

## Plasma löst Geruchsprobleme



### **Niedertemperatur-Plasmaanlagen vereinfachen Abluftreinigungsmaßnahmen**

Gerade bei geringen VOC-Konzentrationen, meist Gerüchen, gestaltet sich die Abluftreinigung aufwendig. Alternativ und ergänzend zu klassischen Abluftreinigungsverfahren ist die Integration von **Niedertemperatur-Plasmaanlagen (NTP)** von Vorteil. Denn sie benötigen wenig Platz, sind umweltfreundlich und günstig im Betrieb.

## ZUSAMMENFASSUNG

Sind geringe VOC-Konzentrationen, meist Gerüche, in einer Abluft vorliegend, entstehen meist hohe Aufwendungen für die Abluftreinigung [1].

Zwangsläufig stellt sich hierdurch die Frage: Sind die verfügbaren Abluftreinigungsverfahren umweltfreundlich?

Insbesondere verbrennend wirkende Abluftreinigungsverfahren erzeugen hohe Kohlendioxidemissionen. Deren Schädigungspotential ist oft problematischer als das der originären Emission [2].

Zunehmend gelingt es, mit Niedertemperatur-Plasmaanlagen (NTP) aufwendige Abluftreinigungsanlagen zu ersetzen. NTP-Anlagen sind kompakt, eine Aufstellung in Nischen, die Einfügung in Rohrleitungen ist möglich. Beispiele mit dem Schwerpunkt Aromaherstellung werden nachfolgend dargestellt.

## AUSGANGSLAGE

Es ist sicherlich keine Binsenweisheit, bei erwünschtem Gebrauch lösen Aromen angenehme Reize aus. Bei zu intensiver Präsenz werden sie eher gegenteilig wahrgenommen. Ein ambivalenter Charakter aller Aromen ist auch darin begründet, dass bereits kleinste Mengen eine große Wirkung verursachen. Dies ist einer der Gründe, weshalb bei der Geruchsbehebung dieser Stoffe hohe Aufwendungen erforderlich waren. Für Abluft, die aus Raumbereichen wie auch aus Prozesseinrichtungen (z. B. nach Trocknern) anfällt.

Verbleiben wir einen Moment bei einem Parfüm, das Damen besonders lieben – Chanel Nr. 5. Bereits 0,001 mg/m<sup>3</sup> Luft genügen, um den Duft dieses Glücksbringers an den Mann zu

bringen. Ebenso intensiv wirken Fleisch- oder Schinkenaromen, die, von uns geliebt, in Snacks oder als Beigabe zum Räuchervorgang den Appetit ins Unermessliche steigern sollen. Wenige Mikrogramm genügen, um einem faden Gericht Würze zu verleihen. Ganz dramatisch wird es bei den Pheronen. Dies sind Duftstoffe, die über große Entfernungen wirken. Wenige Moleküle einer solchen Duftspur locken Schmetterlinge zur Paarung oder in die Insektenfalle.

Hunderte verschiedene Aromen werden täglich produziert. Umgefüllt, ausgewaschen, in Trocknungsanlagen konditioniert oder anderen Produkten zur Verfeinerung zugesetzt. Bisher sind sehr unterschiedliche Abluftreinigungsverfahren für die hierbei anfallende Abluft im Einsatz. Thermische Nachverbrennungsanlagen, die pro Jahr mehrere hunderttausend m<sup>3</sup> Erdgas umsetzen, Regenerative Anlagen mit bis zu >700.000 m<sup>3</sup>/a Erdgasbedarf, Biologische Abluftreinigungsanlagen mit ebenfalls hohem Wasser- und Energiebedarf. Erforderlich, um mit den Nachbarn und den Behörden im guten Einvernehmen zusammen zu leben.

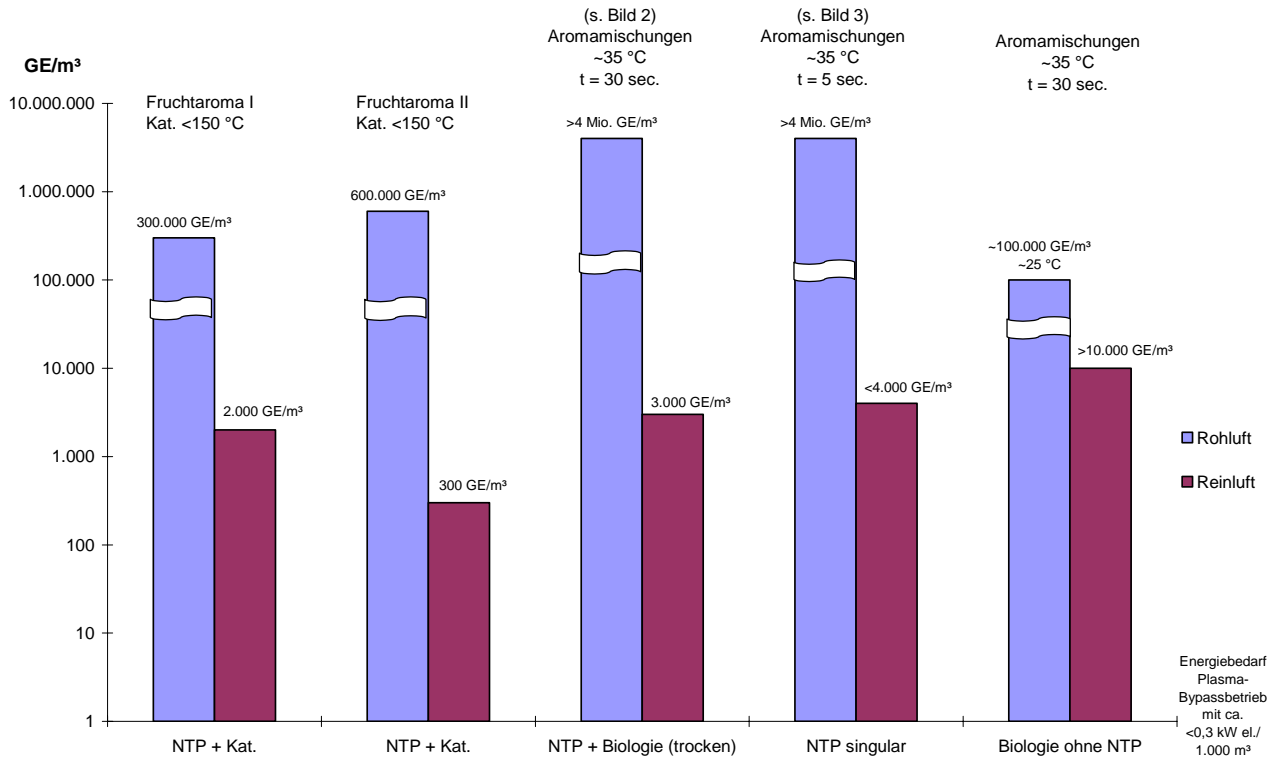
## WIE NACHHALTIG SIND KONVENTIONELLE ABLUFTREINIGUNGSVERFAHREN?

Allein für die Thermischen und Regenerativen Nachverbrennungsanlagen der großen Aromaproduzenten in Europa werden ca. 4 Mio. m<sup>3</sup>/a Erdgas verbraucht und damit fast 8,000 t/a CO<sub>2</sub> freigesetzt [3].

Auch für die Biologischen Abluftreinigungsanlagen sind enorme Energieumsätze erforderlich. Konkret war dies beispielsweise bis Mitte 2008 für zwei Biofilteranlagen in den Niederlanden

mit je 50.000 m<sup>3</sup>/h Abluftdurchsatz 550 kg Dampf/h. Zur Erwärmung und Befeuchtung aromenhaltiger Abluft. Summiert ergeben dies 4.730 t Dampf/a bzw. ca. 150.000 €/a Energiebezugskosten. Äquivalent entspricht dies einem Erdgasbedarf von gerundet 300.000 m<sup>3</sup>/a mit einer CO<sub>2</sub>-Emission von gerundet 600 t/a. Damit sind die Betriebskosten der Biologischen Abluftreinigung allein für Energie nahezu vergleichbar mit denen für Regenerative Abluftreinigungssysteme. Da alle drei Jahre ein hoch kostenintensiver Materialaustausch erforderlich war, verteuerte sich der Betrieb der Biologischen Abluftreinigungsanlagen im Vergleich zu Regenerativen Systemen enorm. Deshalb sollten bereits 2006 diese Biologischen Abluftreinigungsanlagen durch Regenerative Nachverbrennungseinheiten ersetzt werden. Die Planungen waren abgeschlossen, die Kosten ermittelt und ein Lieferant für die Lieferung der Anlage bereits ausgewählt.

Parallel durchgeführte Untersuchungen zum Geruchsabbau von Aromen in den Firmen Symrise und Givaudan ermöglichten erstmals ab 2007 den Einsatz von Plasmastufen zur Beseitigung der Geruchsemissionen in Firma Givaudan. Hierbei war die kompetente Unterstützung der zuständigen Behörden und das Vertrauen in das Verfahren insbesondere in den Niederlanden die wichtigste Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung dieses Verfahrens. Quasi mit den letzten Versuchsreihen gelang es, die Abbauleistung der Biofilter durch unmittelbar vor dem Filter injizierte Plasmagaben so zu steigern, dass die von amtlichen Instituten kontrollierte Geruchsminderung auch bei Raumtemperaturen als ausreichend offensichtlich wurde (siehe Bild 1).



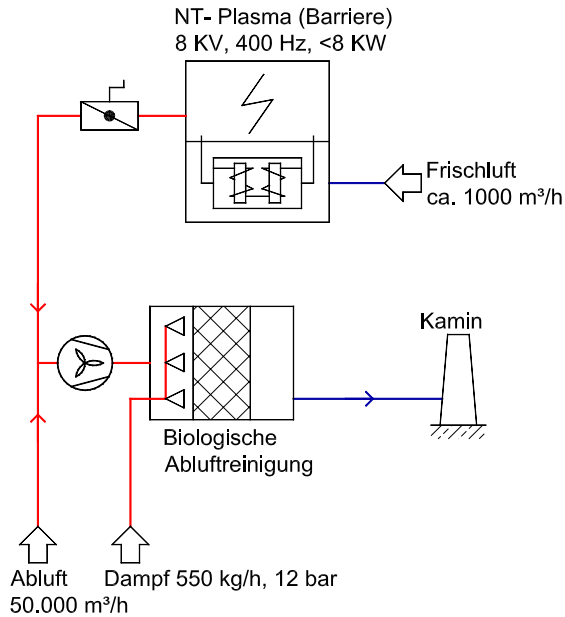
**Bild 1: Geruchsreduktion von Aromastoffen mittels Niedertemperatur-Plasmatechnik in Kombination mit Biologischen Abluftreinigungsanlagen und Mischoxidkatalysatoren**

Die Mikroorganismen wurden mittels spezieller Plasmareaktionen in ihrer Arbeit entlastet. Wahrscheinlich haben sich gebildete Peroxyde im Biobeeet positiv auf die Biozönose ausgewirkt. Die permanenten Beschwerden von Anliegern waren seit diesem Erfolg bis auf zwei nachweislich mit Ausfällen der Plasmaanlage verknüpfte Störungen beseitigt. Parallel hierzu wurden bei einem Aromaverarbeiter in Dresden, der Firma Glatt/IPC, bereits 2006 unter Nutzung plasmatechnisch verwendbarer Katalysatoren Geruchsemission von >500.000 GE/m³ auf <math><3.000 \text{ GE/m}^3</math> abgesenkt. In diesem Fall waren jedoch Betriebstemperaturen mit bis zu 180 °C, bei zwei Produkten bis 280 °C, notwendig. Mittels Plasma wurde es möglich,

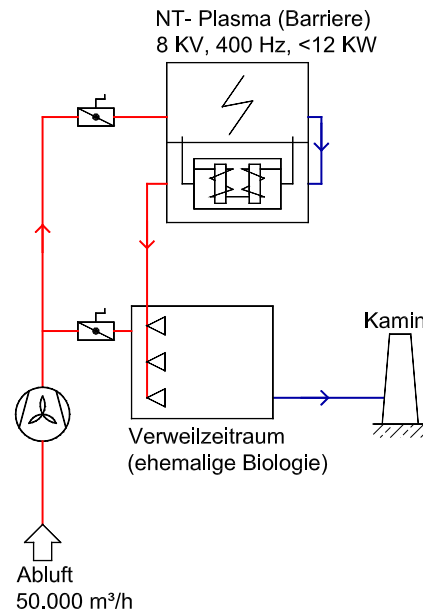
die ansonsten erforderliche Betriebstemperatur des Katalysators mit ca. 310 bis 330 °C entscheidend zu verringern. Zeitgleich durchgeführte Untersuchungen bei Firma Symrise in Holzminden ermöglichten zwischenzeitlich Geruchsabbauraten mit >99,9% bei Temperaturen <math><110 \text{ °C}</math>. Aufgrund fehlender Referenzanlagen zum damaligen Zeitpunkt wurde bei Firma Symrise noch eine teure und energieaufwendige Regenerative Abluftreinigungsanlage installiert. In Firma Givaudan gelang es, im Einvernehmen mit der Behörde die Versuche fortzusetzen, so dass eine solch teure und energieaufwendige Anlage eingespart werden konnte.

Zwischenzeitlich werden bei ca. 40 °C so gute Ergebnisse erreicht, dass die Biologische Funk-

tion komplett aufgegeben wurde. Entsprechend den behördlichen Messungen wird die Abluft nun mit ausreichendem Wirkungsgrad alleine über Plasmaaktionen abgereinigt (siehe Bild 3). Das Bauwerk des Biofilters wird als Vorrichtung zum Erreichen einer ausreichend langen Reaktionszeit mit verwendet. Die laufenden Kosten (ohne Materialaustausch!) sind von bisher ca. 20,00 €/h auf 1,20 €/h reduziert. Für die Umwelt bedeutsam und für die Nachhaltigkeit eines Abluftreinigungsverfahrens entscheidend ist jedoch die enorme Kohlendioxidreduktion, ohne die eine Nachhaltigkeit jedes Abluftreinigungsverfahrens zu Recht infrage gestellt werden muss (siehe hierzu Bild 6).



**Bild 2:** Verfahrensprinzip der plasmagestützten Biologischen Abluftreinigungsanlage



**Bild 3:** Verfahrensprinzip der verbliebenen singulären Plasmastufe zur Geruchsbeseitigung

## WAS IST NIEDERTEMPERATURPLASMA?

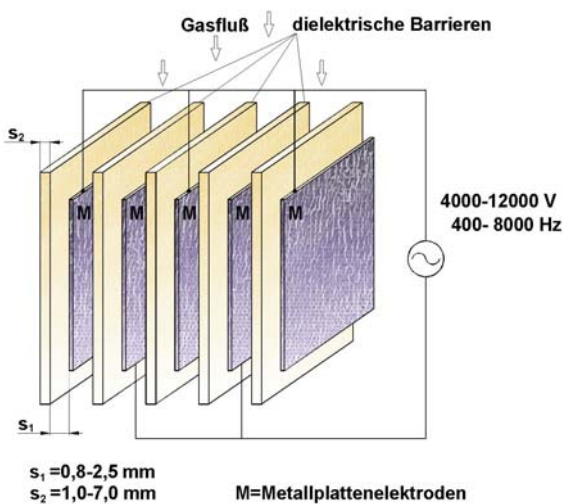
Als Plasmazustände bezeichnet man energetisch hoch angereicherte Gasmoleküle oder -atome. Bekannt sind hierbei Thermische Plasmen, bei denen ab ca. 2.500 °C Elektronen vom Atom dissipieren. Mittels der Niedertemperatur-Plasmatechnik werden ähnlich hohe Energiezustände in Gasmolekülen oder Gasatomen durch Elektrizität bei Raumtemperatur erreicht. Da hierbei auch die Schwingungswerten der Atome analog zu Temperatureffekten erheblich vergrößert werden, spricht man vom Niedertemperatur-Plasma. Vier wesentliche Merkmale kennzeichnen die Funktion des Niedertemperatur-Plasmazustandes in einer Gasatmosphäre.

1. Die Schwingungswerte eines Moleküls oder Atoms wird bereits bei Raumtemperatur durch elektrische Wechselfelder erhöht.

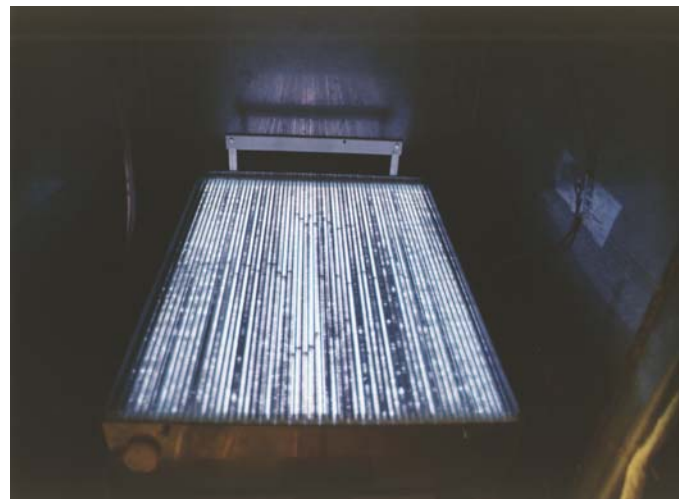
2. Elektronenströme werden durch mittelfrequente Wechselfeldspannungen in einem Gas zu Elektronenanreicherungen oder zu Elektronendissipationen in Molekülen/Atomen genutzt. Dies bedeutet, es entstehen positive oder negative Ladungen (Ionen) in Gasatmosphären.
3. Es finden Elektronenfluktuationen statt. Dies beinhaltet die Verlagerung eines Elektrons von einer äußeren auf eine innere Schale. Dies wird durch freigesetzte Lichtquanten beobachtbar.
4. Chemische Verbindungen entstehen (z. B. Ozon, Stickoxide usw.). Diese reagieren bei niedrigen Temperaturen mit organischen Verbindungen. Es entsteht somit ein reaktionsfähiges Gas, welches zur Oxidation der Geruchsstoffe unmittelbar in einem Plasmareaktor, alternativ hierzu in einer Mischstrecke zur Reaktion mit VOC-Verbindungen nutzbar ist.

Plasmazustände werden durch Elektrizität, genau genommen durch mittelstarke elektrische Felder erzeugt. Die hierfür erwähnenswerte Besonderheit zur Erzeugung des elektrischen Feldes ist ein in einem Plattenkondensator bewusst hergestellter Luftspalt. Im Gegensatz zu konventionellen Kondensatorbauarten, bei denen das Dielektrikum unmittelbar mit den Elektroden zusammengefügt ist, besteht somit zwischen dem Dielektrikum und den Elektroden ein Luftspalt, in dem sich das elektrische Feld ausbildet. Durch diesen Luftspalt wird das zur Reaktion vorgesehene Gas geleitet (siehe Bild 4).

Die zweite Besonderheit ist die Betriebsweise des Kondensators, der nicht, wie ansonsten bekannt mit Gleichstrom, sondern mit Wechselstrom bei Frequenzen zwischen 50 und 20.000 Hz eingesetzt wird. Durch die ständige Potentialänderung entsteht ein permanenter Elektronenfluss, mit dem die Gasmoleküle zusammentreffen. Dabei bilden sich die Plasmazustände aus.



**Bild 4: Aufbau Entladevorrichtung (Plattenkondensator)**



**Bild 5: Plasmaquelle in Betrieb (Bauart: Dr. R. Mann)**

Als Reaktionsgas kann sowohl Abgas als auch reine Luft eingesetzt werden. In der Regel sind die Abgasmassenströme so groß, dass sie nicht durch eine Plasmaquelle geführt werden können. Insofern wird ein Teilstrom des Abgases oder reine Luft (ca. 10% der Abgasmasse) im Plattenkondensator aktiviert und später der Gesamtabluft zugegeben. Entscheidend ist, dass genügend Moleküle eines Gasstroms ausreichend aktiviert werden. So gelingt es, bspw. in reinen Stickstoffatmosphären einen hochaktiven (ionisierten) Stickstoff herzustellen, der nun mit deutlich höherem Reaktionspotential als Sauerstoff zur Oxidation organischer Verbindungen eingesetzt werden kann [2].

Die direkte Betriebsweise besitzt jedoch den Vorteil, dass neben der Anregung des Reaktionsgases auch gasförmige Bestandteile der originären Emission im direkten Kontakt mit Elektronen befindlich sind und somit bereits im Entladegefäß zumindest teil-

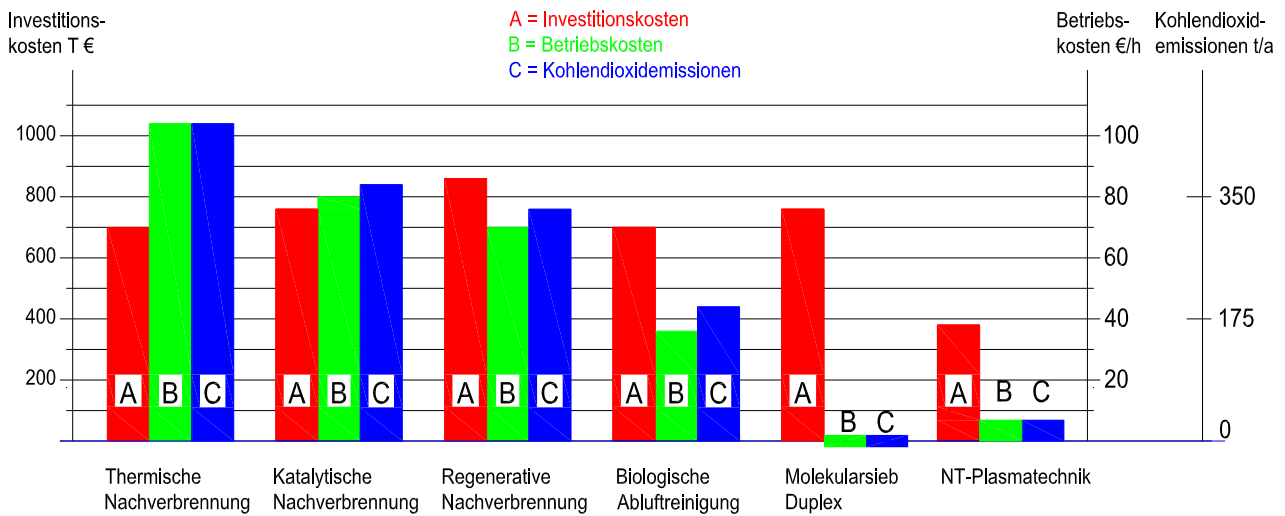
weise zersetzt werden können. Da die meisten Radikale nur eine sehr geringe Halbwertszeit besitzen, kann in manchen Fällen die ausschließlich direkte Betriebsweise als einziges Verfahren ausreichend wirkungsvoll eingesetzt werden.

Eine in Betrieb befindliche Plasmaquelle der ersten Generation zeigt Bild 5. Die Luft strömt von oben durch das Plasmamodul. Das hier ersichtliche blaue Leuchten an den Schnittkanten der Glasbarrieren ist durch die zuvor erwähnte Fluktuation gegeben, indem Elektronen von einer äußeren Schale zu einer inneren Schale dissipieren. In diesem Falle werden bekanntermaßen Lichtquanten freigesetzt, die in der hier gegebenen Luftatmosphäre das blaue Leuchten ermöglichen. Bei dieser Ausführung wurde die Abluft in der Regel durch das Modul geführt, während heute bei modernen Technologien zunehmend saubere Frischluft über die mit keramischen Barrieren be-

stückten Plasmamodule geleitet wird.

### **DIE UMWELTFREUNDLICHKEIT UND NACHHALTIGKEIT DER ABLUFTREINIGUNGSVERFAHREN**

Verdeutlichen wir uns die zuvor genannten Energiebedarfswerte der unterschiedlichen Abluftreinigungssysteme und hiermit verknüpft die Nachhaltigkeit oder Umweltfreundlichkeit eines Abluftreinigungsverfahrens. Mit Bild 6 ergibt sich eine nicht weiter zu kommentierende Vorteilhaftigkeit für Plasmaanlagen insbesondere in Kombination mit den nachfolgend dargestellten Molekularsiebanwendungen. Hierbei bleibt zunächst außer Ansatz, dass solche Anlagen wartungsarm sind, nahezu ohne Verschleißteile arbeiten und hinsichtlich Platzbedarf ein Drittel bis ein Fünftel der konventionellen Abluftreinigungsverfahren beanspruchen.



**Bild 6: Investitions- und Betriebskostenvergleich von Abluftreinigungsverfahren (50.000 m³/h), <100 mg VOC/m³ in der Aromaindustrie**

Die zuvor ausführlich behandelte Niedertemperatur-Plasmatechnik wird in Verbindung mit Molekularsiebssystemen für weitere Anwendungen geöffnet. Bei solchen Duplex-Systemen, in denen Molekularsiebanlagen untereinander oder gemeinsam mit Plasmaanlagen zum Einsatz gelangen, werden in der ersten Molekularsiebstufe die Geruchsstoffe adsorbiert und nach einer mehrtägigen bis mehrwöchigen Speicherung (bis zu drei Wochen) innerhalb von zwei Stunden mit bis zu 350 °C heißer Luft

desorbiert. Diese (nun hoch aufkonzentrierte) Luft wird in einem nachgeschalteten Katalysator verbrannt. Die Desorption ist erforderlich, weil die alleinige Zugabe plasmaaktivierter Luft den VOC-Abbau nicht ausreichend sicherstellen kann oder weil sehr hohe Konzentrationsspitzen in einer Emissionsganglinie die Plasmatechnik überfordern würden.

Bei diesen Anlagen werden nach nunmehr dreijähriger Erfahrung Energiebedarfskosten mit <1 €/h x 20.000 m³/h Abluft möglich. Ei-

ne solche Anlage zur Beseitigung von Aromaemissionen aus Raumbereichen von Produktionsanlagen zur Aromaverarbeitung zeigt Bild 7. Die aromahaltige Abluft aus den Raumbereichen wird mit einer molekularsiebgestützten Plasmaeinheit 99% gereinigt. Nach ca. drei Wochen Betriebszeit wird für das Molekularsieb ein ca. zwei- bis dreistündiger Regenerationsprozess erforderlich.



**Bild 7: Molekularsiebgestützte Plasmaeinheit mit katalytischer Regeneration für 12.000 m³/h**

Diesbezügliche Abluftreinigungsanlagen können sowohl mit direkten Plasmareaktionen im Molekularsieb selbst als auch mit nachgeschalteter Plasmastufe betrieben werden. Im ersten Fall werden die Molekularsiebe mit aktivem Eisenoxid dotiert. Im zweiten Fall wirkt das Molekularsieb als Glätter beim Auftreten sehr hoher Geruchsemissionen (z. B. beim Verschütten von Aromalösungen im Arbeitsraum wird der Geruchspeak im Molekularsieb zwischengespeichert und zeitverzögert abgegeben). Da die Geruchsintensität der Stoffe so extrem hoch ist, gelingt zum heutigen Zeitpunkt die komplette Abbaureaktion im Molekularsieb noch nicht in ausreichender Form. Deshalb die vorerwähnte notwendige thermische Regene-

ration in Verbindung mit einem winzigen Katalysator zur Oxidation des Desorptionsgases.

Die Investitionskosten für eine solche Anlage sind bei einem abgesaugten Raumvolumen von ca. 12.000 m<sup>3</sup>/h mit näherungsweise 180.000 € ersichtlich, die Betriebskosten betragen ca. 1 €/h.

## ZUKUNFTSASPEKTE

Die zwischenzeitlich verbesserten keramischen Barrieren erlauben zunehmend günstigere Stromumsätze und hiermit verknüpft weitere Verbilligungen der Abluftreinigungstechnik. In gleicher Weise können Plasmastufen mit Katalytischen Anlagen verbunden werden, so dass eine weitergehende

Absenkung der ansonsten erforderlichen Katalysatoran-springtemperatur gelingt. Es besteht die Vermutung, dass insbesondere durch die Anwesenheit von Ozon die Katalysatorgrenzflächen auch bei niedriger Temperatur aktiv verbleiben.

Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse und zurzeit in der weiteren Entwicklung befindlichen Arbeiten werden durch das Ministerium für Bildung und Forschung gefördert. Partner dieser Entwicklung sind die Firma UGN-Umwelttechnik GmbH in Gera und das Sächsische Textilforschungsinstitut e.V. in Chemnitz [4].

## LITERATUR UND REFERENZEN

- [1] R. Rafflenbeul: „Geringe Kosten für gering konzentrierte Abluft“ in wlb 6/2008
- [2] Biologische und Nichtthermische Plasmaanlagen zur Luftreinhaltung nach mechanisch biologischen Abfallbehandlungsanlagen.  
Vortrag BEW Bildungszentrum für die Entsorgungs- und Wasserwirtschaft GmbH Duisburg,  
10.11.1998
- [3] Schätzung der Verfasser nach Mitteilungen der Firmen Symrise und Givaudan
- [4] BMBF-Verbundprojekt: „Senkung des Energieverbrauchs bei der Behandlung problematischer Abluftemissionen durch eine Verfahrenskombination aus Niedertemperaturplasma und biologischem Rieselbett“ Nr.: 01LY0821C  
Verbundpartner:  
Firma Sächsisches Textilforschungsinstitut, Chemnitz;  
Firma UGN-Umwelttechnik GmbH, Gera;  
Firma Nichtthermische Plasma Aktiengesellschaft (NIPAG), Langen

## VERFASSER

Jan van den Berg  
in Firma  
**Givaudan Nederland Naarden B.V.**  
28 Huizerstraatsweg  
NL - 1411 GP Naarden  
NIEDERLANDE

Rolf Rafflenbeul  
in Firma  
**Rafflenbeul Ingenieure**  
Voltastraße 5  
D - 63225 Langen (Hessen)  
DEUTSCHLAND