

Herausforderungen der neuen TA Luft für Anlagenbetreiber

Jörg Stockinger und Wolfgang Doczyck (Essen)

Seit einigen Jahren arbeitet das Umweltbundesamt an einer Novellierung der Technischen Anleitung Luft (TA Luft). Hauptaugenmerk hierbei ist die Umsetzung von EU-Recht in nationales Recht, wie zum Beispiel bei der Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa. Oder auch die Richtlinie 2001/81/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2001 über nationale Emissionshöchst-mengen für bestimmte Luftschadstoffe. Die umfangreichen Änderungen bzw. Anpassungen und die damit einhergehenden Diskussionen mit Interessengruppen und Verbänden haben den ursprünglichen Zeitplan, der den Beschluss der neuen TA Luft bereits für Herbst 2017 vorsah, durchkreuzt, sodass die TA Luft tatsächlich wohl erst in dieser Legislaturperiode zum Beschluss vorgelegt wird.

Eine der gravierendsten Änderungen unter anderem für Kläranlagen bedeutet die Verschärfung des Emissionsgrenzwertes für Formaldehyd (CH₂O). Formaldehyd gilt zweifelsfrei als „krebs-erregend für den Menschen“ (CMR-Gefahrstoff). CMR-Stoffe (karzinogene, mutagene und reproduktionstoxische Stoffe) zählen zu den besonders gefährlichen Stoffen und sollten durch weniger gefährliche Stoffe substituiert werden. Eine wichtige Quelle für Formaldehyd-Emissionen sind unvollständig ablaufende Verbrennungsprozesse in Verbrennungsmotoren.

Strengere Grenzwerte

Bereits in § 17 Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) steht, dass ein Betreiber schädliche Auswirkungen auf die Umwelt gemäß dem Stand der Technik vermeiden muss. Die TA Luft konkretisierte den Stand der Technik in der noch geltenden Fassung (2002) für mit Klärgas befeuerte Gasmotoren bei Formaldehyd mit 60 mg/m³ und einem Messzyklus von drei Jahren zur Überprüfung der Emissionen. Die Vollzugsempfehlung der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Immissionsschutz (LAI) vom 9. Dezember 2015 fordert, die Grenzwerte für Formaldehyd weiter zu senken, da „Formaldehyd ein karzinogener Stoff mit besonderen Eigenschaften ist“. Das Ministerium für Wirtschaft, Energie, Industrie, Mittelstand und Handwerk des Landes Nordrhein-Westfalen hat diese Forderungen 1 : 1 übernommen und mit entsprechendem Ministerial-Erlass vom 26. April 2016 die zuständigen Bezirksregierungen aufgefordert, diesen neuen Stand gemäß der Vollzugsempfehlung umzusetzen. Die Bezirksregierungen müssen somit auf Basis des Erlasses die Einhaltung der neuen Grenzwerte, die nachfolgend gelistet sind, durchsetzen:

- Für Neuanlagen, für die zum Stichtag 5. April 2016 noch keine Genehmigung vorlag oder das Genehmigungsverfahren noch nicht eingeleitet wurde, gilt: Grenzwert Formaldehyd im Abgas: 30 mg/m³ sowie jährlich Abgasmessungen. Ab 1. Januar 2020 gelten: 20 mg/m³
- Als Übergangsregelung für Altanlagen (BHKW, die mit Biogas, Erdgas, Grubengas oder Klärgas betrieben werden) gilt: Bei aktuell gemessenen Emissionswerten an Formaldehyd von mehr als 40 mg/m³ sollen Emissionswerte von 30 mg/m³ spätestens ab dem 5. Februar 2018 eingehalten werden. Bei aktuell gemessenen Emissionswerten an Formaldehyd von maximal 40 mg/m³ sollen Emissionswerte von 30 mg/m³ spätestens ab dem 5. Februar 2019 eingehalten werden.

Einsatz von Katalysatoren

Die genannten neuen Emissionsgrenzwerte sind von Zündstrahl- und Magermotoren in der Regel ohne zusätzliche Abgasbehandlungsschritte nicht zu erreichen. Aufgrund der hohen Kosten sind die technisch aufwendigen thermischen Verfahren zur Abgasreinigung in Deutschland bisher die Ausnahme. Die bei weitem häufigste Methode zur Abgasreinigung ist der Einsatz von Oxidationskatalysatoren. Dort, wo bereits Katalysatoren eingesetzt werden (zum Beispiel zur Erreichung des Formaldehyd-Bonus bei Biogasanlagen gemäß EEG), ist zu prüfen, ob die Umsetzungskapazität des Katalysators für das Erreichen der neuen Grenzwerte ausreichend ist. Von einer Nachrüstung durch einen größeren Katalysator ist in den meisten Anwendungen auszugehen. Die Funktion des Katalysators ist dabei, die Oxidation des Formaldehyds zu initiieren, die unter den vorherrschenden Prozessbedingungen so nicht ablaufen würde. Ein Katalysator geht dabei, obgleich er in der Regel an der Reaktion beteiligt ist, unverändert aus dieser Reaktion hervor:



Der Einsatz von Katalysatoren hat nicht nur weitreichenden Einfluss auf den Betrieb des Motors, sondern auch auf das eingesetzte Brenngas. Hinsichtlich des Betriebs eines BHKW sind folgende Punkte besonders zu beachten:

- Vermeidung von Zündaussetzern
- Vermeidung von Zündungen im Abgastrakt (Druckstöße)
- sofortige Abschaltung der Kraftstoffzufuhr bei Ausfall der Zündung
- Einhaltung der zulässigen Abgastemperatur vor dem Katalysator von 450 bis 470 °C (mindestens 250 °C und maximal 550 °C).

- Verwendung ascheärmer, niedriglegierter Gasmotoröle, um die Ablagerungen am Katalysator zu minimieren.
- Darüber hinaus reagieren Katalysatoren besonders empfindlich auf bestimmte Abgasinhaltsstoffe (sogenannte Katalysatorgifte). Hierzu zählen unter anderem Phosphor-, Schwefel-, Silicium-, Halogen-, Arsen- und Schwermetallverbindungen. Aus diesem Grund erlischt bei Katalysatoren die Gewährleistung, wenn vom Hersteller definierte Grenzwerte überschritten werden.

Betrachtet man nun im Zusammenhang mit den vorgenannten Grenzwerten die übliche Zusammensetzung von Klärgas (Tabelle 1), so kommt man zu dem Schluss, dass die hier enthaltenen Spurenstoffe einer Eignung als Brenngas entgegenstehen.

Die organischen Siliciumverbindungen (Siloxane) und der Schwefelwasserstoff zählen zu vorgenannten Katalysatorgif-



Abb. 2: Links eine Kompakteinheit zur Einstellung der optimalen Gasfeuchte mit anschließender Aktivkohlereinigung (GRW100), rechts eine TÜV-zertifizierte Luftdosierung (Fotos: Siloxa AG)



Abb. 1: Das linke Foto zeigt eine Gaskühlung (hier: PowerDryer). Rechts ist ein häufig verwendeter Aktivkohlefilter der Marke MA-KA zu sehen. (Fotos: Siloxa AG)

ten. In Kläranlagen wird dieses Gas schon seit längerer Zeit vorbehandelt, um insbesondere den Wassergehalt zu reduzieren und Siloxane aus dem Klärgas zu entfernen. Hierzu kommen Gaskühlungen und Aktivkohlefilter (Abbildung 1 und 2) zum Einsatz. Mit diesen Komponenten wird der Wirkungsgrad der Gasmotoren erhöht und der Verbrennungsraum vor Siloxanen geschützt. Letztere können aufgrund ihrer Eigenschaft, dass sie in thermischen Prozessen zu Siliciumdioxid (SiO_2) oxidiert werden, in den Motoren zu erheblichen Schäden führen.

Zur Entfernung von Siloxanen wie auch anderer organischer Kohlenwasserstoffe (VOC = volatile organic carbon) werden Aktivkohlen verwendet, die das Siloxanmolekül mittels Adsorption binden. Die verwendeten Aktivkohlen haben häu-

	Anteil im Klärgas	Bedeutung/Wirkung	Ursprung
Hauptkomponenten			
Methan	50–70 Vol.-%	Energieträger	anaerober Abbauprozess
Kohlendioxid	30–50 Vol.-%	vermindert Brennwert, Korrosion	anaerober Abbauprozess
Nebengase			
Wasserdampf	7,3 Vol.-% bei 40 °C 58 g/m ³	Korrosion, Wirkungsgrad, Leitungsverschluss, Vereisung	prozessbedingt
Schwefelwasserstoff	20–8000 mg/m ³ typisch < 50 mg/m ³	Korrosion, Verschleiß, erhöhte Emissionen, Katalysatorgift	anaerober Abbauprozess
Stickstoff	0–5,0 Vol.-% typisch < 1 Vol.-%	vermindert Brennwert; Zündverhalten	Leckagen
Sauerstoff	0–1,0 Vol.-% typisch < 0,2 Vol.-%	Explosionsschutz	Leckagen
Spurenstoffe			
Ammoniak	0–500 mg/m ³ typisch < 20 mg/m ³	Zündverhalten, erhöhte Emissionen	anaerober Abbauprozess
Siloxane	0–700 mg/m ³ typisch 10–30 mg/m ³	Motorschäden, erhöhter Wartungsaufwand, Katalysatorgift	Kläranlagenzulauf
Kohlenwasserstoffe > C ₅	20 – 700 mg/m ³ typisch < 100 mg/m ³	erhöhter Aktivkohleverbrauch	Kläranlagenzulauf
Chlor und Fluor	0 – 10 mg/m ³ typisch < 2 mg/m ³	Korrosion, giftige Emissionen	Kläranlagenzulauf
Feststoffpartikel > 5µm	vorhanden	Verschmutzung, Ausfälle	prozessbedingt

Tabelle 1: Inhaltsstoffe von Klärgas sowie deren Herkunft und Wirkung auf die Gasnutzung (Quelle: Siloxa AG)

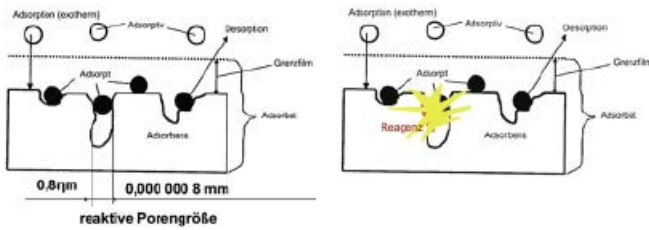
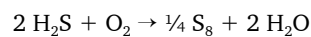


Abb. 3: Bei der Adsorption (linkes Bild) durchdringt das Adsorptiv (zum Beispiel ein Siloxanmolekül) den Grenzfilm und haftet als Adsorpt über leichte Anziehungskräfte am Adsorbens (hier Aktivkohle) an. Bei der Chemisorption (rechtes Bild) hingegen kommt es auf dem Adsorbens (speziell behandelte Aktivkohle) zu einer Reaktion an dessen aktivem Zentrum. Hierdurch wird das Adsorptiv (hier H_2S) chemisch umgewandelt und ist damit auf der Adsorbensoberfläche fixiert. (Grafik: Siloxa AG)

fig eine innere Oberfläche von $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Das bedeutet, dass bereits 4 g Formaktivkohle die Oberfläche eines Fußballfeldes aufweisen. Bei der Adsorption haften die Moleküle an der Oberfläche des Adsorbens (Abbildung 3, links). Die optimalen Betriebsbedingungen für den Einsatz der Adsorption zur Siloxanabreinigung sind relative Gasfeuchten von $< 60 \%$ und möglichst niedrige Temperaturen.

Aufgrund der neuen Emissionsbegrenzungen und des daraus resultierenden Einsatzes eines Katalysators zur Nachbehandlung des BHKW-Abgases muss nunmehr auch Schwefelwasserstoff (H_2S) vor der energetischen Nutzung aus dem Klärgas entfernt

werden. Hier sei anzumerken, dass der Schwefelwasserstoff nicht nur zum Schutz des Katalysators vollständig abgetrennt werden muss. Durch den Einsatz des Oxidationskatalysators verändert sich das beim Abfahren der Gasmotoren entstehende Kondensat von schwefeliger Säure zu Schwefelsäure. Die Abgasanlage und die Wärmetauscher sind in der Regel nicht resistent gegen Schwefelsäure. Schwefelwasserstoff im Brenngas zerstört also nicht nur den Katalysator, sondern auch den meist deutlich teureren Abgasweg. Zur notwendigen Abtrennung von Schwefelwasserstoff lassen sich die meisten Aktivkohlfileranlagen nachrüsten. Die Aktivkohlen zur Siloxanabscheidung sind hierfür nicht geeignet. Vielmehr müssen speziell behandelte Aktivkohlen verwendet werden, die den Schwefelwasserstoff mittels Chemisorption (Abbildung 3, rechts) aus dem Gas entfernen. Hierbei wird das H_2S in einem ersten Schritt an der Oberfläche der Aktivkohle angelagert und reagiert dann mit einem der aktiven Zentren (katalytische Substanz auf der Aktivkohleoberfläche) gemäß nachfolgender Reaktionsgleichung:



Die Reaktionsgleichung der Entschwefelung weist auf eine weitere Besonderheit der Schwefelentfernung aus Gasen hin. Für dieses Verfahren benötigt man eine geringe Mindestmenge an Sauerstoff. Man rechnet in der Regel mit $0,5 \text{ Vol.}\% O_2$. Diese Sauerstoffmenge muss, so nicht schon anderweitig eine solche Menge O_2 eingebracht worden ist, dem Gas durch eine spezielle Dosiereinrichtung (Abbildung 2, rechts) zugeführt werden.

Das Nachrichtenportal für Wasser und Abwasser

Hier werden Sie umfassend informiert:

www.gfa-news.de

Schneller Zugriff

Tagesaktuelle Informationen

Von Fachleuten für Fachleute

Aus der Redaktion KA/KW



gfa-news.de auch als APP für Android und iOS



Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e. V. (GFA)
Theodor-Heuss-Allee 17 · 53773 Hennef
Tel.: +49 2242 872-333 · Fax: +49 2242 872-151
info@gfa-news.de · www.gfa-news.de

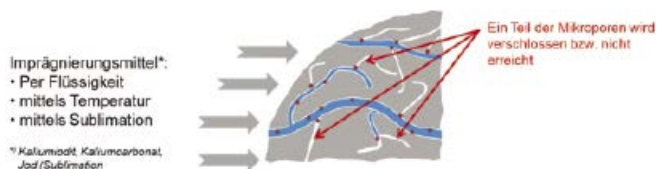


Abb. 4: Imprägnierung von Aktivkohle und ihre Auswirkung auf die Porenstruktur (Grafik: Necatec AG)



Abb. 5: Porenstruktur der Aktivkohle nach Behandlung mit dem ISDAC-Verfahren (Grafik: Necatec AG)

Die idealen Betriebsbedingungen für die Klärgasentschwefelung mit Aktivkohlen sind relative Gasfeuchten von 40 bis 60 % sowie Gastemperaturen von 18 bis 22 °C bei einem Taupunkt zwischen 7 und 10 °C.

Unterschiedliche Aktivkohlen

Aufgrund der zunehmenden Komplexität des Betriebs eines Gasmotors müssen sich die Betreiber unter anderem von Klärgas-BHKW zukünftig auch mit der Auswahl geeigneter Entschwefelungskohlen beschäftigen. Hierbei ist die Bandbreite bei der Auswahl und Qualität der Aktivkohlen, die für diesen Zweck angeboten werden, deutlich größer als bei den Kohlen zur Siloxanabscheidung. So werden Aktivkohlen, die zur Entschwefelung angeboten werden, unter anderem mit unterschiedlichen Grundmaterialien hergestellt. Allerdings hat sich aufgrund von reduzierter Betriebsstabilität und Betriebssicherheit (es gibt eine Vielzahl von dokumentierten Brandereignissen aufgrund reduzierter Selbstentzündung, zum Beispiel bei holzkohlebasierten Aktivkohlen) mittlerweile der Einsatz von steinkohlebasierten Aktivkohlen durchgesetzt.

Die Chemisorption benötigt die Anwesenheit von katalytisch aktiven Zentren auf der Aktivkohleoberfläche. Es gibt da-

bei mehrere Verfahren, diese auf die Aktivkohle aufzubringen. Man unterscheidet dabei im Wesentlichen zwischen imprägnierten und dotierten Aktivkohlen. Bei der Imprägnierung werden, wie es der Name andeutet, die Aktivkohlen mit einer speziellen Flüssigkeit benetzt. Dieses Verfahren ist relativ günstig, hat aber den Nachteil, dass nicht alle Porenräume der Aktivkohle aktiviert werden (Abbildung 4), was die Aufnahmekapazität verringert und damit die Standzeit einer solchen Kohle zum Teil deutlich reduziert. Im Gegensatz dazu steht die Dotierung nach dem ISDAC-Verfahren, die zu einer vollständigen Aktivierung der Porenräume einer Aktivkohle führt (Abbildung 5). Diese Aktivkohle weist bedeutend längere Standzeiten auf, was trotz höherer Materialentstehungskosten zu deutlichen Einsparungen bei den jährlichen Betriebskosten führt (geringere Materialmenge plus weniger Materialwechselfaufwand).

Fazit

Die aktuellen Veränderungen im Hinblick auf Emissionsverschärfungen zwingen die meisten Betreiber von Blockheizkraftwerken, ob mit Bio- oder Klärgas betrieben, zur Anpassung der Gasaufbereitungstechnik wie auch der Abgasbehandlung. Hierzu gehören der Nachbau oder zumindest die Anpassung der Katalysatorstechnik bei der Abgasbehandlung sowie die Erweiterung der Gasvorbehandlung um eine Entschwefelungsstufe. Bei letzterer werden Aktivkohlefilter, wie sie auch schon zur Siloxanabscheidung zum Einsatz kommen, das Mittel der Wahl sein. Hierbei sollte immer die Notwendigkeit von Sauerstoff für eine effektive Entschwefelung bedacht werden und der Einsatz einer geeigneten Luftdosierung eingeplant werden. Bei der Wahl der richtigen Aktivkohle sollten immer die jährlichen Betriebskosten im Vordergrund stehen und auf dotierte, steinkohlebasierte Aktivkohlen zurückgegriffen werden.

Autoren

Dr.-Ing. Jörg Stockinger

Dipl.-Ing. Wolfgang Doczyck

Siloxa AG

Carnaperhof 12–14, 45329 Essen

E-Mail: info@siloxa.com



www.dwa.de

DWA
Klare Konzepte. Saubere Umwelt.

KA und KW im Digital-Abo

DWApapers and more

Als DWA-Mitglied erhalten Sie mit der kostenlosen App **DWApapers and more** jederzeit Zugriff auf Ihre Verbandszeitschrift KA oder KW.

Die jeweils andere Zeitschrift können Sie zusätzlich zum Preis von jährlich 71,50 € (KA) bzw. 38,50 € (KW) abonnieren.

