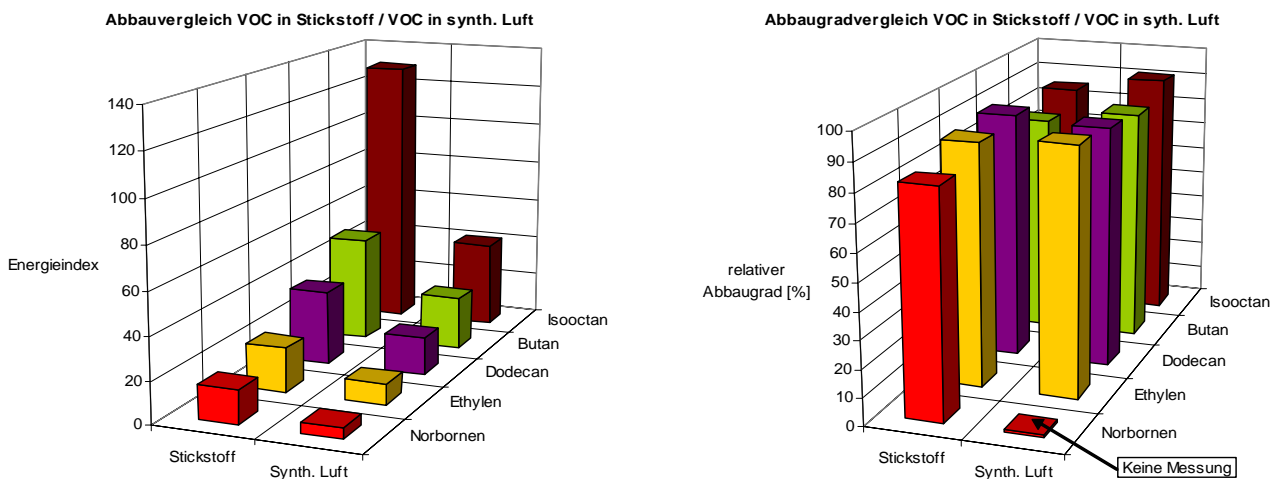


Bild 8: Abbaucharakteristik unterschiedlicher Substanzen und spez. Energiebedarf

Herr Prof. Leonhardt von der IUT hat diese Ergebnisse eines Niederländischen Doktoranten lange Zeit angezweifelt und schließlich in seinem Institut selbst den Nachweis für die hier gegebenen Reaktionen durch Kohlenstoffbilanz bestätigt.

Während als Beispiel Aromastoffe in feuchten Atmosphären günstiger oxidiert werden, ist dies bei Aminen und Schwefelverbindungen in der Regel umgekehrt. Hier stören feuchte Atmosphären, die chemische Oxidation wird mit trockneren Gasströmen effizienter geleistet.

Bevor wir diesen Sachverhalt mit praktischen Ausführungen weiter vertiefen, darf ich zunächst auf eine sehr wichtige Grundlage der industriellen Abgasbehandlung verwiesen. Die normalerweise angestrebte direkte Behandlung der Abluft gelingt mit Plasmasystemen oft deshalb nicht, weil die Abluftmassenströme viel zu groß sind, um sie durch effektiv arbeitende Plasmamodule hindurchleiten zu können. Für solche Anwendungen, bei denen das Gas direkt mit Oberflächen des Entladegefäßes in Berührung steht, verbleiben Coronaanwendungen, die jedoch in Bezug auf die

**Niedertemperatur-Plasmaanlagen:
Erfahrungen aus der industriellen Praxis zur Luftreinhaltung**
INP Greifswald am 10. September 2010

Ausbeute an Reaktionskomponenten wesentlich schlechter im Vergleich zur Ausbeute in Entladegefäßen mit Paschen-Entladungen unter atmosphärischen Bedingungen sind. Das heißt, für die Anwendung einer Niedertemperatur-Plasmaanlage wird über die Reaktionsmodule nur ein geringer Abluftstrom oder ein Frischluftstrom meist 3 bis 5% der Gesamtabluftmenge hindurchleitbar. Diese wird dann dem Abluftmassenstrom zugeführt. Natürlich hat diese Verfahrensweise den Nachteil, dass die mit nur äußerst kurzer Halbwertszeit gebildeten Radikale und Reaktionskomponenten nicht für den Abbau wirksam werden. Ein erheblicher Teil dieser angeregten Gasbestandteile zerfällt offensichtlich unmittelbar nach Austritt aus den Reaktionsmodulen. Insofern beschränkt sich die Anwendung der direkten Betriebsweise, das heißt des hundertprozentigen Durchleitens von Abgas durch die Module auf einzelne Anwendungen, beispielsweise auf die Reinigung von Inertgasen nach pharmazeutischen Prozessen, für die Behandlung nach Motorabgas oder auf die Behandlung von hochtoxischen Abluftmassenströmen, (beispielsweise in Krankenhäusern mit Keimen oder Kanzerogenenverbindungen) in der Abluft.

Wie fast immer im Leben gibt es auch hier die Ausnahme von der Regel, indem beispielsweise für die Behandlung von Stickoxiden Haarnadelmodule oder Cordierit-Wabenreaktoren höhere Gasdurchsätze erlauben (Bild 9).

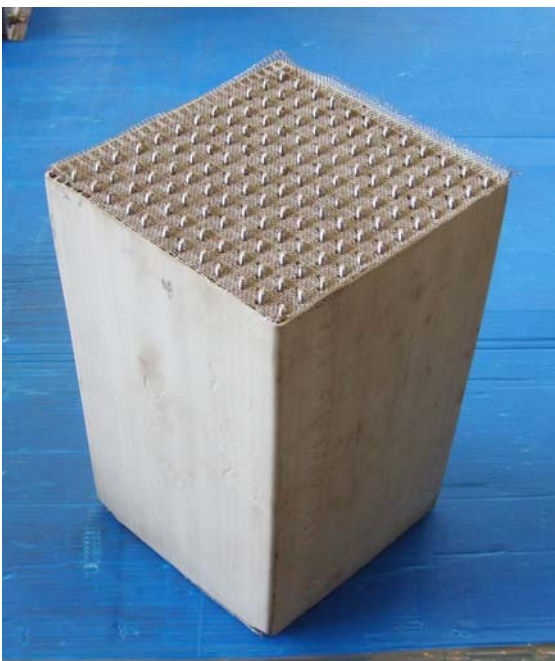


Bild 9:
**Abbildung eines Haarnadelentladegefäßes
mit Titandioxidwaben zum Nutzen von
katalytischen Nachreaktionen**

Die von unserer Firma überwiegend eingesetzte Technologie nutzt den Bypassbetrieb. Selbst hierbei erhalten wir nach ca. einjährigem Betrieb, trotz reiner Luft, Syntheseprodukte, die sich in den Modulen, insbesondere jedoch unterhalb der Module am Reaktorboden ansammeln. In Abhängigkeit von der Luftfeuchte sind dies, organische Säuren, zum Teil aber auch Carbide und andere Kohlenstoffverbindungen, wahrscheinlich synthetisiert aus CO₂, Wasserdampf und VOC-Spuren der Umgebungsluft. Diese werden im Zuge der Wartung entfernt. Nahezu immer handelt es sich um gut wasserlösliche Substanzen, so dass die Reinigung dieser unerwünschten Syntheseprodukte innerhalb von wenigen Minuten mit warmem Wasser gelingt. In diesem Zusammenhang darf ich nochmals auf die zuvor bereits avisierte Ausführung von Modulen zurückkommen, indem die homogene Öffnung zwischen Elektroden und Barrieren sehr bedeutsam ist.

**Niedertemperatur-Plasmaanlagen:
Erfahrungen aus der industriellen Praxis zur Luftreinhaltung**
INP Greifswald am 10. September 2010

Mit Haarnadelmodulen können unter Verwendung der großtechnisch für Wärmespeichermassen produzierten Extrudate über Titandioxid gleichzeitig katalytischen Funktionen, beispielsweise zur NOx-Oxidation sowie die Rückführung von Abwärme realisiert werden. Schwieriger wird es bei Systemen, die zur Beseitigung von Ruß und Stickoxiden in der Kraftfahrzeugindustrie zur Anwendung gelangen. Hier sind nur wenige Werkstoffe in der Lage, die erforderliche thermische Abreinigung durch Abbrennen von Ruß am Modul sicherzustellen. So haben wir beispielsweise zur Behandlung von Rauchgas nach Großdieselmotoren Cordierit-Barrieren mit einer Beständigkeit bis 1.000 °C und wenige andere Werkstoffe zur Behandlung einsetzen können. Diese in Untersuchungen mit bis 30 Stunden im Teillastbetrieb unter stark russproduzierenden Bedingungen eingesetzten Module müssen durch gelegentlichen Vollastbetrieb mit Rauchgas abgebrannt werden.

Die Abbaueffizienz solcher Anwendungen nach Dieselmotorabgas zeigt Bild 10.

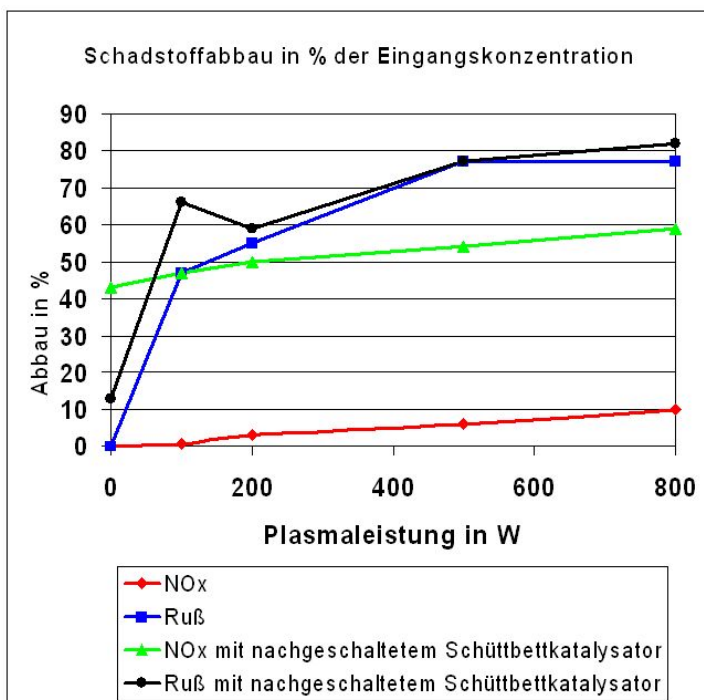


Bild 10:
Effizienz von Plasmaquellen zur Rauchgasbehandlung (Dieselabgas)

Wenn ich Ihnen nun folgend den Einsatz solcher Anlagen vorstelle, so muss ich die zunehmend notwendige Mitverwendung von Katalysatoren einbeziehen. Hier setzen wir beispielsweise Platin-, gelegentlich auch Mischoxidkatalysatoren ein, um bei moderaten Temperaturen im Bereich zwischen 100 bis 200 °C die notwendigen Umsätze mit Plasmakanälen zu erreichen. Die von verschiedenen Firmen in Europa den Plasmaanlagen nachgeschalteten Aktivkohlekatalysatoren sind, wie von uns schon lange dargestellt, meist Potemkinsche Dörfer, indem nach wenigen Tagen oder Wochen die Adsorptionsneigung dieser Kohlesysteme zusammenbricht. Wenn die Plasmaanlage gut funktioniert und hohe Leistungen erbringt, so brennen diese Aktivkohleanlagen nach kurzer Betriebszeit wegen der mitgebildeten Ozonanteile ab. Wenn es sich um so schwache Plasmaquellen handelt, dass sie einem Aktivkohlesystem, das nachgeschaltet ist, nichts anhaben können, das heißt keinen Brand auslösen können, so sind sie in der Regel auch nicht geeignet, um chemische Reaktionen ausreichend zu ermöglichen. Von großer Wichtigkeit ist jedoch, dass bei den Katalysatoren, die in diesem Temperaturbereich zu beachtende Adsorptionsfähigkeit ebenfalls mit beachtet wird. Die meisten Katalysatoren wirken auch adsorptiv und können bei einer dann

Niedertemperatur-Plasmaanlagen: Erfahrungen aus der industriellen Praxis zur Luftreinhaltung

INP Greifswald am 10. September 2010

möglichen Zündung einen Brand der Anlage verursachen. Dies ist uns bedauerlicherweise bei einer Anwendung in Dresden passiert, indem nach zwei Jahren Betrieb die Firma auf ein anderes Produkt umgestellt hat. Das hierin enthaltene Benzpyren hatte sich im Katalysator angereichert, die Anlage ist nach ca. vier Wochen Betrieb mit dem neuen Produkt in Brand geraten. Damit darf ich zur Praxis der technischen Apparate überleiten.

Bei der oben genannten Firma handelt es sich um die Firma Glatt in Dresden. In Firma Glatt werden Aromen für Nahrungsmittel, z. B. für die Teekonditionierung eingesetzt. Bei der ersten Anlage hatten wir die vorerwähnte Kombination Plasma plus Katalysator realisiert und zunächst bei etwa 180 °C und Plasmaleistungen im Bereich mit $<1,5 \text{ kW}/1.000 \text{ m}^3 \text{ Abluft/h}$ einen ausreichenden Geruchsabbau erreicht. Bei der Verwendung von benzpyrenhaltigen Produkten müssen wir bis heute die Temperatur auf ca. 250 °C anheben, so dass die Plasmaeffizienz eigentlich für diesen Anwendungsfall nicht mehr gegeben ist.

Deshalb haben wir bei der zweiten Anlage ein komplett anderes System gewählt, indem wir nun in Kombination mit Molekularsiebsieben die Abluftbehandlung mehrstufig gestalten. Das heißt wir reichern die höhermolekularen Verbindungen zunächst in einer großen vorgeschalteten Molekularsiebpufferstufe an und oxidieren die Geruchsstoffe, die durch das Molekularsieb hindurchwandern mit einer nachgeschalteten Plasmastufe. Nach einer bestimmten Anreicherungszeit von hochmolekularen Verbindungen in dem Molekularsieb bis zu drei Monaten treiben wir diese mit 300 °C heißer Desorptionsluft aus und verbrennen die VOC-Anteile der Desorptionsluft an einem Katalysator. Hiermit haben wir eine moderne, kostengünstige Abluftreinigung ermöglicht. Diese Anlage ist mit Bild 11 dargestellt.



Bild 11: Katalytisch gestützte NTP-Anlage für ca. $10.000 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$ Abluft nach der Aromatisierung von Lebensmitteln

**Niedertemperatur-Plasmaanlagen:
Erfahrungen aus der industriellen Praxis zur Luftreinhaltung**
INP Greifswald am 10. September 2010

Da 25 Minuten für einen solchen Vortrag sehr knapp sind, muss ich mich nun auf die noch verbleibende Darstellung einzelner Ergebnisse beschränken.

Mit den Bildern 12 und 13 zeige ich Ihnen deshalb Abbaureaktionen im klassischen Bereich der NTP-Technik, bei der Geruchsbehandlung.

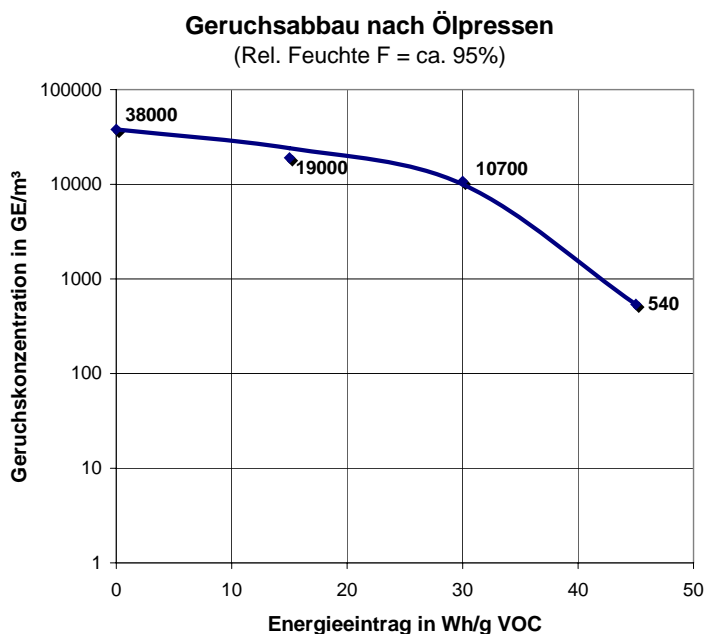


Bild 12:
Abbauergebnisse der Geruchsfracht nach Ölpressen, ohne Katalysator

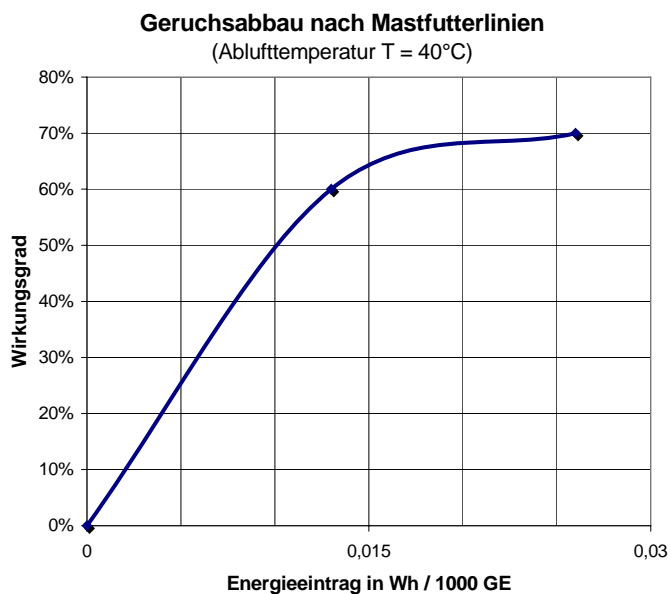


Bild 13:
Abbauergebnisse der Geruchsfracht nach Mastfutterlinien, ohne Katalysator

**Niedertemperatur-Plasmaanlagen:
Erfahrungen aus der industriellen Praxis zur Luftreinhaltung**
INP Greifswald am 10. September 2010

Die Abbauergebnisse wurden mit Anlagen erreicht, die näherungsweise dem nachfolgend mit Bild 14 dargestellten Schema für die Anwendung von bypassbetriebenen Plasmaanlagen standardisiert sind.

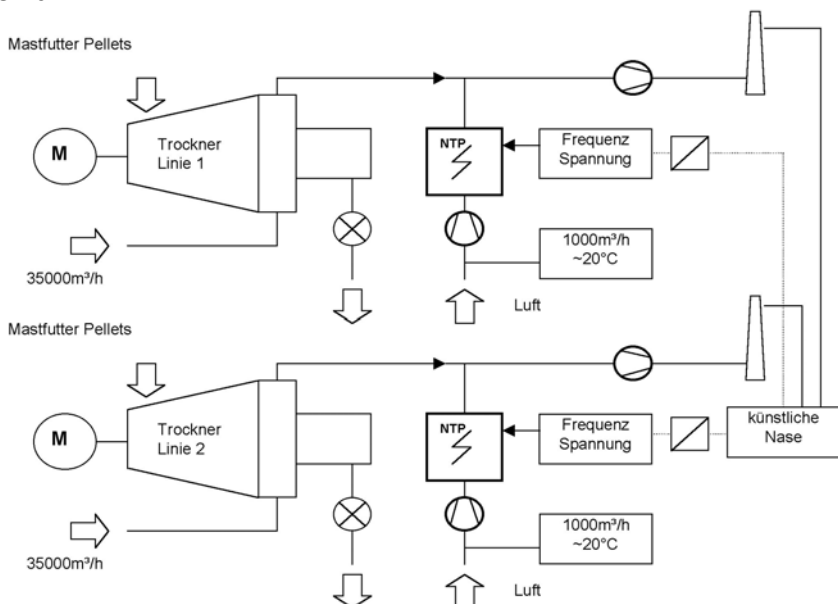


Bild 14:
Schema einer NTP-Anlage zum Geruchsabbau in Mastfutterbetrieben, in Fleisch- und Fischmehlfabriken (hochfeuchte-beladene Emissionen).

Die in Bild 14 dargestellte „künstliche Nase“ wurde bis dato nicht ausgeführt, der Betrieb der Anlagen wird nach entsprechenden Messungen von Hand eingestellt.

Abschließend darf ich mit Bild 15 den sehr hohen ökologischen und wirtschaftlichen Nutzen dieser modernen Technik im Vergleich zum Stand der alternativ verfügbaren Verfahren aufzeigen.

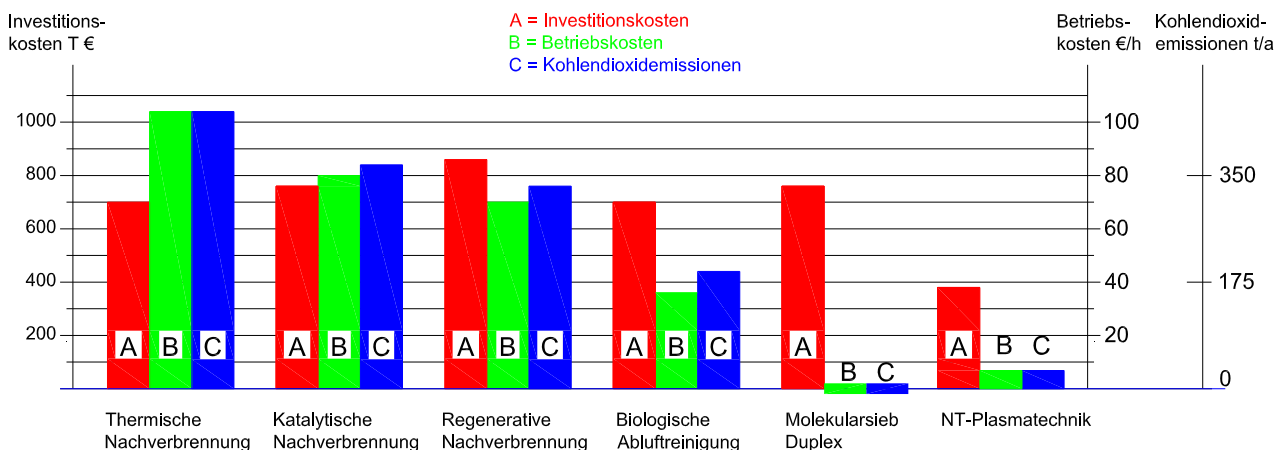


Bild 15: Investitions- und Betriebskostenvergleich von Abluftreinigungsverfahren (50.000 m³N/h) <100 mg VOC/m³ in der Aromaindustrie

Anmerkung: Die hier im Vergleich aufgezeigte Biologische Anlage wurde mit Dampf betrieben. Sie war zuvor, vor der Anwendung der Plasmaeinheit, über viele Jahre in Betrieb und wurde aus wirtschaftlichen Gründen durch die Plasmaanlage abgelöst.