ABAG
Die Abfallberatungsagentur

Rückgewinnung von Aminen durch Adsorption bei der Kernherstellung nach dem Coldbox-Verfahren unter Produktionsbedingungen

Projektbericht

im Auftrag der
ABAG-Abfallberatungsagentur
Baden-Württemberg
Stauferstr. 15
70736 Fellbach

Projektträger
Mercedes Benz AG
Werk Untertürkheim
70322 Stuttgart

Projektbegleiter
Institut für Chemische Verfahrenstechnik
der Universität Stuttgart
Böblinger Str. 72
70199 Stuttgart

November 1997

Erarbeitung:
Dipl.-Ing. Thorsten Boger, Dipl.-Ing. Axel Salden, Prof. Dr.-Ing. Gerhart Eigenberger
Institut für Chemische Verfahrenstechnik,Universität Stuttgart

Für die kooperative Mitwirkung an diesem Projekt bedankt sich die ABAG bei allen Beteiligten des Hauses Mercedes Benz AG, Werk Untertürkheim, Werksteil Mettingen, insbesondere bei den Herren Mäckle und Dr. Paul.

Die Durchführung dieses Modellprojekts sowie die wissenschaftliche Begleitung wurde mit Mitteln der Sonderabfallabgabe des Landes Baden-Württemberg unterstützt.

Herausgeber:
ABAG-Abfallberatungsagentur
Geschäftsbereich der
SAA-Sonderabfallagentur Baden-Württemberg GmbH
Stauferstr. 15
70736 Fellbach
Tel.: 0711 / 95 19 11 - 0
Fax: 0711 / 95 19 11 - 20
E-Mail: abag@saa.de

Projektleitung:
Dipl.-Ing. Axel Spillner

November 1997

Gedruckt auf: weiß mattgestrichen Offset chlorfrei gebleicht (Umschlag)

Alle Rechte der Verbreitung, auch durch Film, Funk und Fernsehen, fotomechanische Wiedergabe, Tonträger jeder Art, auszugsweisen Nachdruck oder Einspeicherung und Rückgewinnung in Datenverarbeitungsanlagen aller Art, sind vorbehalten.

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung **1**

2 Herstellung von Gußkernen **3**

2.1 Das Coldbox-Verfahren 3

2.2 Charakterisierung der Gießereiabluft 4

3 Verfahren zur Abluftbehandlung **6**

3.1 Allgemeiner Überblick 6

3.2 Stand der Technik zur Behandlung von Gießereiabluft 7

3.3 Stand der Forschung zur Behandlung von Gießereiabluft 8

4 Adsorptive Abluftreinigung mit Wertstoffrückgewinnung **9**

4.1 Allgemeiner Überblick 9

4.2 Rotoradsorber 11

5 Beschreibung der Versuchsanlage **13**

5.1 Vorfilter 13

5.2 Rotoradsorber zur Aminabtrennung 13

5.2.1 Aufbau des Abluftrotoradsorbers 13

5.2.2 Adsorbens 15

5.2.3 Voradsorber 16

5.3 Rotoradsorber zur Trocknung des Desorptionsgases 17

5.3.1 Aufbau des Trocknungsrotors 17

5.3.2 Adsorbens 18

5.4 Einheit zur Tieftemperaturkondensation 18

5.5 Meßtechnik 18

6 Versuchsergebnisse **19**

6.1 Voruntersuchungen 19

6.2 Untersuchung des Gesamtverfahrens 19

6.3 Untersuchungen der Reinigungsleistung 20

6.3.1 Kapazitätsverlust der eingesetzten Aktivkohle 20

6.3.2 Regenerationsbedingungen 21

6.4 Versuche mit dem Abluftrotor 23

6.4.1 Reaktivierung der Sorptionskapazität 23

6.4.2 Anfahren und dynamisches Verhalten des Abluftrotors nach der Reaktivierung 23

6.4.3 Parameterstudie 24

6.5 Untersuchung der Rückgewinnungseinheit 27

6.6 Zusammenfassung der Ergebnisse 28

7 Einsatz des Recycling-Amins zur Herstellung von Gußkernen **29**

7.1 Allgemeiner Überblick 29

7.2 Einfluß der Verarbeitungszeit 30

7.3 Einfluß der Kernlagerzeit 31

7.4 Zusammenfassung der Ergebnisse 31

8 Beurteilung des Verfahrens **33**

8.1 Allgemeiner Überblick 33

8.2 Wirtschaftlichkeitsanalyse 34

Literaturverzeichnis **38**

Kapitel 1

Zusammenfassung

Bei der Herstellung von Gußkernen nach dem Coldbox-Verfahren fallen in Eisen- und NE-Metallgießereien aminbeladene Abluftströme an. Die Abluftströme müssen vor der Abgabe an die Umgebung einer Reinigung unterzogen werden. Der Emissionsgrenzwert der derzeit gültigen TA Luft beträgt für Amine 5 mg/m^3. Da es sich bei den verwendeten Aminen um teure Einsatzstoffe handelt, deren Preis bei ca. 12 DM/kg liegt, ist eine weitgehende Rückgewinnung nicht nur ökologisch sinnvoll, sondern erscheint auch ökonomisch möglich.

Die Emissionsminderung aminhaltiger Abluftströme erfolgt nach dem derzeitigen Stand der Technik entweder durch eine thermische Behandlung oder eine Säurewäsche mit Schwefelsäure. Nachteilig ist dabei, daß im Fall der thermischen Behandlung der Wertstoff Amin verbrannt wird, so daß keine Rückgewinnung möglich ist. Bei der Säurewäsche entsteht Aminsulfat als Endprodukt, das nach geltenden Bestimmungen als Sonderabfall entsorgt werden muß. Alternativ kann daraus durch Neutralisation mit Natronlauge und eine anschließende Destillation Amin wieder zurückgewonnen werden. Hierbei entsteht allerdings Natriumsulfat als Abfallprodukt. Die Abluftbehandlung mittels Säurewäsche führt daher zu hohen Entsorgungs- bzw. Aufarbeitungskosten.

In vielen Bereichen der Technik werden heute Adsorptionsverfahren zur Emissionsminderung eingesetzt. Darüberhinaus ermöglichen diese Verfahren in vielen Fällen, die adsorbierten Komponenten zurückzugewinnen. Aufgrund dessen wurde in einem von der Abfallberatungsagentur Baden-Württemberg (ABAG) geförderten Projekt der Einsatz eines Rotoradsorptionsverfahrens zur Rückgewinnung von Aminen aus Gießereiabluft untersucht. Das Verfahren umfaßt einen Rotoradsorber zur Reinigung des aminbeladenen Abluftstroms. Ein weiterer Rotoradsorber dient der Entfeuchtung des Desorptionsgasstroms. Die Rückgewinnung des Amins erfolgt mittels Tieftemperaturkondensation. Der Aufbau und die Inbetriebnahme einer Pilotanlage im technischen Maßstab erfolgte in der Gießerei der Fa. Mercedes-Benz AG im Werk Mettingen.

Der maximal erreichbare Abreinigungsgrad liegt bei einer optimalen Einstellung der Betriebsparameter bei ca. 93 %. Der von der TA Luft geforderte Grenzwert konnte daher nicht

eingehalten werden. Aus diesem Grund wird eine zweite Reinigungsstufe benötigt. Hierfür kann im betrachteten Anwendungsfall die Verbrennung im Kupolofen der Eisengießerei oder der vorhandene Säurewäscher genutzt werden.

Erste Versuche zum Wiedereinsatz des Recyclingamins zeigten, daß bei einer Verwendung von reinem Recycling-Amin bis zu 90 % der Biegefestigkeiten von Referenzkernen erzielt wurden, die mit Frischamin hergestellt wurden. Werden Mischungen aus Recycling-Amin und Frischamin verwendet, lassen sich die Ergebnisse weiter verbessern.

Eine grobe Wirtschaftlichkeitsabschätzung, bezogen auf einen Abluftstrom von 4000 m^3/h und eine mittlere Aminkonzentration von 2 g/m^3, ergab eine Kosteneinsparung von ca. 385.000,- DM/a, die für die Finanzierung einer entsprechenden Großanlage zur Aminrückgewinnung zur Verfügung steht.

Kapitel 2

Herstellung von Gußkernen

2.1 Das Coldbox-Verfahren

Bei der Herstellung von Gußteilen werden zur Erzeugung von Hohlräumen während des Abgießens sogenannte Kerne in die Gußformen eingelegt. Die Gußkerne bestehen in der Regel aus getrocknetem Quarzsand, der mit Binde-/Härtemitteln vernetzt wird. Nach dem Erstarren des Metalls werden die Kerne aus dem Gußteil entfernt. Ein heute weit verbreitetes Verfahren der Kernherstellung in Eisen- wie auch in Nichteisenmetallgießereien ist das sogenannte Coldbox-Verfahren. Dieses Verfahren wurde 1991 in ca. 80% aller deutschen Gießereien eingesetzt [6]. Dabei wird eine Sand-/Binder-/Härter-Mischung in die entsprechenden Formen eingebracht und vorverdichtet. Anschließend wird die Mischung ausgehärtet. Beim Coldbox-Verfahren wird zum Aushärten keine Heizenergie benötigt. Um die Aushärtereaktion zu beschleunigen, werden tertiäre Amine (DMEA, DMIA, TEA) als Katalysator eingesetzt. In der Leichtmetallgießerei im Werk Mettingen der Mercedes-Benz AG wird Dimethylisopropylamin (DMIA) als Katalysator verwendet. Bundesweit wird DMIA zu einem Anteil von 25 % verwendet. Etwas weiter verbreitet ist das Dimethylethylamin (DMEA) mit einem Anteil von 60 %. Die Verwendung dieses Amins kann aufgrund seines niedrigeren Dampfdrucks energetische Vorteile besitzen. Aufgrund der deutlich größeren Geruchsbelästigung der Mitarbeiter in der Fertigung, wurde bei Mercedes-Benz auf die Einführung von DMEA verzichtet. Triethylamin (TEA) wird zu einem Anteil von 15 % eingesetzt. Der Gesamtverbrauch an Katalysatoraminen in Deutschland betrug 1991 ca. 1000 t/a [19].

Als Bindemittel werden in der Regel Phenolharz und Polyisocyanat eingesetzt. Die Aushärtung erfolgt durch eine Polyaddition der Bindemittel, bei der Polyurethan entsteht:

$$\text{Phenolharz} + \text{Polyisocyanat} \xrightarrow{\text{Katalysator (DMIA)}} \text{Polyurethan}$$

Zur Begasung der Gußkerne werden die Amine verdampft und mit einem Spülgas (z.B. Luft) durch die Formen gepreßt (Abb. 2.1).

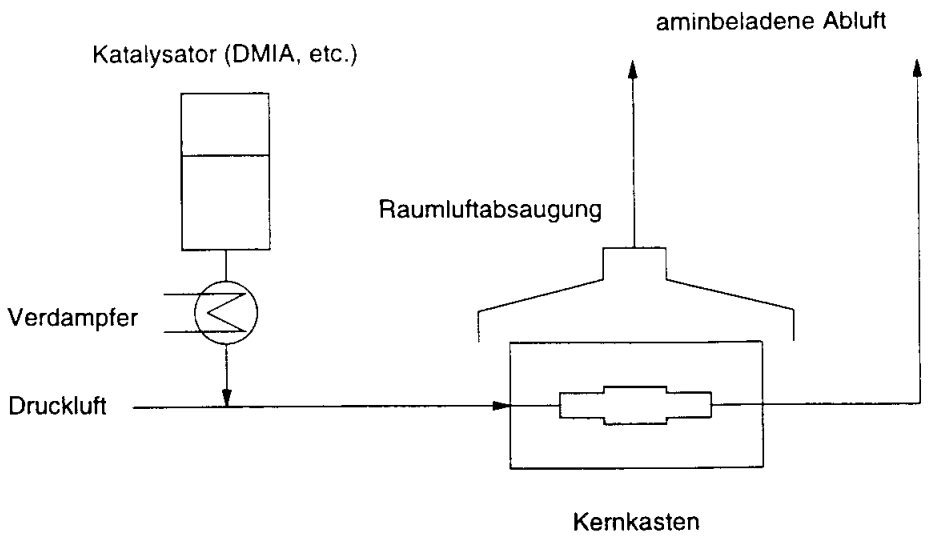

Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Begasung von Gußkernen mit Amin

Da die Amine als Katalysator nicht bei der Aushärtereaktion verbraucht werden, treten sie zum Großteil wieder mit dem Spülgas aus den Kernschießmaschinen aus. Ein Teil des Amins kondensiert in den feinen Zwischenräumen der Sandformen und verdampft langsam aus den ausgehärteten Gußkernen. Um die Emission dieser Aminanteile gering zu halten, wird auch die Hallenluft um die Kernschießmaschinen abgesaugt. Insgesamt finden sich etwa 70 % des eingesetzten Amins im Abluftstrom, der vor der Abgabe an die Umgebung einer Abreinigung zu unterziehen ist. Der gemäß der derzeitig gültigen TA Luft einzuhaltende Grenzwert beträgt 5 mg/m^3. Aufgrund des hohen Einkaufspreises des Amins von ca. 12 DM/kg erscheint eine Rückgewinnung wirtschaftlich sinnvoll.

2.2 Charakterisierung der Gießereiabluft

Bei der Auswahl eines geeigneten Verfahrens zur Reinigung von aminbeladener Gießereiabluft mit Rückgewinnung des abgetrennten Amins sind bei Mercedes-Benz folgende prozeßspezifische Gegebenheiten und Anforderungen zu berücksichtigen:

- Absaugung je Kernschießmaschine: 200 - 500 m^3/h
- Emittierte Aminmenge je Maschine: 350 g/h
- Gesamtemission je Maschine: 1400 kg/a
  (250 Arbeitstage, 2-schichtig)
- Eingesetzte Aminmenge in der Leichtmetallgießerei: 73 t/a

Die Gießereiabluft setzt sich folgendermaßen zusammen:

- Amin: 1 - 5 g/Nm^3
- Wasserdampf (rel. Feuchte): 15 - 40 %
- Hochsieder (Trennöl)
- Härter-/Binder-Komponenten

Die Temperatur des Abluftstroms liegt im Bereich von 20 bis 30 °C.

Kapitel 3

Verfahren zur Abluftbehandlung

3.1 Allgemeiner Überblick

Der beim Kernschießprozeß mit Amin beladene Abluftstrom muß vor der Abgabe an die Umgebung gereinigt werden. Der Emissionsgrenzwert der derzeit gültigen TA Luft beträgt 5 mg/m^3. Beim eingesetzten Katalysatoramin DMIA handelt es sich mit einem Preis von ca. 12 DM/kg um einen teuren Einsatzstoff. Aus diesem Grund wird eine weitestgehende Rückgewinnung angestrebt.

Für die Reinigung aminbeladener Abluftströme stehen prinzipiell die im Bereich der Abluftreinigung bekannten Verfahren der

- thermischen oder katalytischen Oxidation,
- des oxidativen Abbaus in Biofiltern oder Biowäschern,
- der adsorptiven Abtrennung,
- der absorptiven Abtrennung (Gaswäsche),
- der Abtrennung durch Gaspermeation,
- der Direktkondensation

zur Verfügung.

Die Oxidationsverfahren (thermisch, katalytisch oder biologisch) ermöglichen hierbei allerdings nicht die angestrebte Rückgewinnung. Im Hinblick auf den niedrigen Grenzwert und den hohen Dampfdruck der Amine erscheinen die Verfahren der Direktkondensation und die Permeationsverfahren des hohen Kälte- bzw. Platzbedarfs wegen nur in Kombination mit anderen Verfahren sinnvoll.

Die Adsorptionsverfahren haben sich besonders dann bewährt, wenn niedrige Grenzwerte einzuhalten sind. Absorptive Verfahren sind besonders in Fällen wasserlöslicher Abluftin-

haltstoffe interessant, da dann die Problematik der Sekundäremissionen der Waschflüssigkeit entfällt und sie im Gegensatz zu den Adsorptionsverfahren einen kontinuierlichen Betrieb ermöglichen. Beide Verfahren beinhalten die Möglichkeit der Rückgewinnung der abgetrennten Stoffe während der Regenerierung der Ad- bzw. Absorptionsmittel.

3.2 Stand der Technik zur Behandlung von Gießereiabluft

Nach dem derzeitigen Stand der Technik erfolgt die Reinigung der aminbeladenen Abluftströme entweder durch Verbrennung oder durch Säurewäsche.

Die Aminkonzentration im Abluftstrom ist für einen autothermen Betrieb einer Verbrennung in der Regel zu gering. Aus diesem Grund wird der Abluftstrom der Gießerei im Werk Mettingen der Fa. Mercedes Benz in die Kupolöfen der Eisengießerei geleitet. Bei der Verbrennung werden die Amine zerstört und stehen für eine Rückgewinnung nicht mehr zur Verfügung.

Während Stillstandzeiten der Kupolöfen erfolgt die Entfernung des Amins aus der Abluft derzeit mittels einer Säurewäsche mit Schwefelsäure. Eingesetzt wird hierfür ein zweistufiger Sprühdüsenwäscher. Die Reingaskonzentration im Austritt des Säurewäschers kann über den pH-Wert eingestellt werden. Um die Einhaltung des geforderten Grenzwerts von 5 mg/m^3 zu gewährleisten, beträgt der pH-Wert in der ersten Stufe des Wäschers 0.6 und in der zweiten Stufe 1. In einer Neutralisationsreaktion bildet sich im Säurewäscher Aminsulfat. Zur Aufrechterhaltung des pH-Werts muß Schwefelsäure nachdosiert werden. Um ein Ausfallen des Aminsulfats zu verhindern, darf eine bestimmte Grenzkonzentration nicht überschritten werden. Im Fall des hier betrachteten Säurewäschers fällt eine 30%ige Aminsulfatlösung an. Das dabei entstehende Abwasser ist zu entsorgen oder weiter aufzubereiten. Der Wasserverlust durch Verdunstung muß durch Wasserzugabe ausgeglichen werden.

Bei der Aufarbeitung des anfallenden Aminsulfats kann das Amin durch Zugabe einer Lauge, wie z.B. Natronlauge, zurückgewonnen werden. Das Aminsulfat wird hierbei durch die Anhebung des pH-Werts in das Amin und Sulfat aufgetrennt. Aus dem Sulfat bildet sich mit dem Kation der Lauge das entsprechende Sulfatsalz. Im Falle von Natronlauge handelt es sich hierbei um Glaubersalz. Die Abtrennung des Amins aus der wässrigen Lösung kann im Anschluß daran destillativ erfolgen. Die anfallende Glaubersalzlösung muß eingedickt und als Sonderabfall entsorgt werden. Die Aufbereitung der Aminsulfatlösung der Gießerei Mettingen erfolgt derzeit extern bei der Fa. Haltermann Speyer GmbH.

Der Säurewäsche ist zur sicheren Einhaltung des Grenzwerts der TA Luft noch ein Biofilter nachgeschaltet.

Beim Einsatz eines Säurewäschers erweisen sich der hohe Materialverbrach an Rohstoffen sowie hohe Entsorgungs- bzw, Aufarbeitungskosten als nachteilig. So werden je kg DMIA

bei der Säurewäsche 1.1 kg 50 %-ige Schwefelsäure und 3.1 kg Wasser benötigt. Als Abfall entstehen 5.2 kg 30 %-ige Aminsulfat-Lösung je kg DMIA.

3.3 Stand der Forschung zur Behandlung von Gießereiabluft

Um die oben beschriebenen Probleme des Anfalls großer Mengen an Glaubersalz und den Einsatz an Säuren und Laugen zu reduzieren, wurden verschiedene Verfahren zur Behandlung von Gießereiabluft auf ihre Eignung geprüft. Ziel war immer auch die Rückgewinnung des Amins.

Die Aufarbeitung der bei der Säurewäsche anfallenden Aminsulfatlösung durch Elektrodialyseverfahren mit bipolaren Membranen zeigte sich als prinzipiell möglich [4]. Bei der praktischen Erprobung in einer Pilotanlage ergaben sich jedoch verschiedene Probleme [18]. So ist z.B. die Stromausbeute bei den in den Wäschern vorliegenden hohen Säurekonzentrationen niedrig und die für die Salzspaltung notwendigen bipolaren Membranen sind derzeit noch zu teuer. Großtechnisch konnte sich diese Technik deshalb noch nicht durchsetzen.

Die Abtrennung des Amins durch Direktkondensation [1] mit anschließender Aufarbeitung durch fraktionierte Destillation erwies sich aufgrund der erforderlichen sehr tiefen Temperatur und der daraus resultierenden hohen Energiekosten technisch als nicht praktikabel.

Die Aufkonzentrierung der Abluft in einem Gaspermeationsschritt [2] ermöglichte zwar eine Reduzierung der Kondensationskosten, konnte sich jedoch ebenfalls noch nicht durchsetzen. Problematisch ist in diesem Fall auch, daß zur Einhaltung des Grenzwerts der TA Luft sehr große Membranflächen benötigt werden und der günstigste Einsatzbereich von Permeationsverfahren vor allem bei hochkonzentrierten Gasströmen liegt. Sie kommen daher nur in Kombination mit anderen Verfahren in Frage.

Die Abtrennung des Amins in einem Adsorptionsschritt an einer Aktivkohle bzw. an hydrophoben Zeolithen und die Rückgewinnung des Amins im Regenerationsschritt zeigte sich im Labormaßstab als vielversprechend [8]. Zum einen können die geforderten niedrigen Reingaswerte eingehalten werden. Zum anderen ist eine einfache Rückgewinnung des abgetrennten Amins möglich. Aus diesem Grund sollte im Rahmen eines von der ABAG geförderten Projekts die Anwendung eines adsorptiven Verfahrens zur Behandlung aminhaltiger Gießereiabluft untersucht werden.

Kapitel 4

Adsorptive Abluftreinigung mit Wertstoffrückgewinnung

4.1 Allgemeiner Überblick

Der Einsatz von Adsorptionsverfahren zur Emissionsminderung und Rückgewinnung der adsorbierten Komponenten ist heute bei lösemittelhaltiger Abluft Stand der Technik. Es liegt daher nahe, derartige Verfahren auch bei der Behandlung aminhaltiger Gießereiabluft anzuwenden.

Hochporöse Materialien, wie z.B. Aktivkohlen und Zeolithe, besitzen die Eigenschaft, bereits bei geringen Gaskonzentrationen große Mengen an organischen Komponenten adsorbieren, d.h. physikalisch binden zu können. In Adsorptionsverfahren kann diese Eigenschaft ausgenutzt werden, um einem Gasstrom Schadstoffe zu entziehen. Die apparativ einfachste Möglichkeit für eine solche Reinigung besteht darin, den Gasstrom durch eine Schüttung aus Adsorbentien zu leiten. Die Schadstoffmoleküle werden bis zum Erreichen der Gleichgewichtsbeladung vom Adsorbens aufgenommen und der Gasphase entzogen. Ist die Kapazität der Adsorbensschüttung erschöpft, kann das Adsorbens keine weiteren Schadstoffmoleküle mehr aufnehmen, was zur Folge hat, daß die Konzentration am Austritt der Schüttung auf den Zulaufwert ansteigt. Das beladene Adsorbens kann nun entweder mitsamt den gebundenen Schadstoffmolekülen entsorgt werden oder aber durch einen geeigneten Regenerationsschritt von den Schadstoffmolekülen befreit und für einen erneuten Einsatz zur Reinigung aufbereitet werden. Handelt es sich um ein billiges Adsorbens und sind die Schadstoffe für eine Rückgewinnung nicht interessant, kann man sich für eine Entsorgung durch Verbrennen oder eine Deponierung entscheiden. Will man das Adsorbens hingegen erneut einsetzen, so besteht die Möglichkeit die sorbierten Stoffe durch eine gezielte Störung des Sorptionsgleichgewichts (z.B. Absenken der Konzentration, Erhöhen der Temperatur) zu entfernen. Im Bereich der Abluftreinigung hat sich die Desorption durch Temperaturerhöhung bewährt (Temperaturwechseladsorption). Zum Aufheizen der Schüttung wird im allgemeinen ein heißer Gasstrom (120 bis 200 °C) oder aber Wasserdampf (100 bis 120 °C) eingesetzt. Der

während der Desorption anfallende Stoffstrom ist gegenüber der Prozeßabluft aufkonzentriert und kann einer Rückgewinnung, z.B. durch Kondensation, zugeführt werden. Die Wahl des Desorptionsmittels ist abhängig von den Eigenschaften der sorbierten Moleküle (z.B. wasserlöslich/wasserunlöslich). So scheidet im Falle des wasserlöslichen Amins eine Heißdampfdesorption aus, da das rückgewonnene Kondensat aufwendig in Wasser und Amin aufgetrennt werden müßte.

Nachteilig bei den herkömmlichen Verfahren ist, daß zum Aufheizen der Adsorbensschüttung große Heißgasmengen benötigt werden, so daß die Sorptivkonzentration im Desorbat gering ist. Eine Rückgewinnung durch Kondensation erfordert deshalb tiefe Kondensatortemperaturen. Zur Verbesserung von Temperaturwechselverfahren ist es daher sinnvoll, den Energieeintrag vom Stoffaustrag zu entkoppeln, indem die Schüttung indirekt, beispielsweise mittels eines flüssigen Wärmeträgers, beheizt wird. Der Desorbataustrag kann dann über einen kleinen Spülgasstrom, unverdünnt mit einer Vakuumpumpe oder aber einer Kombination aus beidem erfolgen. Die hierbei erzielbaren hohen Sorptivkonzentrationen im Desorbat ermöglichen eine Kondensation bei mäßigen Temperaturen (10 °C) [8].

Bei der Auslegung von Adsorptionsanlagen ist entscheidend, ob die Abluft kontinuierlich anfällt und wieviel Platz für die Aufstellung der Anlage vorhanden ist. Wenn die Baugröße nicht limitierend ist und über einen gewissen Zeitraum (z.B. am Wochenende oder über Nacht) keine Abluft anfällt, werden Adsorber häufig so ausgelegt, daß ihre Kapazität während der Betriebszeit ausreicht und die Regeneration dann erfolgt, wenn keine Abluft anfällt. Fällt die Abluft hingegen kontinuierlich an oder ist die Baugröße begrenzt, wird man ein kontinuierliches bzw. quasikontinuierliches Verfahren wählen. Im Bereich der adsorptiven Abluftreinigung werden in der Regel Festbettverfahren eingesetzt. Hierbei unterscheidet man Verfahren mit getakteten Festbetten und Rotoradsorptionsverfahren. Bei Mehrbettverfahren befindet sich ein Teil der Festbetten in der Adsorption während sich der andere in der Regeneration befindet, so daß ein quasikontinuierlicher Betrieb möglich ist. Die Baugröße ist in diesem Fall von der Taktzeit abhängig und kann dementsprechend geringer dimensioniert werden. Die konsequente Weiterentwicklung des Mehrbettkonzepts sind rotierende Adsorbersysteme, sogenannte Rotoradsorber. In diesen ist das Adsorbens rotationssysmetrisch angeordnet und durchläuft während einer Umdrehung die Betriebszustände Adsorption und Desorption. Die Zeit in den einzelnen Betriebszuständen kann über den Flächenanteil der Adsorptions- und Desorptionszone festgelegt werden.

Im Rahmen des von der ABAG geförderten Projekts wurde ein Rotoradsorptionsverfahren der Fa. Eisenmann ausgewählt. Aufgrund der Auswahl eines Rotorkonzepts soll im folgenden kurz allgemein auf Rotoradsorber eingegangen werden. Im folgenden Kapitel wird dann das Rotorverfahren der Fa. Eisenmann beschrieben.

4.2 Rotoradsorber

Rotoradsorber zur Abluftreinigung sind seit einigen Jahren auf dem Markt und werden von mehreren Herstellern angeboten. Unterschieden werden muß dabei zwischen Rotoradsorbern zur Aufkonzentrierung und denen zur Rückgewinnung. In der wissenschaftlichen Literatur findet man derzeit nur wenige Arbeiten zu diesem Thema. Detaillierte Untersuchungen von Rotorkonzepten zur Abluftreinigung findet man in [7, 13–15]. Darüber hinaus existieren noch Arbeiten zu Rotoradsorbern die zur Entfeuchtung von Luftströmen eingesetzt werden [10–12, 16, 21, 22].
In einem Rotoradsorber ist das Adsorbens rotationssymetrisch angeordnet. Je nach Bauform wird der Adsorber radial oder axial durchströmt. Der Rotor ist in unterschiedliche Sektoren aufgeteilt. Über den größten Teil der Anströmfläche strömt Prozeßabluft durch den Rotor und wird dabei abgereinigt. Ein bestimmter Bereich ist ausgespart und wird ständig mit heißem Desorptionsgas beaufschlagt. In diesem Bereich findet die Regenerierung des Adsorbens statt. Um zu vermeiden, daß das regenerierte Adsorbens heiß in die Adsorptionszone gelangt, kann noch ein Kühlabschnitt vorgesehen werden. Da der Rotor im Betrieb kontinuierlich oder segmentweise gedreht wird, durchläuft jeder Teil des Adsorbers während einer Umdrehung alle Sektoren und Betriebszustände.

Für die Desorption wird ein Gasstrom, der entweder der Prozeßabluft oder dem Reingas entnommen werden kann oder aber, wenn er inert sein muß, von einer Stickstoffversorgung kommt, auf die Desorptionstemperatur von 120 bis 180 °C gebracht und durch das Desorptionssegment geleitet. Der austretende Desorptionsstrom ist gegenüber dem Abluftstrom um das 5- bis 20-fache aufkonzentriert und kann zur Rückgewinnung der desorbierten Stoffe einer Kondensation zugeführt werden. Die Kondensationtemperatur ist abhängig von den auszukondensierenden Stoffen. Im Falle des Amins sind Temperaturen von -40 bis -60 °C notwendig [8]. Eine Möglichkeit, diese Kondensation bei etwas moderateren Temperaturen betreiben zu können, besteht darin, ein weiteres sogenanntes Aufkonzentriersegment zwischen Ad- und Desorptionsbereich vorzusehen [14, 15].

Für die Kühlung des Adsorbers wird im allgemeinen Umgebungsluft oder aber Reingas verwendet. Die Strömung erfolgt dabei günstigerweise im Gleichstrom zur Desorption, da dadurch die Temperaturfront durch die Schüttung getrieben und auch während der Kühlung desorbiert wird [23]. Der aus dem Kühlsegment austretende Strom wird im allgemeinen der Prozeßabluft zugemischt. Bei hohen Drehzahlen kann der Fall auftreten, daß im Desorptionsbereich vor allem das Adsorbens aufgeheizt wird, während der Stoffaustrag im Kühlbereich stattfindet. In diesem Fall wird man den Kühlstrom ebenfalls zur Rückgewinnung einsetzen. Auch muß eventuell Inertgas zur Kühlung verwendet werden.

Um eine Verschlechterung des Reingaswertes durch einen Gasaustausch zwischen den einzelnen Zonen zu vermeiden, müssen die Zonen gegeneinander sehr gut abgedichtet werden. Neben den Dichtungsmaßnahmen wird häufig im Adsorptionsbereich ein etwas höherer Druck

als in den anderen Bereichen eingestellt. Dadurch soll erreicht werden, daß die unvermeidlichen Leckageströme aus dem Adsorptionsbereich heraus gerichtet sind. Da sich der Rotor dreht, stellen die Übergänge zwischen den unterschiedlichen Zonen trotz der Gegenmaßnahmen Problemstellen dar, die vor allem bei Aufgabenstellungen, in denen sehr niedrige Grenzwerte eingehalten werden müssen (wie z.B. im Falle des Amins mit 5 mg/Nm^3), kritisch sind.

Rotoradsorber besitzen gegenüber klassischen Festbettanlagen wesentlich geringere Schüttungshöhen und Adsorbensmassen. Um einen sicheren Betrieb zu gewährleisten, ist es notwendig, geeignete Betriebsparameter (Drehzahl, Desorptionsvolumenstrom, Desorptionstemperatur, usw.) einzustellen. Auf Änderungen der Abluftbedingungen kann durch entsprechendes Nachstellen der Betriebsparameter reagiert werden.

Kapitel 5

Beschreibung der Versuchsanlage

Die von der Fa. Eisenmann entwickelte Versuchsanlage ist schematisch in Abb. 5.1 dargestellt. Die Anlage umfaßt einen Vorfilter, einen Rotoradsorber zur Reinigung der Gießereiabluft, einen zweiten Rotoradsorber zur Trocknung des Desorptionsgases und eine Einheit zur Tieftemperaturkondensation. Im folgenden werden die einzelnen Anlagenkomponenten detailliert beschrieben.

5.1 Vorfilter

Vor dem Eintritt in die Adsorptionseinheit wird die Abluft mittels eines Taschenfilters (Klasse EU 9) der Fa. Heinz Fischer KG vorgereinigt, um mitgeführten Staub oder Schmutzpartikel mechanisch abzuscheiden.

5.2 Rotoradsorber zur Aminabtrennung

5.2.1 Aufbau des Abluftrotoradsorbers

Der Rotoradsorber zur Aminabtrennung enthält einen Adsorptionsbereich und einen Regenerationsbereich, bestehend aus einem Desorptions- und einem Kühlabschnitt (Abb. 5.3). In Abb. 5.1 sind die einzelnen Bereiche des Rotors mit A, D und K bezeichnet. Der Flächenanteil des Adsorptionsbereichs beträgt 80 % der gesamten angeströmten Fläche. Der Kühl- und der Desorptionsbereich sind gleich groß und beanspruchen jeweils 10 % der Fläche. Die Abdichtung zwischen den Bereichen erfolgt über Gleitdichtungen aus Teflon. Darüberhinaus soll durch Anlegen eines leichten Unterdrucks im Regenerationsbereich eine Leckage vom Regenerations- in den Adsorptionsbereich vermieden werden.

Der Rotor besitzt eine vertikale Drehachse und ist in 20 Segmente unterteilt. Die Adsorbensschüttung in den einzelnen Segmenten ist getrennt austauschbar. Die Drehung erfolgt

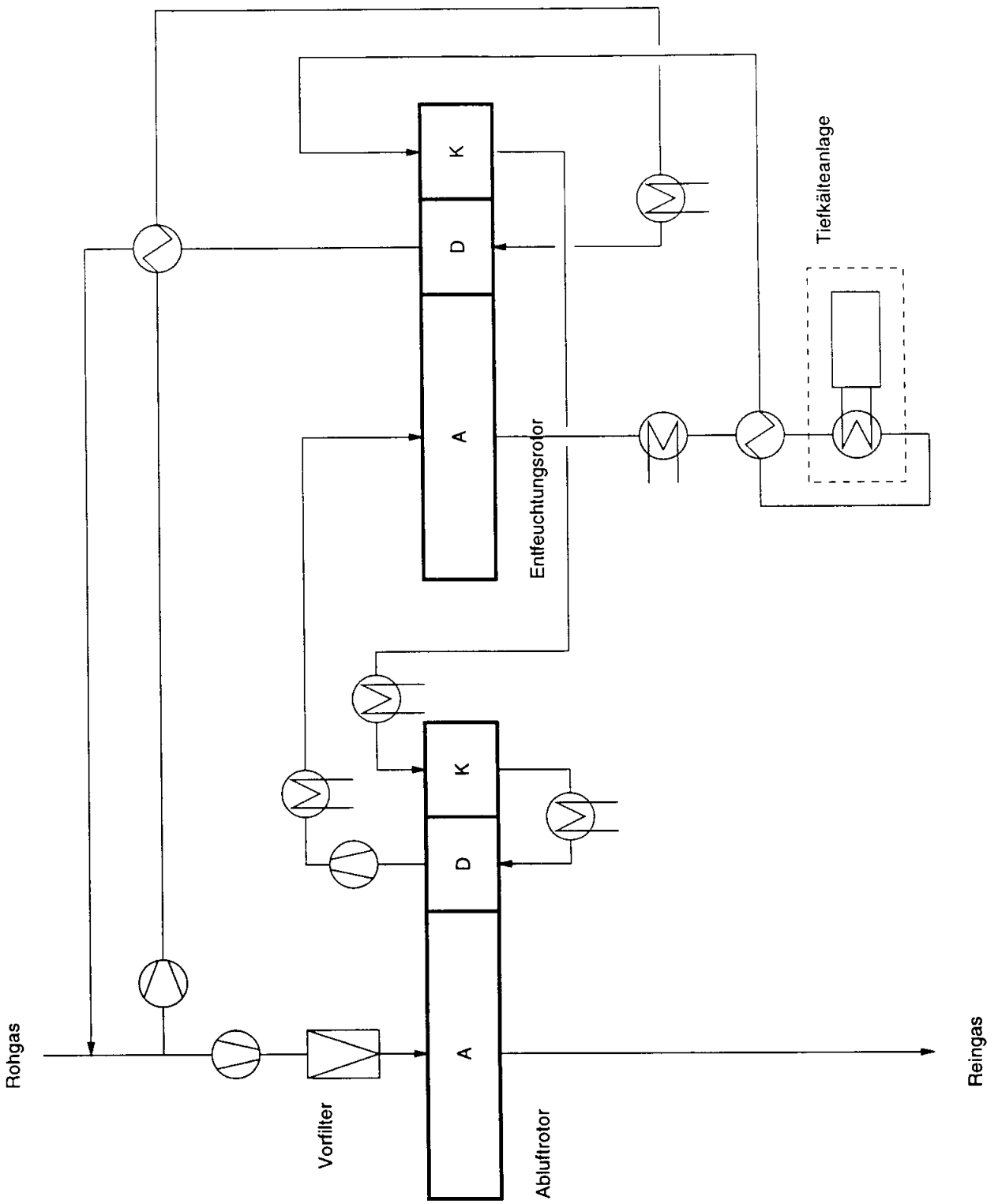

Abb. 5.1: Schematische Darstellung der Versuchsanlage.

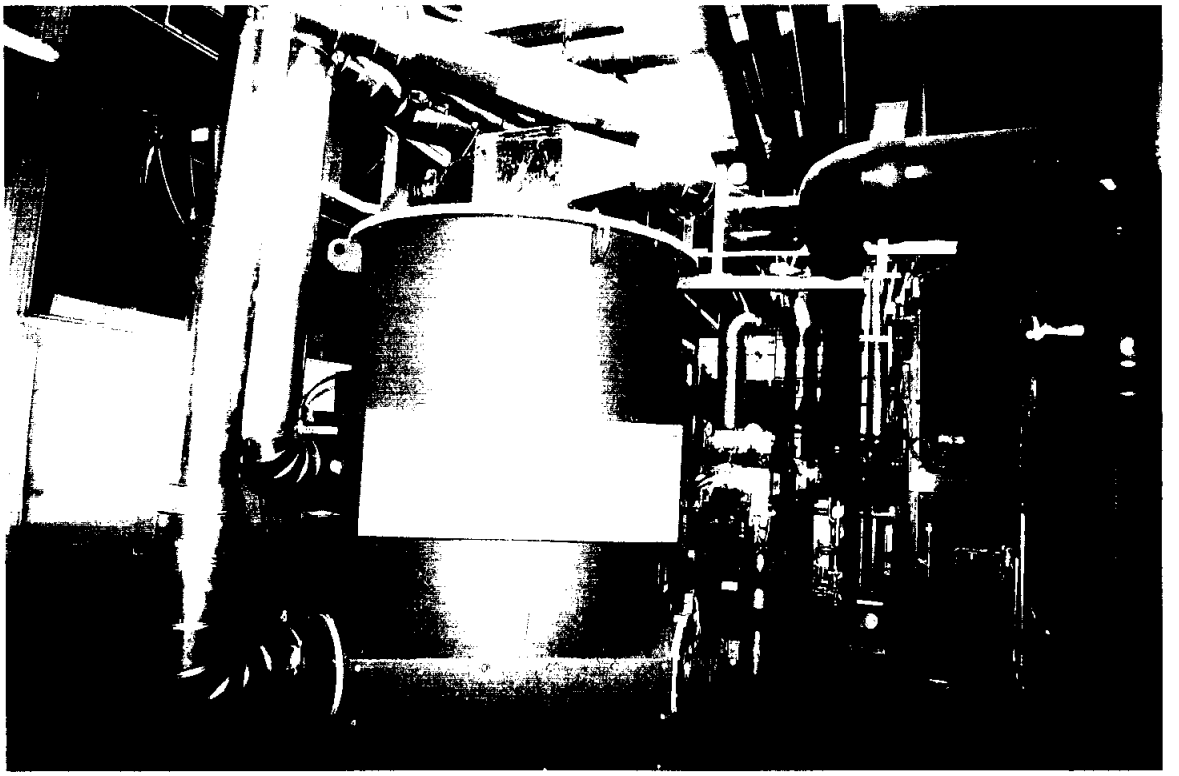

Abb. 5.2: Ansicht der Gesamtanlage mit dem Rotoradsorber im Vordergrund.

kontinuierlich. Die Drehzahl kann im Bereich von 0 bis 8 U/h stufenlos variiert werden. Der Außendurchmesser des Rotors beträgt 1.3 m. Die maximale Schütthöhe liegt bei 0.7 m, vorgesehen war eine Schütthöhe von ca. 0.5 m. Ausgelegt ist der Rotoradsorber für Volumenströme zwischen 500 und 1000 m^3/h mit einer Aminbeladung zwischen 2 und 5 g_{Amin}/m^3_{Abluft}. Der Rohgasvolumenstrom wird der Versuchsanlage aus einer Sammelleitung der Abluft der Kernmacherei zugeführt. Der maximal einstellbare Desorptionsgasstrom beträgt 200 m^3/h. Die maximale Desorptionstemperatur beträgt 200 °C. Für den Betrieb waren Temperaturen von ca. 130 °C vorgesehen. Zur Erhitzung des Desorptionsgasstroms dient ein mit Thermalöl beschickter Wärmetauscher mit einer Austauschfläche von 5 m^2 und einer Leistung von 9 kW. Die Desorption erfolgt im Gegenstrom zur Adsorption, die Kühlung im Gleichstrom zur Adsorption. Es ist vorgesehen, daß die Kühlung auch im Gegenstrom zur Adsorption durchgeführt werden kann, da dies betriebstechnische Vorteile besitzen kann [7].

5.2.2 Adsorbens

Als Adsorbens werden Kugelkohlen verwendet, die auf einem Polyurethan-Schaum aufgebracht sind (Abb. 5.4). Die Kugelkohlen haben einen Durchmesser von 0.5 bis 1 mm. Um Probleme zu umgehen, die mit einem Schrumpfen des PU-Schaums verbunden sind, wird

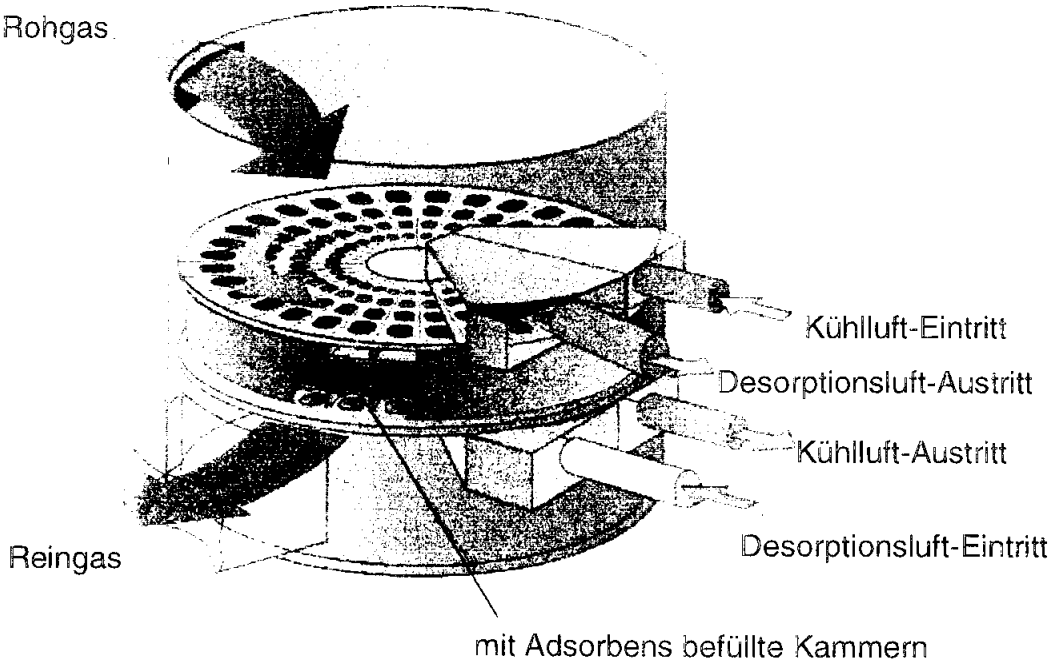

Abb. 5.3: Schematische Darstellung des Abluftrotors.

der Aktivkohleschaum in Form einer Schüttung von würfelförmigen Partikeln mit einer Kantenlänge von ca. 10 mm eingesetzt. Der Preis dieses Adsorbens beträgt in etwa das dreifache des Preises normaler Aktivkohle (bezogen auf das Schüttvolumen). Als Vorteile der Kohleschäume werden die gute Kinetik der Kugelkohlen und der geringe mineralische Anteil der Kohle angesehen. Letzterer führt zu einem stark hydrophoben Verhalten der Aktivkohle.

5.2.3 Voradsorber

Zur Abscheidung der in der Abluft befindlichen Härter-/Binder-Anteile und des Trennöls ist ein Voradsorber notwendig. In der Versuchsanlage ist zu diesem Zweck im Rotor eine zusätzliche Adsorbensschicht rohgasseitig vor der Aktivkohle angebracht. Die Schütthöhe dieser Schicht beträgt ca. 50 mm. Als Adsorbens wird ein Adsorberharz verwendet, das wie die Kugelkohlen auf PU-Schaum aufgebracht ist (Abb. 5.4). Die Voradsorberschicht muß im Betrieb in bestimmten Zeitabständen ausgetauscht und erneuert werden. Eine Regenerierung in der Versuchsanlage ist nicht vorgesehen.

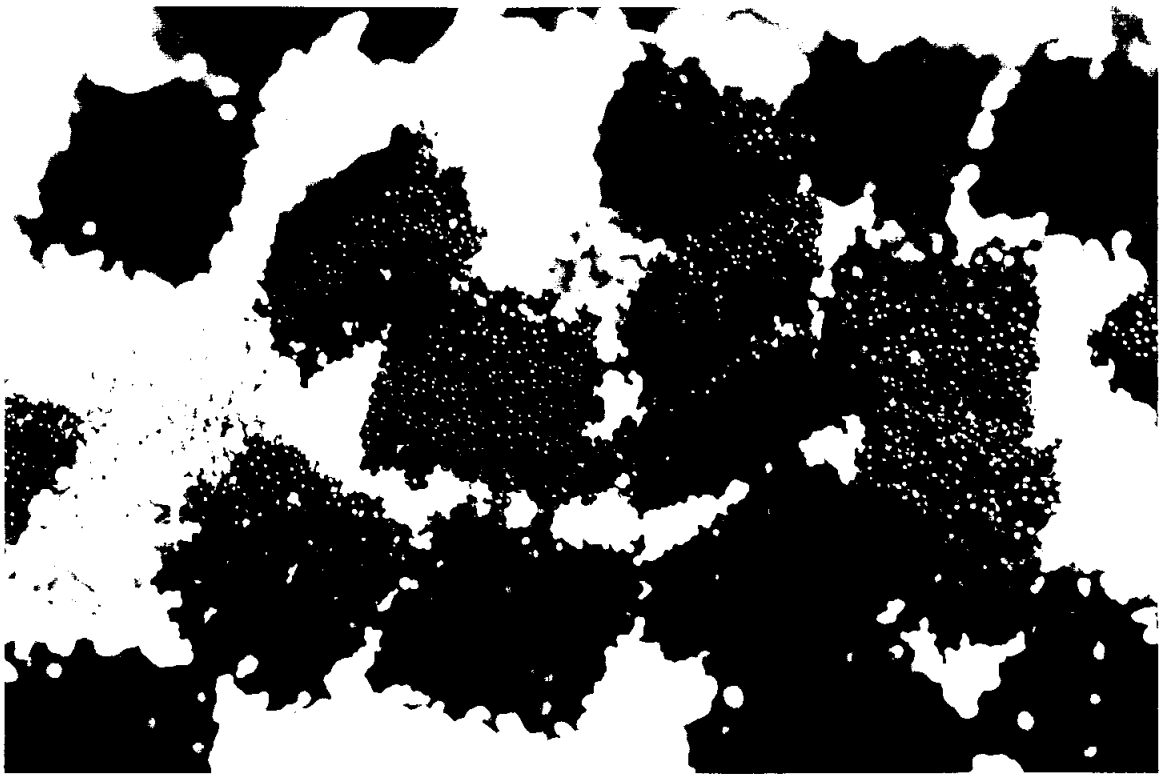

Abb. 5.4: Eingesetzte Adsorbentien zur Aminabtrennung (dunkel) und zur Vorabscheidung (hell).

5.3 Rotoradsorber zur Trocknung des Desorptionsgases

5.3.1 Aufbau des Trocknungsrotors

Der Rotor zur Trocknung des Desorptionsgases ist bis auf die Aufteilung der Bereiche baugleich zu dem in Abb. 5.3 gezeigten und oben beschriebenen Abluftrotor. Er enthält einen Adsorptionsbereich und einen Regenerationsbereich bestehend aus Kühl- und Desorptionssegmenten. Der Flächenanteil des Adsorptionsbereichs beträgt in diesem Fall 60 % der gesamten angeströmten Fläche. Der Kühl- und der Desorptionsbereich sind gleich groß und beanspruchen jeweils 20 % der Fläche. Die Maßnahmen zur Vermeidung von Leckageströmen zwischen den Bereichen entsprechen den oben beschriebenen.

Die Schütthöhe beträgt ca. 0.3 m. Ausgelegt ist der Rotoradsorber für Volumenströme zwischen 100 und 200 m^3/h. Der Regenerationsgasstrom im Trocknungsrotor beträgt ebenfalls ca. 200 m^3/h. Die maximale Regenerationstemperatur liegt im Bereich von 220 °C. Für den Betrieb waren Regenerationstemperaturen von ca. 180 °C vorgesehen. Zur Erhitzung des Desorptionsgasstroms dient ebenfalls ein mit Thermalöl beschickter Wärmetauscher mit einer Austauschfläche von 5 m^2 und einer Leistung von 9 kW. Die Desorption erfolgt im Gegenstrom zur Adsorption, die Kühlung im Gleichstrom zur Adsorption.

5.3.2 Adsorbens

Als Adsorbens werden zeolithische Molekularsiebe (K-A-Zeolith) verwendet. Diese Zeolithe besitzen Mikroporenöffnungen von ca. 3 Å. Da die Aminmoleküle größer sind, können sie nicht in die Porenstruktur der Zeolithe eindringen. Das Wasser hingegen wird von diesen hydrophilen Zeolithen sehr gut sorbiert, was allerdings auch hohe Desorptionstemperaturen erfordert. Die eingesetzten Formkörper besitzen eine mit TRISIV 1/4" bezeichnete Geometrie.

5.4 Einheit zur Tieftemperaturkondensation

Die Kondensation und Rückgewinnung des Amins erfolgt durch Kondensation bei Temperaturen kleiner -40 °C aus dem getrockneten Desorptionsgasstrom. Zur Kühlung steht eine Kältemaschine der Fa. OPK zur Verfügung. Das verwendete Gerät ist ein Direktverdampfer und wurde zu Beginn der Versuche auf eine Betriebstemperatur von -50 °C eingestellt. Die Variation der Kondensationstemperatur kann nur durch den Hersteller (Fa. OPK) vorgenommen werden. Zur Minimierung der notwendigen Kühlenergie wird der aus dem Trocknungsrotor austretende Desorptionsgasstrom in einem wassergekühlten Wärmetauscher und danach noch in einem Gas/Gas-Wärmetauscher im Gegenstrom mit dem aus der Kondensation kommenden kalten Strom vorgekühlt. Angestrebt war eine Eintrittstemperatur in die Tiefkälteanlage von ca. -20 °C. Der aus der Kondensation kommende Gasstrom wird nach dem Gas/Gas-Wärmetauscher durch die Kühlsegmente des Entfeuchtungs- und Abluftrotors geleitet. Sowohl der Gas/Gas-Wärmetauscher als auch die nachgeschaltete Tiefkälteeinheit sind mit einem Kondensatablauf versehen, der mit einem Siphon abgeschlossen ist. Das Kondensat wird in einer geneigten Sammelleitung von den Siphons in einen Sammelbehälter geleitet.

5.5 Meßtechnik

Zur Untersuchung und Überwachung des Betriebs der Versuchsanlage werden verschiedene Meßgrößen erfaßt und aufgezeichnet. Hierfür ist ein PC mit Datenlogger und entsprechender Software vorhanden. Zur Messung der Konzentration von Kohlenwasserstoffen (v.a. Amin) stehen zwei Flammenionisationsdetektoren (FID) der Fa. Hartmann und Braun vom Typ MICRO-FID 100 zur Verfügung. Die Messung der Temperatur erfolgt mittels Thermofühlern vom Typ Pt 100. Für die Ermittlung der relativen Feuchte wird ein Gerät der Fa. Thestotherm vom Typ Hygrotest 602 eingesetzt. Die Volumenstrommessungen erfolgen mittels Differenzdruckmessungen an einer Blende. Zudem steht ein manuelles Flügelradanemometer zur Verfügung.

Kapitel 6

Versuchsergebnisse

6.1 Voruntersuchungen

Um ein tieferes Verständnis der Prozeßabläufe im Rotoradsorber zu erhalten, wurden im Rahmen des Projekts numerische Simulationen des Abluftrotors durchgeführt. Das Ziel der Simulationsrechnungen war die Festlegung von optimalen Betriebsparametern. Das hierbei verwendete Modell und das Simulationsprogramm sind in [20] detailliert beschrieben. Zur Anpassung der Modellparameter des Simulationsprogramms erfolgte eine Charakterisierung des Adsorptionsverhaltens im betrachteten Stoffsystem. Hierfür wurden am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart experimentelle Untersuchungen des Adsorptionsgleichgewichts und der Adsorptionskinetik durchgeführt, die ebenfalls in [20] dokumentiert sind.

6.2 Untersuchung des Gesamtverfahrens

Die Versuchsanlage wurde gemäß dem in Kapitel 5 beschriebenen Verfahren der Fa. Eisenmann aufgebaut und in Betrieb genommen. Nach dem Anfahren der gesamten Anlage wurden Abscheidegrade von anfänglich ca. 70 % erzielt. Diese sanken während der Inbetriebnahmephase bis auf ca. 50 % ab. Nach einer Optimierung der Betriebsparameter konnte letztendlich ein Abscheidegrad von ca. 90 % erreicht werden. Das Reinigungsergebnis blieb unbefriedigend und entsprach nicht den vom Hersteller garantierten Leistungen. Zudem kam es in beiden Kondensatoren des Rückgewinnungsteils der Anlage zu einer Eisbildung. Die Gewinnung von flüssigem Produkt war nur diskontinuierlich durch Abtauen möglich.

Durch gezielte Untersuchungen wurden die Ursachen des unzureichenden Betriebs des Reinigungs- und des Rückgewinnungsteils der Anlage ermittelt. Hierbei konnte im Abluftrotor ein Verlust an Sorptionskapazität beobachtet werden. Der Mechanismus und die Auswirkungen der Adsorbensschädigung werden in Kap. 6.3.1 beschrieben. Als weitere Ursache für die mangelhafte Reinigungsleistung der Anlage wurden unzureichende Regenerationsbedin-

gungen im Abluft- und im Entfeuchtungsrotor identifiziert (Kap. 6.3.2). Im Anschluß daran erfolgt in Kap. 6.4 die Darstellung der Ergebnisse der Untersuchung des Rückgewinnungsteils der Anlage.

6.3 Untersuchungen der Reinigungsleistung

6.3.1 Kapazitätsverlust der eingesetzten Aktivkohle

Die Verminderung der Adsorptionskapazität kann im wesentlichen durch zwei Mechanismen hervorgerufen werden. Zum einen können Hochsieder oder polymerisierende Abluftinhaltstoffe das Adsorbens verblocken. Zur Vermeidung der Adsorbensverblockung erhält der gelieferte Abluftrotor eine Vorschicht aus einem Adsorberpolymer, welches auf einen Polyurethanschaum aufgebracht ist. Diese Vorschicht muß gegebenfalls periodisch ausgetauscht werden. Anhand von Extraktionsversuchen konnten dennoch Hochsieder (v.a. Binder- und Härterkomponenten) auf der Aktivkohle nachgewiesen werden, die bei den eingesetzten Desorptionstemperaturen nicht entfernt werden können. Zum anderen existiert bei der Adsorption von Aminen die Möglichkeit, daß es infolge einer Chemisorption des Amins zur Reduzierung der Adsorptionskapazität kommt [8, 9]. Vor allem letzteres führt bei granulierten Aktivkohlen zu erheblichen Kapazitätsverlusten, wobei die Zeit zwischen zwei Desorptionen eine große Rolle spielt [9]. Bei der eingesetzten Kugelkohle war erwartet worden, daß diese Chemisorption infolge Vorbehandlung nicht in nennenswertem Umfang auftritt.

In einer ersten Versuchsreihe wurde frische Kugelkohle 24 Stunden lang reinem Amindampf ausgesetzt. Am Ende der Beladungsperiode wurde die sorbierte Menge gravimetrisch bestimmt. Anschließend wurde die beladene Probe im Trockenschrank bei 125 °C desorbiert. Die Desorptionsdauer betrug ebenfalls 24 h. Im Anschluß daran folgten weitere Beladungs- und Desorptionszyklen. In Abb. 6.1 ist der Verlauf der Adsorptionskapazität als Funktion der Zyklen gezeigt. Deutlich wird, daß es auch in Abwesenheit von hochsiedenden oder polymerisierenden Stoffen bei der verwendeten Kugelkohle zu einer Abnahme der Sorptionskapazität kommt.

In Versuchen, bei welchen die Beladungsdauer variiert wurde, zeigte sich, daß auch die Dauer der Beladung Einfluß auf die Kapazitätsminderung besitzt (Tab. 6.1). So kann die aufgenommene Aminmenge bei einer kurzen Beladungsdauer von wenigen Stunden nahezu vollständig desorbiert werden, während der nichtdesorbierbare Anteil mit wachsender Beladungdauer zunimmt.

Entsprechende Beobachtungen findet man in [9]. Dieses Ergebnis ist vor allem hinsichtlich der Situation während der Inbetriebnahme der Anlage von großer Bedeutung, da in dieser Phase die Rotoradsorber in Kontakt mit dem Rohgas standen, ohne regeneriert zu werden.

Aufgrund der festgestellten Kapazitätsminderung der Aktivkohle durch Chemisorption des

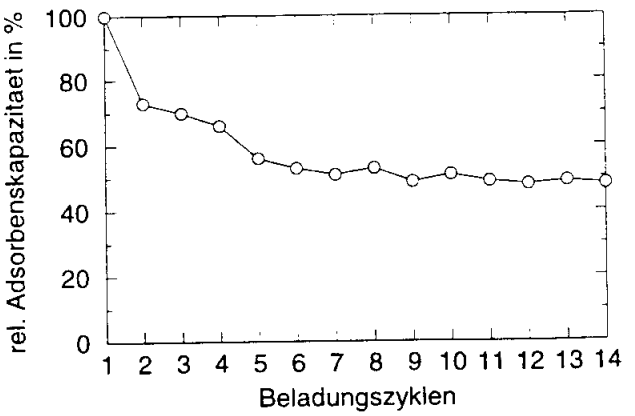

Abb. 6.1: Abhängigkeit der Adsorptionskapazität von Kugelkohle in Abhängigkeit von der Anzahl an Adsorptions-/Desorptionszyklen. Die Beladung erfolgte mit reinem Amin. Die Dauer eines Ad- bzw. Desorptionsschritts betrug 24 h.

Beladungsdauer in h	rel.Adsorbenskapazität in %
1	94
5	85
24	76
72	74
144	68

Tab. 6.1: Abhängigkeit der verbleibenden Adsorptionskapazität von Kugelkohle in Abhängigkeit von der Beladungsdauer. Die Beladung erfolgte mit reinem Amin. Die Dauer des Desorptionsschritts betrug 24 h.

Amins und Akkumulation von Hochsiedern wurden in die Zu- und Ableitungen der Anlage Klappen eingebaut, die verhindern sollten, daß die Adsorbensschüttung während Anlagenstillständen mit Amindampf in Kontakt kommt. Zudem wurde sichergestellt, daß die Schüttung jeweils vor Anlagenstillständen vollständig desorbiert wird, um längere Kontaktzeiten des Adsorbens mit Amin zu vermeiden.

6.3.2 Regenerationsbedingungen

Neben einem Verlust an Sorptionskapazität waren auch ungünstige Regenerationsbedingungen eine Ursache für die mangelhafte Reinigungsleistung der Versuchsanlage. Die Regeneration des Adsorbens beruht auf einer Verschiebung des Sorptionsgleichgewichts durch eine Temperaturerhöhung. Der Wärmeeintrag erfolgt bei dem hier betrachteten Verfahren durch eine direkte Erwärmung der Schüttung durch einen heißen Desorptionsgasstrom. Die wesentlichen Einflußgrößen sind dabei die Temperatur und die Größe des Desorptionsgasstroms. Für eine möglichst vollständige Regenerierung muß die sich ausbildende Temperaturfront ausreichend weit in die Schüttung vordringen. Aufgrund dessen wurde die Austrittstemperatur im

Desorptionsbereich des Abluftrotors gemessen. Hierbei wurde festgestellt, daß die Temperatur unter den zu erwartenden Werten lag. Daraufhin wurden die Strömungsverhältnisse im Rotor untersucht (Abb. 6.2). Im Rahmen dieser Untersuchungen erfolgten Messungen der Volumenströme und der Druckverhältnisse. Es zeigte sich, daß ein großer Leckagestrom zwischen dem Adsorptions- und dem Regenerationsbereich auftritt. Aufgrund der vorherrschenden Druckverhältnisse ist der Leckagestrom auf der Rotoroberseite vom Adsorptionsbereich in den Desorptionsbereich gerichtet. Der Anteil des Leckagestroms $\dot{V}_{Leck}$ beträgt ca. 30 % des Rohgasstroms $\dot{V}_{Rohgas}$ bzw. ca. 70 % des Desorptionsgasstroms $\dot{V}^{-}_{Desorption}$. Ursache für den Leckagestrom ist vermutlich, daß aufgrund der Fertigungstoleranzen des Rotors in Verbindung mit einer starren Teflondichtung Spalte entstehen, die zu einer unzureichenden Abdichtung beider Bereiche führen.

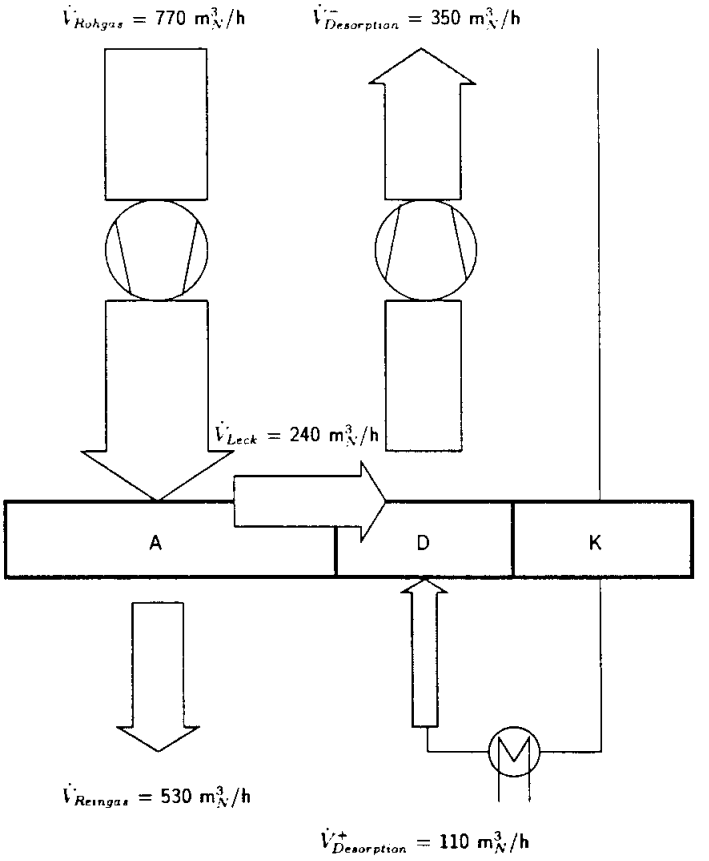

Abb. 6.2: Bilanz der Volumenströme am Abluftrotor

Die Auswirkungen sind zum einen eine Verringerung des Desorptionsgasstroms $\dot{V}^{+}_{Des}$, da der Desorptionsgasventilator zusätzlich den Leckstrom fördert. Dies führt im Betrieb zu einer unzureichenden Regeneration der Schüttung. Zum anderen wird der Desorptionsgasstrom $\dot{V}^{-}_{Des}$ verdünnt. Aus diesem Grund liegt die erreichte Aufkonzentrierung deutlich unter den zu erwartenden Werten. Dies hat zur Folge, daß die Rückgewinnung durch Kondensation beeinträchtigt wird.

Der Entfeuchtungsrotor ist baugleich wie der untersuchte Abluftrotor. Aus diesem Grund kann auch dort mit dem Auftreten der beobachteten Dichtungsproblematik gerechnet werden. Auswirkung einer unzureichenden Regenerierung ist hier eine mangelhafte Entfeuchtung des Desorbatstroms des Abluftrotors. Der hohe Feuchtegehalt führt schließlich zum Vereisen der Kondensatoren der Tieftemperatureinheit.

Zur Lösung der Dichtungsproblematik wurden verschieden Veränderungen der Rotorabdichtung getestet. So wurden beispielsweise die Dichtlippen verbreitert, um den Leckagestrom durch den vergrößerten Druckverlust zu verringern. Die untersuchten Maßnahmen brachten jedoch bis zum Projektende noch keine maßgeblich Verbesserung der Situation. Andere Dichtungskonzepte, wie z.B. Schlauchdichtungen, sind aufgrund des damit verbundenen Aufwands im Rahmen dieses Projekts nicht untersucht werden.

6.4 Versuche mit dem Abluftrotor

Um die prinzipielle Eignung des Abluftrotors zu untersuchen und die optimalen Betriebsbedingungen zu bestimmen, wurde der Abluftrotor vom übrigen System abgekoppelt. Hierfür wurden die Desorptions- bzw. Kühlgasleitungen aufgetrennt (vgl. Fließbild, Abb. 5.1) und für die Desorption wurde Frischluft angesaugt. Der austretende Desorbatstrom wurde direkt in die Abgasleitung eingespeist.

6.4.1 Reaktivierung der Sorptionskapazität

In [9] wurde gezeigt, daß der Kapazitätsverlust infolge von chemisorbiertem Amin zumindest teilweise rückgängig gemacht werden kann, wenn die Aktivkohle für einen längeren Zeitraum bei erhöhter Temperatur mit Frischluft desorbiert wird. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde versucht, die im Rotoradsorber befindliche Aktivkohleschüttung zu reaktivieren. Die Reaktivierung erfolgte über einen Zeitraum von 10 Tagen. Als Desorptionsgas wurde Raumluft angesaugt. Die Desorptionstemperatur wurde in diesem Zeitraum von 125 °C auf 155 °C gesteigert. Während der gesamten Reaktivierung zeigte die FID-Messung im Desorbatstrom, daß organische Komponenten desorbiert wurden. Die Reaktivierung wurde abgebrochen, nachdem die mit dem FID gemessene Desorbatkonzentration einen Wert von 80 mg org. C/m^3 unterschritt.

6.4.2 Anfahren und dynamisches Verhalten des Abluftrotors nach der Reaktivierung

Nach der Reaktivierung wurden mit dem abgekoppelten Abluftrotor Versuche durchgeführt. Innerhalb der ersten 80 Minuten (2 Umdrehungen) des Betriebs stieg die Reingaskonzentra-

tion von 0 mg org. C/m^3 auf einen Wert von ca. 70 mg org. C/m^3 an. Die Desorptionskonzentration begann nach ca. 30 min ebenfalls anzusteigen und erreichte nach ca. 70 min einen konstanten Wert.

Im stationären Betrieb ist die Reingaskonzentration stark abhängig von der Rohgaskonzentration. Dies ist beispielhaft in Abb. 6.3 gezeigt. Die erzielten Abreinigungsgrade lagen im Bereich von 80 bis 90 %.

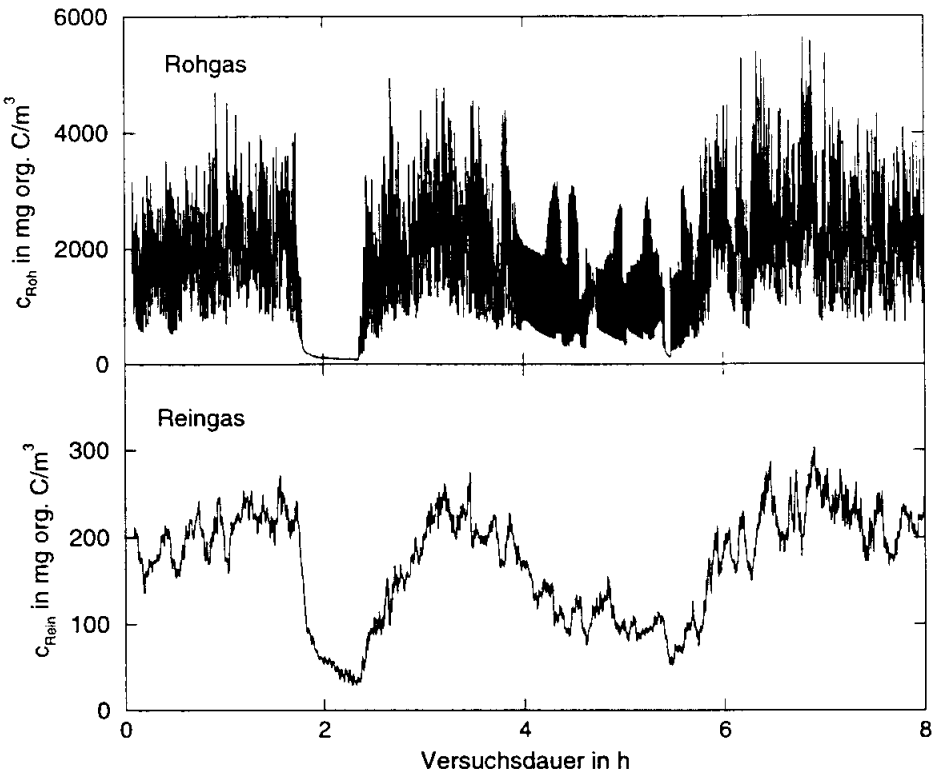

Abb. 6.3: Zeitlicher Verlauf von Roh- und Reingaskonzentration. Versuchsbedingungen: Drehzahl 1.2 U/min, T_{Des} = 155 °C, $\dot{V}_{Roh}$ = 600 m^3/h, $\dot{V}_{Des}$ = 400 m^3/h.

6.4.3 Parameterstudie

Zur Bestimmung der optimalen Betriebsbedingungen wurde für den Abluftrotor eine Parameterstudie durchgeführt. Die Maximal- und Minimalwerte der variierten Größen sind in Tabelle 6.2 zusammengestellt.

Drehzahl in U/min	Desorptions-gasstrom in m^3/h	Desorptions-temperatur in °C
0.3 - 6	200 - 400	125 - 155

Tab. 6.2: Betriebsbedingungen der Parameterstudie mit dem reaktivierten Abluftrotor.

Einfluß der Drehzahl

Zur Bestimmung der optimalen Rotordrehzahl wurde eine Versuchsreihe gefahren, bei der die Volumenströme und die Desorptionstemperatur konstant gehalten wurden. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 6.4 gezeigt. Entsprechend den Erwartungen [7, 15], führen zu kleine und zu große Drehzahlen zu einem Versagen des Rotors.

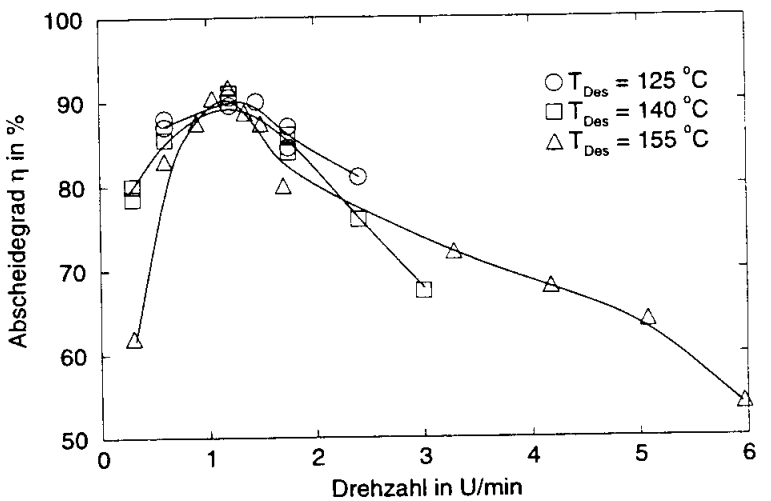

Abb. 6.4: Abhängigkeit des Abscheidegrads von der Rotordrehzahl und der Desorptionstemeratur. Versuchsbedingungen: $\dot{V}_{Roh}$ = 600 m^3/h, $\dot{V}_{Des}$ = 400 m^3/h, T_{Des} = 125 °C (○), T_{Des} = 140 °C (□), T_{Des} = 155 °C (△).

Die Drehzahl ist entscheidend für die Verweilzeit der Adsorbensschüttung in den einzelnen Betriebszuständen Adsorption und Regeneration. Bei zu kleinen Drehzahlen befindet sich das Adsorbens zu lang in der Adsorption, so daß es zum Durchbruch der Schüttung kommt. Sind die Drehzahlen zu hoch, ist die Aufenthaltszeit im Regenerationsbereich zu kurz, um für eine ausreichende Regenerierung des Adsorbens zu sorgen. Aus diesem Grund bricht die Schüttung in der anschließenden Adsorption früher durch. Der Wert der optimalen Drehzahl ist dabei abhängig von der Kapazität des Adsorbens, den Volumenströmen im Ad- und Desorptionsbereich und der Desorptionstemperatur. Bei dem hier untersuchten Abluftrotor wurde das beste Reinigungsergebnis mit einem Abscheidegrad von 90 % bei Drehzahlen zwischen 1.05 und 1.35 U/min erhalten.

Einfluß der Desorptionstemperatur

Der Einfluß der Desorptionstemperatur auf den Abscheidegrad ist ebenfalls in Abb. 6.4 dargestellt. Die höchsten Abscheidegrade konnten erwartungsgemäß bei der höchsten Desorptionstemperatur beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen im Desorptionsbereich werden die Desorptionsbedingungen verbessert, was zu einer vollständigeren Regeneration der Adsorbensschüttung führt. Bei der betrachteten Rotoradsorptionsanlage fielen die Verbesserungen geringer aus als erwartet. So konnte selbst bei Temperaturen von 155 °C nur ein Abscheidegrad von 92 % erzielt werden. Als Ursachen für dieses Verhalten kommen die in den vorigen Abschnitten beschriebene Kapazitätsminderung des Adsorbens und die Leckagen des Rotoradsorbers in Frage.

Einfluß des Desorptionsgasstroms

Um die erzielbare Aufkonzentrierung zu steigern, wurde der Desorptionsgasstrom reduziert. In Abb. 6.5 ist gezeigt, daß die Reduzierung des Desorptionsgastroms zu einer Verschlechterung der Reinigungsleistung führt. Der Abscheidegrad geht von 90 % auf 70 % zurück. Mit einem geringeren Desorptionsgasstrom wird weniger Wärme zur Desorption eingetragen. Dies macht sich unter anderem darin bemerkbar, daß die Temperaturfront weniger tief in die Schüttung eindringt. Folge ist eine schlechtere Regenerierung.

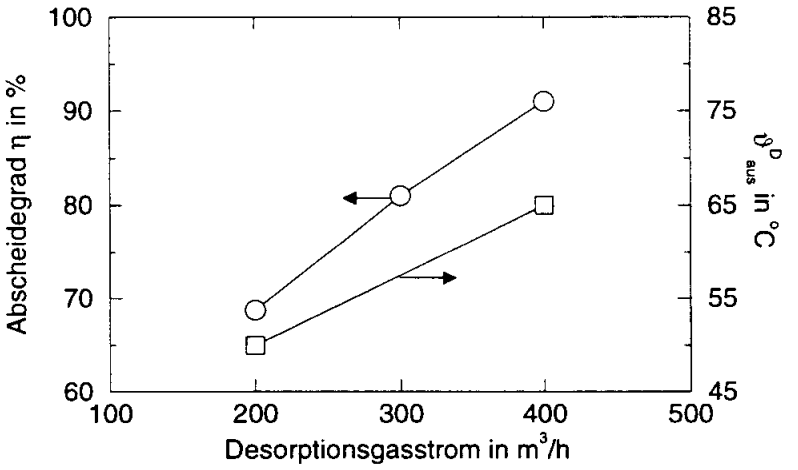

Abb. 6.5: Abhängigkeit des Abscheidegrads vom Desorptionsgasstrom. Versuchsbedingungen: Drehzahl 1.2 U/min, T_{Des} = 155 °C, $\dot{V}_{Roh}$ = 600 m^3/h.

Dieser Sachverhalt wird durch Temperaturmessungen im Desorptionsteil des Rotors belegt, die zeigen, daß die Temperaturfront nicht das Ende der Schüttung erreicht. In Abb. 6.5 ist dieses Verhalten anhand der abnehmenden Austrittstemperatur des Desorptionsgasstroms zu erkennen.

Einfluß der Strömungsrichtung im Kühlbereich

In [14] wurde gezeigt, daß durch eine Gleichstromführung des Kühlstroms zum Desorptionsstrom eine Verbesserung der Reinigungsleistung des Rotoradsorbers erzielt werden kann. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß die Temperaturfront, die sich am Ende der Desorption in der Schüttung eingestellt hat, bei einer unveränderten Strömungsrichtung im Kühlbereich weiter durch die Adsorbensschüttung getrieben wird. Während der Kühlung kommt es somit weiter zur Desorption der Beladung. Bei einer Gegenstromführung des Kühlstroms wird die Temperaturfront im Kühlbereich in schon regenerierte Schüttungsbereiche zurückgetrieben und kann keine weitere Desorption bewirken. Aufgrund dessen wird die Schüttung bei der Gleichstromführung besser regeneriert, was schließlich zu einer Verbesserung der Reinigungsleistung führt.

Die Ergebnisse einer Änderung der Stömungsführung am untersuchten Abluftrotor sind in Abb. 6.6 dargestellt.

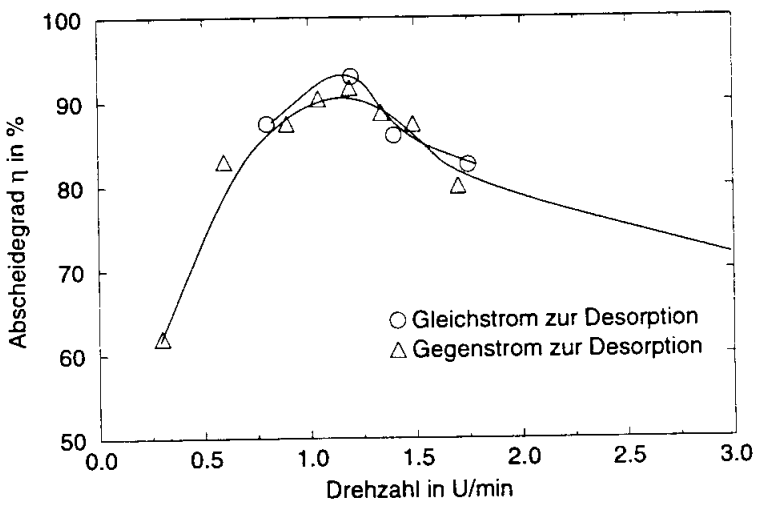

Abb. 6.6: Abhängigkeit des Abscheidegrads der Strömungsrichtung im Kühlbereich. Versuchsbedingungen: Drehzahl 1.2 U/min, T_{Des} = 155 °C, $\dot{V}_{Roh}$ = 600 m^3/h.

Im Rahmen der durchgeführten Versuche konnte eine Verbesserung des Abscheidegrads von 90 % auf ca. 93 % erzielt werden. Aufgrund der oben beschriebenen Minderung der Sorptionskapazität und der Leckageströme im Rotoradsorber blieb auch dieser Wert hinter den Erwartungen zurück.

6.5 Untersuchung der Rückgewinnungseinheit

Während des gesamten Anlagenbetriebs kam es in beiden Kondensatoren des Rückgewinnungsteils der Anlage zu einer Eisbildung. Die Eisbildung kann darauf zurückgeführt werden, daß infolge der in Abschn. 6.3.2 beschriebenen mangelhaften Entfeuchtung des Desorptions-

gasstroms Wasserdampf in die Kondensatoren gelangt und bei den dort vorherrschenden tiefen Temperaturen gefriert. Aus diesem Grund war keine kontinuierliche Rückgewinnung möglich. Die Gewinnung von flüssigem Produkt war nur diskontinuierlich durch Abtauen der Kondensatoren möglich.

In beiden Kondensatoren wurden unterschiedliche Produkte gewonnen. Eine Analyse ergab, daß das Produkt aus dem Gas/Gas-Wärmetauscher (-20 °C) einen hohen Wassergehalt (ca. 70 Gew. %) und das Produkt aus der nachgeschalteten Tiefkälteeinheit (-55 °C) einen Amingehalt von ca. 80 Gew. % besitzt. Infolge des Wassergehalts fallen beide Produkte als Feststoff (Eis) an. Der Schmelzpunkt von reinem Amin liegt bei -65 °C. Das Produkt aus dem Gas/Gas-Wärmetauscher enthält zudem Anteile der eingesetzten Binder/Härter-Komponenten.

In Kap. 7 werden erste Erfahrungen dargestellt, die beim Wiedereinsatz des rückgewonnenen Amins zur Herstellung von Gußkernen gewonnen wurden.

6.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Der Abscheidegrad des Abluftrotors liegt nach einer optimalen Einstellung der Betriebsparameter bei maximal 93 %. Der Grenzwert von 5 mg/m^3 konnte nicht eingehalten werden. Damit konnte das geplante Projektziel einer vollständigen Abluftreinigung mit Hilfe des untersuchten Rotoradsorptionsverfahrens der Fa. Eisenmann nicht erreicht werden. Ursachen sind zum einen Kapazitätsverluste des Adsorbens infolge von Chemisorptionsprozessen und einer Akkumulation von Hochsiedern. Zum anderen treten aufgrund unzureichender Abdichtungen große Leckageströme in den Rotoradsorbern auf.

Eine weitere Auswirkung der durch die Undichtigkeiten bedingten Leckageströme ist eine starke Verdünnung des Desorptionsgasstroms. Die maximal erzielbare Aufkonzentrierung liegt bei 3/1. Dies beeinträchtigt die Rückgewinnung des flüssigen Amins in der Tiefkälteeinheit der Anlage.

Beim baugleichen Entfeuchtungsrotor muß ebenfalls von einer unzureichenden Regenerierung der Schüttung infolge großer Leckageströme ausgegangen werden. Die Folge ist, daß größere Mengen an Wasserdampf in die Kondensatoren gelangen. Dies führt zu der beobachteten Vereisung der Kondensatoren,weshalb während des gesamten Anlagenbetriebs keine kontinuierlich Rückgewinnung möglich war. Die Gewinnung von flüssigem Produkt konnte nur durch periodisches Abtauen der Kondensatoren erfolgen.

Kapitel 7

Einsatz des Recycling-Amins zur Herstellung von Gußkernen

7.1 Allgemeiner Überblick

Im Rahmen der Versuche zum Einsatz des Recycling-Amins bei der Gußkernherstellung wurden im Labor der Leichtmetallgießerei der Fa. Mercedes Benz AG im Werk Mettingen verschiedene Probekerne mit Recycling-Amin hergestellt und mit Referenzproben verglichen. Die Kenngröße, mit der die Qualität der Gußkerne beurteilt wurde, ist die Biegefestigkeit σ_{bB}.

Die Biegefestigkeit wird im sogenannten Biegeversuch ermittelt. Hierbei wird ein genormter Probekörper an beiden Enden aufgelegt und in der Mitte durch eine Einzelkraft bis zum Bruch belastet. Die Biegefestigkeit ergibt sich aus dem maximalen Biegemoment $M_{b,max}$ beim Bruch und dem Widerstandsmoment der Probe [3]. Die Biegefestigkeit von Gußkernen wird im allgemeinen in Abhängigkeit von der Verarbeitungszeit der Sand-/Binder-/Härter-Mischung und der Kernlagerzeit ermittelt. Die Verarbeitungszeit t_V gibt an, wie lange die Sand-/Binder-/Härter-Mischung lagerte, bevor der Kern geschossen und ausgehärtet wurde. Die Kernlagerzeit t_L kennzeichnet die Zeit, die der fertige Gußkern lagert, bevor er beim Guß verwendet wird.

Als Referenzprobe wurden bei den durchgeführten Versuchen Gußkerne verwendet, die mit reinem Frisch-Amin ausgehärtet wurden. Damit verglichen wurden Kerne, bei deren Herstellung Mischungen aus Frisch-Amin und Recycling-Amin eingesetzt wurden. Im folgenden werden die Ergebnisse von Mischungen mit Recycling-Aminanteilen von 25, 50 und 100 % dargestellt.

7.2 Einfluß der Verarbeitungszeit

In Abb. 7.1 ist das Ergebnis der Versuche zur Ermittlung des Einflusses der Verarbeitungszeit der Sand-/Binder-/Härter-Mischung auf die Biegefestigkeit der verschiedenen Probekerne dargestellt. Hierbei sind im linken Diagramm die Absolutwerte der Biegefestigkeit aufgetragen. Das rechte Diagramm zeigt die relativen Biegefestigkeiten. Hierfür wurden die Biegefestigkeiten der einzelnen Proben auf die Werte der Referenzprobe bezogen.

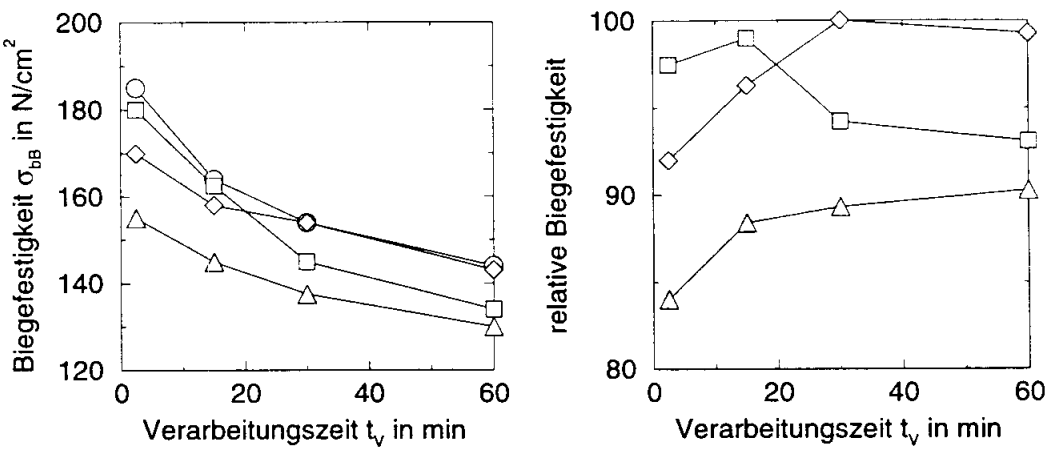

Abb. 7.1: Abhängigkeit der Biegefestigkeit (linkes Diagramm) und der relativen Biegefestigkeit (rechtes Diagramm) von der Verarbeitungszeit. Recyclingamin-Anteil von 0 % (○), 25 % (□), 50 % (◇) und 100 % (△). Kernlagerzeit $t_L = 0$.

Die Referenzkerne erreichten bei einer sofortigen Verarbeitung der Sand-/Binder-/Härter-Mischung eine Biegefestigkeit von 185 N/cm^2. Bei einer Verarbeitungszeit von einer Stunde nimmt σ_{bB} auf 145 N/cm^2 ab. Die Probe, die mit reinem Recycling-Amin ausgehärtet wurde, erreichte bei sofortiger Verarbeitung eine Biegefestigkeit von 155 N/cm^2, bei einer Verarbeitungszeit von einer Stunde 130 N/cm^2. Wie im rechten Diagramm von Abb. 7.1 zu erkennen ist, entspricht dies 85 bis 90 % der Biegefestigkeitswerte der Referenzproben.

Die Biegefestigkeiten der Proben, bei deren Herstellung Aminmischungen mit einem 25 bzw. 50 %-igen Recyclatanteil eingesetzt wurden, liegen zwischen den Werten der Referenzprobe und der mit reinem Recyclat gehärtet Probe. Die Biegefestigkeit nimmt hierbei prinzipiell mit zunehmendem Recyclatanteil ab. Abweichungen hiervon sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Versuche an unterschiedlichen Tagen durchgeführt wurden und die bei der Kernherstellung erzielten Biegefestigkeiten stark von der relativen Feuchte der Umgebungsluft abhängen.

7.3 Einfluß der Kernlagerzeit

Abb. 7.2 zeigt das Ergebnis der Versuche zur Ermittlung des Einflusses der Kernlagerzeit auf die Biegefestigkeit der verschiedenen Probekerne. Im linken Diagramm sind die Absolutwerte der Biegefestigkeit, im rechten Diagramm die relativen Biegefestigkeiten dargestellt.

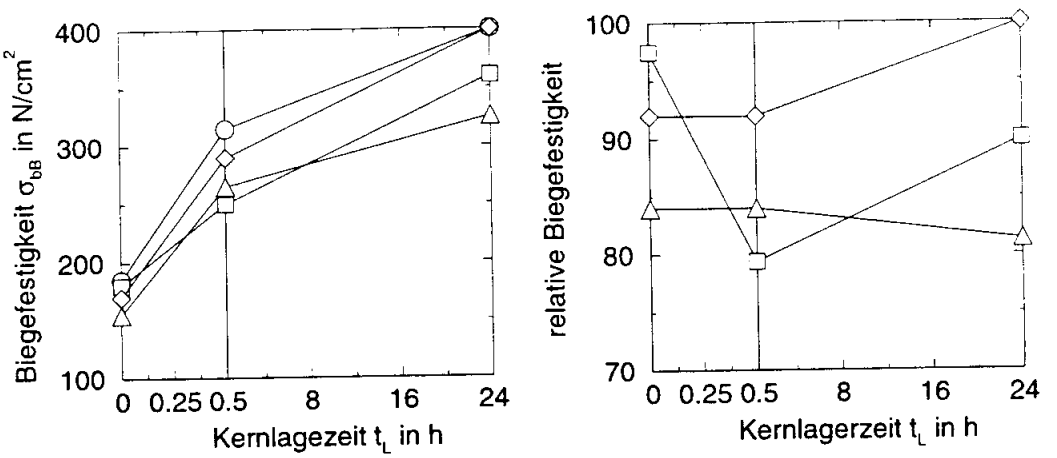

Abb. 7.2: Abhängigkeit der Biegefestigkeit (linkes Diagramm) und der relativen Biegefestigkeit (rechtes Diagramm) von der Kernlagerzeit. Recyclingamin-Anteil von 0 % (○), 25 % (□), 50 % (◇) und 100 % (△). Verarbeitungszeit $t_V \approx 0$.

Die Referenzproben erreichten bei einem sofortigen Einsatz der Gußkerne eine Biegefestigkeit von 185 N/cm^2. Bei einer längeren Lagerzeit nimmt σ_{bB} infolge einer Nachhärtung zu. Nach 24 h wurde eine Biegefestigkeit von ca. 400 N/cm^2 erreicht. Die Probe, die mit reinem Recycling-Amin ausgehärtet wurde, erreichte bei sofortigem Einsatz eine Biegefestigkeit von 155 N/cm^2, bei einer Kernlagerzeit von 24 h ca. 325 N/cm^2. Wie im rechten Diagramm von Abb. 7.2 zu erkennen ist, entspricht dies einer relativen Biegefestigkeit von 80 bis 85 %.

Die Biegefestigkeiten der Proben, bei deren Herstellung Aminmischungen mit einem 25 bzw. 50 %-igen Recyclatanteil eingesetzt wurden, liegen auch hier zwischen den Werten der Referenzprobe und der Probe, die mit reinem Recyclat gehärtet wurde.

7.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Trotz des hohen Wasseranteils und der Verunreinigungen durch Binder/Härter-Komponenten werden bei der Verwendung von reinem Recycling-Amin bei der Herstellung von Gußkernen relative Biegefestigkeiten von 80 bis 90 %, verglichen mit den Referenzkernen, erreicht. Gußkerne, bei denen als Katalysator Mischungen aus Recycling-Amin und Frisch-Amin verwendet wurden, erreichten relative Biegefestigkeiten von 90 bis 95 %. Diese Ergebnisse lassen einen

Einsatz des rückgewonnenen Amins ohne weitere Aufarbeitungsschritte denkbar erscheinen. Gesicherte Aussagen sind jedoch erst nach eingehenderen Untersuchungen möglich.

Kapitel 8

Beurteilung des Verfahrens

8.1 Allgemeiner Überblick

Im Rahmen dieses Projekts wurde ein Rotoradsorptionsverfahren zur Reinigung aminhaltiger Gießereiabluft mit Rückgewinnung des abgetrennten Amins untersucht. Mit der eingesetzten Anlage der Fa. Eisenmann konnte ein Abscheidegrad von ca. 90 % erzielt werden. Der Grenzwert der TA Luft für DMIA von 5 mg/m^3 wurde nicht erreicht, so daß eine zweite Reinigungsstufe benötigt wird. Hierfür kann im Fall der Leichtmetallgießerei der Fa. Mercedes-Benz AG die Verbrennung der verbleibenden Amine im Kupolofen oder aber der schon vorhandene Säurewäscher und der Biofilter genutzt werden. Die verbleibende Aminmenge ist jedoch deutlich reduziert, so daß die benötigten Chemikalienmengen sowie die Entsorgungs- bzw. Aufarbeitungskosten vermindert werden.

Im Rückgewinnungsteil der Anlage war keine kontinuierliche Aminrückgewinnung durch Kondensation möglich. Aufgrund der unzureichenden Entfeuchtung des Desorbatstroms gelangten größere Mengen Wasserdampf in die Kondensatoren der Tiefkälteeinheit, die daraufhin vereisten. Die Rückgewinnung mußte daher diskontinuierlich durch periodisches Abtauen der Kondensatoren erfolgen.

Sollten durch ein verbessertes Dichtungskonzept der Rotoradsorber die Leckageströme vermindert werden, ist zu erwarten, daß aufgrund der besseren Regenerationsbedingungen einerseits höhere Abscheidegrade erzielt werden können. Andererseits könnte dadurch vermutlich die Entfeuchtung und damit die Amin-Rückgewinnung verbessert werden.

Erste Versuche zur Kernherstellung mit Recycling-Amin waren erfolgversprechend. Trotz des hohen Wasseranteils und der Verunreinigungen durch Binder/Härter-Komponenten werden bei der Verwendung von reinem Recycling-Amin bei der Herstellung von Gußkernen relative Biegefestigkeiten von 80 bis 90 %, verglichen mit den Referenzkernen, erreicht. Diese Ergebnisse lassen einen Einsatz des rückgewonnenen Amins ohne weitere Aufarbeitungsschritte denkbar erscheinen. Gesicherte Aussagen sind jedoch erst nach eingehenderen Untersuchungen möglich.

8.2 Wirtschaftlichkeitsanalyse

Zur Abschätzung der durch das betrachtete Verfahren erzielten Kosteneinsparungen wurde eine grobe Wirtschaftlichkeitsanalyse durchgeführt. Die Grundlagen der durchgeführten Kostenabschätzung sind in [5, 17] dargestellt.

Als Ausgangszustand für die Wirtschaftlichkeitsrechnung dient das bei Mercedes-Benz eingesetzte Verfahren der Säurewäsche zur Behandlung aminhaltiger Abluftströme. Auf eine detaillierte Betrachtung der thermischen oder biologischen Abluftreinigung wurde im Rahmen dieser Wirtschaftlichkeitsanalyse verzichtet, da nicht jede Gießerei über Kupolöfen bzw. Biofilter verfügt. Das Verfahren der Abluftreinigung durch Säurewäsche ist hingegen weit verbreitet.

Die durch den Einsatz des Rotoradsorptionsverfahrens mit Aminrückgewinnung erzielten Kosteneinsparungen ergeben sich maßgeblich durch die Reduzierung der Frisch-Aminmenge gegenüber dem Ausgangszustand sowie durch die verringerten Rohstoff- und Entsorgungsmengen bei der nachgeschalteten Säurewäsche.

Tab. 8.1 zeigt die anfallenden Betriebskosten im Vergleich. Neben den Kosten sind die eingesparten Materialmengen aufgeführt. Die zugrundegelegten Material- und Energiekosten sowie sonstige Berechnungsgrundlagen sind in Tab. 8.2 dargestellt.

Den Berechnungen wurde ein Rohgasstrom von 4000 m^3/h mit einer DMIA-Konzentration von 2 g/m^3 zugrundegelegt. Dies entspricht bei einem 2-schichtigen Betrieb einer emittierten Aminmenge von 32 t/a. Bei einer Emission von 70 % beträgt somit die insgesamt zu Gußkernherstellung eingesetzte DMIA-Menge ca. 46 t/a, was einer Kernsandmenge von 46000 t/a entspricht.

Die mit der untersuchten Rotoradsorptionsanlage erzielte Rückgewinnungsrate beträgt 90 %. Im betrachteten Beispiel können somit ca. 28.8 t/a Recycling-Amin zurückgeführt werden, so daß bei einem vollständigen Wiedereinsatz der Recyclatanteil des zur Herstellung der Gußkerne verwendeten Katalysatoramins 63 % beträgt. Bei einem zugrundegelegten DMIA-Preis von 12 DM/kg können durch den Einsatz des Recycling-Amins 345.600,– DM/a eingespart werden.

Gemäß [20] werden bei der Säurewäsche je kg DMIA 1.1 kg 50 %-ige Schwefelsäure und 3.1 kg Wasser benötigt. Als Abfallprodukt entstehen 5.2 kg 30 %-ige Aminsulfat-Lösung. Infolge der vorgeschalteten Adsorptionsanlage werden dem Säurewäscher im Vergleich zur Referenzanlage nur noch ca. 10 % der ursprünglichen DMIA-Menge zugeführt, was im Säurewäscher zu einer Einsparung an Material- und Entsorgungskosten von 185.870,– DM/a führt.

Der Energieverbrauch der Rotoradsorptionsanlage beträgt ca. 40 kW. Der Kühlwasserbedarf beläuft sich auf etwa 12000 m^3/a. Dies ergibt bei einem Strompreis von 0,20 DM/kWh bzw. einem Kühlwasserpreis von 1,50 DM/m^3 eine Verteuerung um etwa 50.000,– DM/a.

Kostenart	Zustand ALT		Zustand NEU	
Materialverbrauch	kg/a	DM/a	kg/a	DM/a
DMIA	45710	548.520,—	16910	202.920,—
Schwefelsäure	35200	6340,—	3520	630,—
Wasser	99200	500,—	9920	50,—
Summe in DM/a		555.360,—		203.600,—
	Einsparung in DM/a			351.760,—
Entsorgungsmengen	kg/a	DM/a	kg/a	DM/a
Säure/Lauge	166400	199.680,—	16640	19.970,—
Summe in DM/a		199.680,—		19.970,—
	Einsparung in DM/a			179.710,—
sonstige Betriebskosten				
Energiekosten	kWh/a	DM/a	kWh/a	DM/a
– Säurewäsche	40000	8.000,—	40000	8.000,—
– Adsorption			160000	32.000,—
Kühlwasserbedarf	m^3/a	DM/a	m^3/a	DM/a
	-	-	12000	18.000,—
Wartungskosten	Stunden/a	DM/a	Stunden/a	DM/a
– Säurewäsche	400	20.000,—	400	20.000,—
– Adsorption			400	20.000,—
Instandhaltungskosten		DM/a		DM/a
– Säurewäsche		20.000,—		20.000,—
– Adsorption				76.900,—
Summe in DM/a		48.000,—		194.900,—
	Verteuerung in DM/a			146.900,—
Gesamteinsparung				384.570,—

Tab. 8.1: Analyse und Vergleich der anfallenden Betriebskosten

Betriebskosten			
Allgemeine Berechnungs-grundlagen	Abluftstrom	4000	m^3/h
	DMIA-Konzentration	2	g/m^3
	Emissionsgrad	70	%
	Abreinigungsgrad	90	%
	Betriebsstunden	4000	h/a
Materialkosten	DMIA	12,—	DM/kg
	Schwefelsäure	0.18	DM/kg
	Wasser	5,—	DM/m^3
Entsorgungskosten	Säure/Lauge	1.20	DM/kg
sonstige Betriebskosten	Stromkosten	0.20	DM/kWh
	Kühlwasserkosten	1.50	DM/m^3
	Wartungsaufwand	400	h/a
	Personalkosten	50,—	DM/h
	Instandhaltungskosten		
	– Säurewäscher	20.000,—	DM/a
	– Rotoradsorber	5 % der Investitionskosten	
Investitionskosten			
	Zinssatz	10	%
	Amortisierung	5	a

Tab. 8.2: Berechnungsgrundlagen

Der Abschätzung der Wartungskosten wurde eine Arbeitsaufwand von einem 8-stündigen Arbeitstag pro Woche und Anlage sowie Personalkosten von 50 DM/h zugrundegelegt. Die Instandhaltungskosten des Säurewäschers wurden im Rahmen dieser Wirtschaftlichkeitanalyse pauschal mit 20.000,– DM/a abgeschätzt. Die Instandhaltungskosten der Adsorptionsanlage belaufen sich auf 5 % der sich ergebenden Investitionskosten.

Insgesamt können bei Mercedes-Benz Kosteneinsparungen von 384.570,– DM/a erzielt werden. Die Kosteneinsparungen werden dabei maßgeblich durch die infolge des Wiedereinsatzes von Recycling-Amin erzielte Einsparung an Frischamin bestimmt.

Werden der Ermittlung des Investitionskostenanteils ein Zinssatz von 10 % und eine Amortisationszeit von 5 Jahren zugrundegelegt, dürfen die maximalen Anschaffungskosten einer Rotoradsorptionsanlage ca. 1.538.000,- DM betragen.

Um eine Übertragung dieser Abschätzungsrechung auf andere Gießereien zu ermöglichen, wurden in Abb. 8.1 die maximalen Anschaffungskosten einer Adsorptionsanlage in Abhängigkeit von der eingesetzten DMIA- bzw. Kernsandmenge aufgetragen, die eine Amortisationszeit von 5 Jahren gewährleisten. Die Berechnungsgrundlagen sind in Tab. 8.2 dargestellt.

Der Abschätzung des Energie- und Kühlwasserbedarfs wurde eine lineare Abhängigkeit vom Abluftstrom zugrundegelegt.

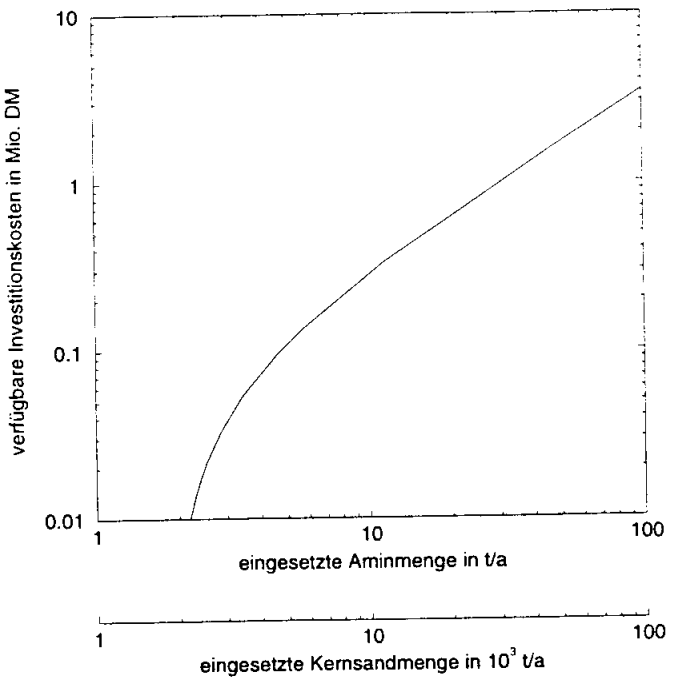

Abb. 8.1: Zur Verfügung stehende Investitionskostensumme in Abhängigkeit von der eingesetzten DMIA-Menge bei einer Amortisationszeit von 5 Jahren.

Anhand Abb. 8.1 ist ersichtlich, daß die im Rahmen dieses Projekts untersuchte Kombination aus einer Rotoradsorptionsanlage der Fa. Eisenmann und einem vorhandenen Säurewäscher nur für größere Gießereien geeignet ist, da die durch die Verwendung von Recycling-Amin erzielte Verringerung der Frischaminmenge das maßgebliche Einsparungspotential darstellt.

Durch eine Verbesserung der Kernkastenabsaugung kann eine Vergrößerung der DMIA-Konzentration bei gleichzeitiger Herabsetzung der Abluftmenge erzielt werden. So kann beispielsweise durch Reduzierung des Abluftstroms von 4000 m^3/h auf 1333 m^3/h eine DMIA-Konzentration von 6 g/m^3 erreicht werden. Durch die verringerte Abluftmenge kann die benötigte Anlagengröße des Rotoradsorbers verkleinert werden. Dies führt zu geringeren Investitions- und Betriebskosten, so daß das betrachtete Verfahren auch für kleinere und mittlere Gießereien geeignet sein kann.

Literaturverzeichnis

[1] DE-PS 25 50 588.

[2] DE-PS 37 36 775.

[3] W. Beitz und K.-H. Küttner (Hrsg.). Dubbel - Taschenbuch für den Maschinenbau. Springer Verlag, 1981.

[4] C.-M. Bell und H. Strathmann. *Abfallfreie und abwasserfreie Regeneration von Aminsulfat bei der Säurewäsche mit bipolaren Membranen.* Technischer Bericht, Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, 1990.

[5] K. Beyer, E. Böhm, D. Toussaint und J. Unruh. Vermeidung von Abfällen durch abfallarme Produktionsverfahren - Galvanotechnik. Untersuchung im Auftrag der ABAG-Abfallberatungsagentur Baden-Württemberg, März 1995.

[6] D. Boenisch und K. Detering. *Das Coldbox-plus Verfahren; Grundlagen und Perspektiven einer modernen Kernfertigung.* Gieserei, 76(4 and 5), 1989.

[7] T. Boger und G. Eigenberger. *Rotoradsorber zur Abluftreinigung und Wertstoffgewinnung.* In *Fortschritte bei der thermischen, katalytischen, sorptiven und biologischen Abgasreinigung*, VDI Berichte 1241, S. 407–426, 1996.

[8] T. Boger, J. Frauhammer und G. Eigenberger. *Reinigung aminhaltiger Gießerei-Abluft durch Adsorption und Rückgewinnung des abgetrennten Amins.* KFK-PEF 126, 1994.

[9] T. Boger, A. Salden und G. Eigenberger. *Removal and Recovery of an Amine by a Combined Vacuum and Temperature Swing Adsorption Process.* 12th Int. Congress of Chemical and Process Engineering, Prag, 1996.

[10] R.B. Holmberg. *Combined Heat and Mass Transfer in Regenerators with Hygroscopic Materials.* J. Heat Transfer, 101:205 – 210, 1979.

[11] A. Kodama, M. Goto, T. Hirose und T. Kuma. *Experimental Study of Operation for a Honeycomb Adsorber Operated with Thermal Swing.* J. Chem. Eng. Japan, 26(5):530 – 535, 1993.

[12] A. Kodama, M. Goto, T. Hirose und T. Kuma. *Temperature Profile and Optimal Rotation Speed of a Honeycomb Rotor Adsorber Operated with Thermal Swing.* J. Chem. Eng. Japan, 27(4):644 – 649, 1994.

[13] G. Konrad. *Möglichkeiten zur Emissionsminderung durch Adsorption.* Jahresbericht der Arbeitsgruppe Luftreinhaltung der Universität Stuttgart; Mitteilung der Arbeitsgruppe des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik, 1990.

[14] G. Konrad. Untersuchungen zum Betriebsverhalten und zur Optimierung rotierender Adsorptionssysteme. Dissertation Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart, 1993.

[15] G. Konrad und G. Eigenberger. *Rotoradsorber zur Abluftreinigung und Lösungsmittelrückgewinnung.* Chem.-Ing.-Techn., 66(3):321 – 331, 1994.

[16] S.M. Lai, P.C. Tseng und Y.K. Chuah. *Computer Simulation and Performance Analysis of a Purged Rotary Dehumidifier.* In *Proc. IVth Int. Conf. on Fundamentals of Adsorption, Kyoto*, S. 349 – 356, 1992.

[17] L. Schebek, P. Fink und C. Roos. Vermeidung von Abfällen durch abfallarme Produktionsverfahren - Lösenmittel aus der Oberflächenreinigung, Metall- und Elektrobranche. Untersuchung im Auftrag der ABAG-Abfallberatungsagentur Baden-Württemberg, Mai 1994.

[18] F. Seifert. Abfallfreie und abwasserfreie Regeneration von Aminsulfat bei der Säurewäsche mit bipolaren Membranen. Diplomarbeit, Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart, 1992.

[19] A. Spillner. Persönliche Mitteilungen. ABAG-Abfallberatungsagentur Fellbach, 1996.

[20] R. Stauß. *Untersuchungen eines Rotoradsorbers zur Entfernung und Rückgewinnung von Amin aus Gießereiabluft.* Diplomarbeit, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, 1997.

[21] E. van den Bulck, J.W. Mitchell und S.A. Klein. *Design Theory for Rotary Heat and Mass Exchangers – I. Wave Analysis of Rotary Heat and Mass Exchangers with Infinite Transfer Coefficients.* Ind. J. Heat Mass Transfer, 28(8):1575, 1985.

[22] E. van den Bulck, J.W. Mitchell und S.A. Klein. *Design Theory for Rotary Heat and Mass Exchangers – II. Effectiveness-number-of-transfer-units Method for Rotary Heat and Mass Exchangers.* Ind. J. Heat Mass Transfer, 28(8):1587, 1985.

[23] H.-G. Vohl. Modellbildung und Simulation regenerativer Rotoradsorber. Diplomarbeit, Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart, 1993.