

17. Juni 2020 IUTA-Beitrag:

PCB-Emissionen von silikonverarbeitenden Betrieben: Potentielle Maßnahmen zur Vermeidung und Verminderung der Emissionen

S. Haep, F. Hübner, F. Blauth, C. Kube









1	Institutsprofil
2	Herausforderung PCB: Minderungsgebot und Grenzwerte
3	Entstehung von PCB bei der Silikonverarbeitung bis zur Emission
4	Verfahrensoptionen zur Vermeidung und Minderung der PCB
5	Aufgabenstellung: Verfahrensentwicklung und Messprogramm
6	Zusammenfassung



1	Institutsprofil
2	Herausforderung PCB: Minderungsgebot und Grenzwerte
3	Entstehung von PCB bei der Silikonverarbeitung bis zur Emission
4	Verfahrensoptionen zur Vermeidung und Minderung der PCB
5	Aufgabenstellung: Verfahrensentwicklung und Messprogramm
6	Zusammenfassung

Daten und Fakten



- Gemeinnütziges Forschungsinstitut
- ❖ Gegründet 1989
- An-Institut der Universität Duisburg-Essen
- Gründungsmitglied der Johannes-Rau-Forschungsgemeinschaft
- Mitglied der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen
- ca.130 MitarbeiterInnen
- ♦ 8-10 Mio. €/a Jahresumsatz
- ❖ 2.400 m² Büro- und Laborfläche
- ❖ 5.200 m² Technikumsfläche
- ❖ ca. 360 Industriekooperationen
- ❖ ca. 150 F&E-Kooperationen





Arbeitsweise



forschen.

- Verfahrenstechnik im industrierelevanten Maßstab
- Chemische und physikalische Analytik
- Partikel, Gase, Toxine, ...

vernetzen.

- Brücke zwischen Grundlagenforschung und Industrie
- Über 50 projektspezifische Industrieausschüsse pro a
- branchenspezifische Transferveranstaltungen

anwenden.

- Anwendungsorientierte F&E-Projekte
- Transfer von Erkenntnissen in die Industrie
- Fokus auf mittelständische Unternehmen







Leitthemen



Aerosole & Partikel

- Synthese
- Arbeitssicherheit
- Umweltrelevanz

Luftreinhaltung & Gasprozesstechnik

- Sorption
- Filtration
- Simulationen

Ressourcen & Energie

- Trennverfahren
- Prozessentwicklung
- Energetische Optimierung

Analytik & Messtechnik

- Spurenanalytik
- Wirkungsanalytik
- Messgeräteentwicklung















Institutsprofil
 Herausforderung PCB: Minderungsgebot und Grenzwerte
 Entstehung von PCB bei der Silikonverarbeitung bis zur Emission
 Verfahrensoptionen zur Vermeidung und Minderung der PCB
 Aufgabenstellung: Verfahrensentwicklung und Messprogramm
 Zusammenfassung

PCB



209 synthetische aromatischeKohlenwasserstoffe(Biphenyl mit 1 bis 10 Chloratomen)

2' 3' Cl_m 5 6 6' 5' Cl_n

Liegen meist in Mischungen von 70 bis

100 Verbindungen vor und sind in Abhängigkeit des Chlorierungsgrades leicht bis zähflüssige Öle

geringe Wasserlöslichkeit, hohe Flammpunkte, extreme Beständigkeit, aber auch persistent und verunreinigt mit PCDF und PCN; Verwendung in Transformatoren und Kondensatoren, als Weichmacher sowie in Hydraulikanlagen

Aufnahme des Menschen durch die Nahrung (60-90%) oder Atmung

Chronische Toxizität (reproduktionstoxisch, neuro-, immun- und lebertoxisch, kanzerogen)

Nachweis über die 6 Indikator-PCB (28, 52, 101, 138, 153, 180)

PCB in der Umwelt



PCB sind persistent und bleiben in der Umwelt lange stabil; können über weite Strecken transportiert werden (gasförmig oder an Partikel angelagert)

Luft – Sommer > Winter; städtisch > ländlich; können sehr gut von der Luft auf Pflanzen übergehen

 $\label{lem:lem:messwerte} \begin{tabular}{ll} Messwerte - LANUV NRW 2017 - 0,45-1,7 ng/m^3 (EN 12766-2, PCB_6*5) \\ (https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/luft/immissionen/ber_trend/Aussenluft-Jahresmittelwert_2017-PCDD_PCDF_PCB.pdf) \\ \end{tabular}$

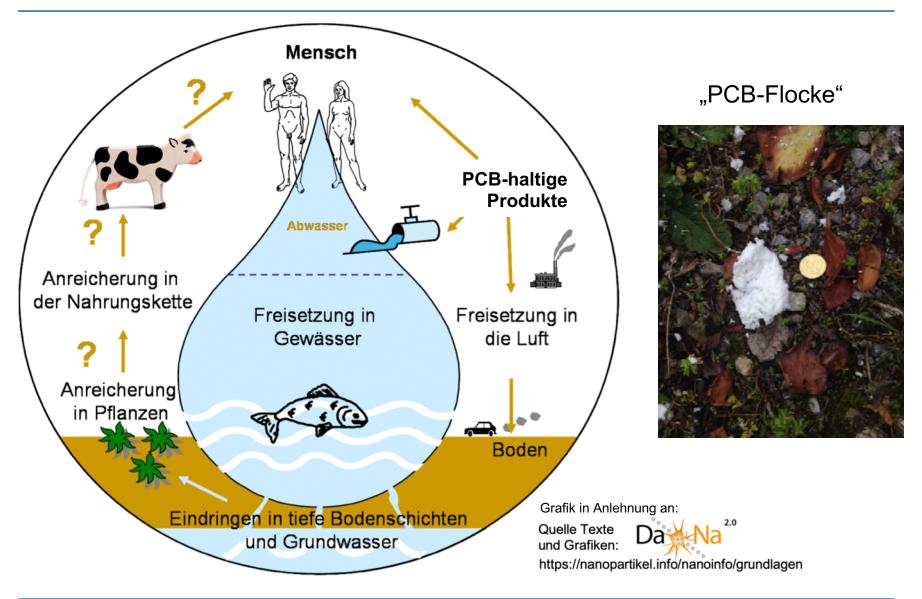
Wasser – vorwiegend partikelgebunden (Schwebstoffe, gering löslich)

Boden – Eintrag über atmosphärische Deposition oder Altlasten, starke Adsorption an organische Matrix

Innenraum – durch häufige Anwendung in Bauprodukten, meist leichter flüchtige niedriger chlorierte PCB (28,52)

Auswirkungen von Emissionen





Transport- und Aufnahmepfade von Schadstoffen











Luft

Wasser

Boden









Inhalativ

Oral

Dermal

PCB-Verbote



1973	Empfehlung der OECD zum PCB-Verzicht
1978	Verbot der offenen Anwendung (10. BImSchV)
1989	Verbot der Verwendung und des Inverkehrbringen (PCB-,PCT-,VC- Verbotsverordnung – heute Gefahrstoff- / Chemikalien- Verbotsverordnung)
1994	erste PCB-Richtlinie
2004	Verwendungsverbot (Verordnung EG 850/2004 – POP-Verordnung)
2010	PCB müssen aus geschlossenen Anlagen entsorgt werden (bis auf wenige Ausnahmen – Verschärfung der PCB-Verordnung)

Herausforderungen



- Technisch:

- Verteilung von PCB in alle Phasen (Feststoff, Gasphase, ggf. Flüssigphase)
- Vielfältiges Stoffgemisch in der Abluft
- Instationäre Betriebsweise der Anlagen
- Weite r\u00e4umliche Verteilung und variierende Betriebszust\u00e4nde der Emissionsquellen
- kondensierende Stoffe lagern sich auf Oberflächen (Wärmeübertrager) bereits kondensierte (Feststoff-)Phasen ab

Organisatorisch:

- Beschränktes Platzangebot
- Beschränkt vorhandene Infrastruktur
- Genehmigungsrecht



1	Institutsprofil
2	Herausforderung PCB: Minderungsgebot und Grenzwerte
3	Entstehung von PCB bei der Silikonverarbeitung bis zur Emission
4	Verfahrensoptionen zur Vermeidung und Minderung der PCB
5	Aufgabenstellung: Verfahrensentwicklung und Messprogramm
6	Zusammenfassung



- Bei der Silikonverarbeitung in Verbindung mit chlorhaltigen Vernetzern gelangen aus Extruderanlagen und Temperöfen organische Schadstoffe in den Abgaspfad, die eine Toxizität aufweisen.
- Dazu gehören PCBs, insbesondere die PCB 47, 51 und 68, gasförmige Silikonöle (D4-D6), Dichlorbenzoesäure, Dichlorbenzol oder Formaldehyd.
- Des Weiteren sind im Abgas Talkum und Silizium aus der thermischen Umsetzung von Siloxanen enthalten.
- Ohne geeignete Abgasreinigungsmaßnahmen, werden diese Stoffe in die Umgebungsluft emittiert.



- PCBs kondensieren bzw. adsorbieren aufgrund ihres Dampfdrucks bei Abkühlung des Abgases innerhalb der Abgasleitungen oder nach Austritt bspw. über Kamine vorzugsweise auf Oberflächen.
- Ein Großteil der emittierten PCB-Fracht liegt partikelgebunden vor.
- Im Falle der Silikonverarbeitung k\u00f6nnen dies auch Flocken aus kondensierter Dichlorbenzoes\u00e4ure und Talkum sowie deren Agglomerate sein.
- Gerade diese partikelgebundene Schadstofffracht kann je nach lokaler meteorologischer Situation, insbesondere begünstigt durch Partikeldeposition, zu signifikanten Immissionen und Schadstoffbelastungen im Umfeld des Emittenten führen.
- Zum Schutz der Umwelt und der Bevölkerung sind deshalb Maßnahmen zur Minimierung der Emissionen zwingend einzuleiten, auch wenn diese Anlagen nicht explizit in der TA-Luft aufgeführt sind. Es gilt aber das Vorsorge und Emissionsminderungsgebot.

PCB-Bildung



1. PCB-Bildung

Herstellung von Silikonkautschuk bei Anwesenheit eines chlorhaltigen Vernetzers (z.B. 2,4-Dichlorbenzoylperoxid DCLBP, CAS-Nr. 133-14-2)

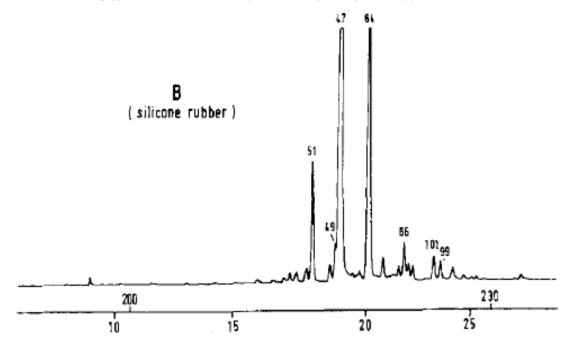
https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty DE CB7250299.htm

Vernetzer dient als Initiator (Radikalspender) für die Vernetzung von Polymeren bei Temperaturen von 150-400°C



Temperung von DCLPB bei 250°C – Versuchsreihe zur Aufklärung des Bildungsmechanismus von Chlorbenzolen und PCB

Quelle: Jan, J.; Perdih, A., Formation of polychlorinated biphenyls ans chlorinated benzenes by heating of Bis (2,4-Dichlorobenzoyl)peroxide, Chemosphere 20 (1990), 1-2, pp.21-26



Chromatogramm von Silikonkautschuk



PCB 47 – 2, 2', 4, 4'-Tetrachlorbiphenyl, CAS-Nr.: 2437-79-8

PCB 51 - 2, 2', 4, 6'-Tetrachlorbiphenyl, CAS-Nr.: 68194-04-7

PCB 68 - 2, 3', 4, 5'-Tetrachlorbiphenyl, CAS-Nr.: 73575-52-7

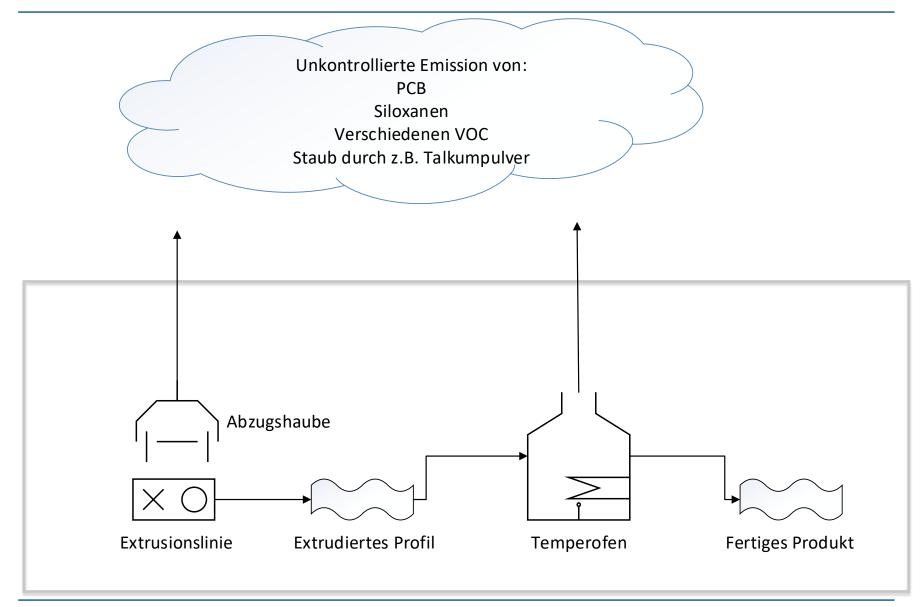
Kenntnisstand:

PCB 47, 51 und 68 entstehen, adsorbieren an Partikeln ("weiße Flocken" – kondensierte Dichlorbenzoesäure) und werden sowohl mit den Partikeln als auch über die Abluft ausgetragen (Emissionsmessung)

Reingaswerte teilweise im µg/m3-Bereich

(https://www.enkreis.de/katasterumwelt/umwelt/faq-pcb.html)



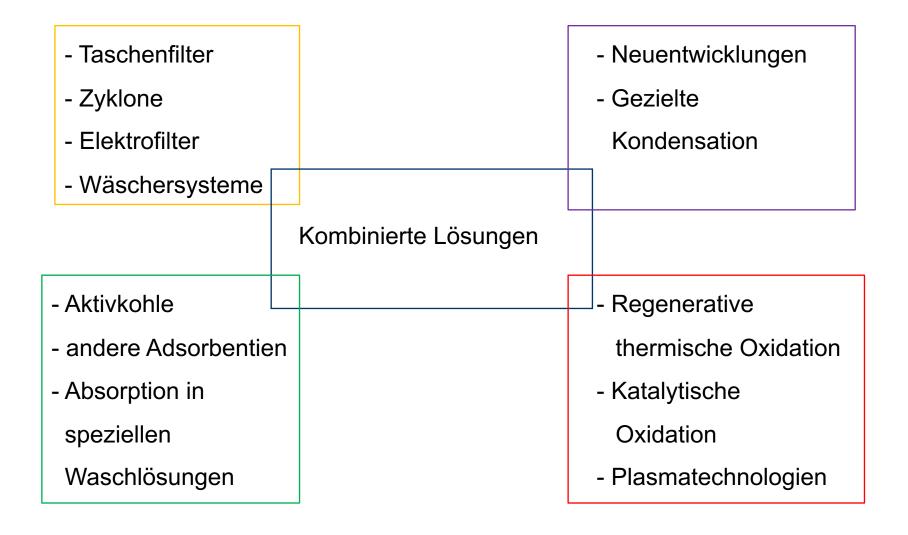




Institutsprofil
 Herausforderung PCB: Minderungsgebot und Grenzwerte
 Entstehung von PCB bei der Silikonverarbeitung bis zur Emission
 Verfahrensoptionen zur Vermeidung und Minderung der PCB
 Aufgabenstellung: Verfahrensentwicklung und Messprogramm
 Zusammenfassung

Gasreinigungstechnologien





Auswahlkriterien



- Abscheidegrade

- grob
- fein
- aus der Gasphase
- WirksamerTemperaturbereich
- Robustheit gegenüber Schwankungen im Betrieb
- Notwendige Infrastruktur
 - benötigte Arbeitsmedien
 - Anfall von Abfall/Abwasser
 - Platzbedarf

Wartungsaufwand

- Gefahr der Verstopfung
- Regelmäßige Wartung
- Austausch von Arbeitsmedien
- Energieaufwand
- Verfügbarkeit
 - Der Technologie selbst
 - Größe des
 - **Anbietermarktes**

Maßnahmen/Optionen



- Einsatz alternativer chlorfreier Vernetzungssysteme
- > Einsatz geeigneter Abgasbehandlungssysteme
 - Da trotz Verzicht auf chlorhaltige Vernetzer potentiell immer noch eine Vielzahl gesundheitsschädlicher Komponenten emittiert werden können, sind beide Maßnahmen zu kombinieren und deren Erfolg durch ein wissenschaftliches Untersuchungsprogramm zu belegen.
 - Zielgrößen zur Erfüllung des Emissionsminderungsgebotes sind zurzeit nicht eindeutig:
 - PCB?
 - Für folgende Komponenten gelten zukünftig die Grenzwerte nach TA Luft (Entwurf 2018):

- D4 / Octamethylcyclotetrasiloxan: 20 mg/m³

- Gesamt-C: 50 mg/m³

- Formaldehyd: 5 mg/m³

Maßnahmen



- Prozessbedingt werden Silikonöle, PCB-Bestandteile sowie Feststoffe mit dem Abgas emittiert.
- Verfahrenstechnische Maßnahmen müssen auf die Abscheidung der als Tropfenaerosole und Feststoffpartikel emittierten Bestandteile der Abluftmatrix abzielen. Darüber hinaus können nach thermischen Prozessen in Abhängigkeit von der Gas- bzw. Freisetzungstemperatur erhöhte Gehalte an gasförmigen organischen Kohlenwasserstoffen enthalten sein.
- Zur Behandlung der komplexen Abgasmatrix sollte daher ein mehrstufiges Verfahrensschema vorgesehen werden, welches um Abwasserbehandlungs- und Aufbereitungsstufen ergänzt werden kann, um Abfallmengen zu minimieren und bei Waschprozessen eine Kreislaufführung von Prozesswasser grundsätzlich zu ermöglichen.

• Empfehlung:

Das Untersuchungsprogramm sollte in Kooperation mit den Emittenten und im Auftrag der Landesbehörden durchgeführt werden, um anhand der gewonnenen Erkenntnisse eine Eignung der ausgewählten Maßnahmen auch nachzuweisen, so dass diese auch genehmigungsfähig sind.



1	Institutsprofil
2	Herausforderung PCB: Minderungsgebot und Grenzwerte
3	Entstehung von PCB bei der Silikonverarbeitung bis zur Emission
4	Verfahrensoptionen zur Vermeidung und Minderung der PCB
5	Aufgabenstellung: Verfahrensentwicklung und Messprogramm
6	Zusammenfassung

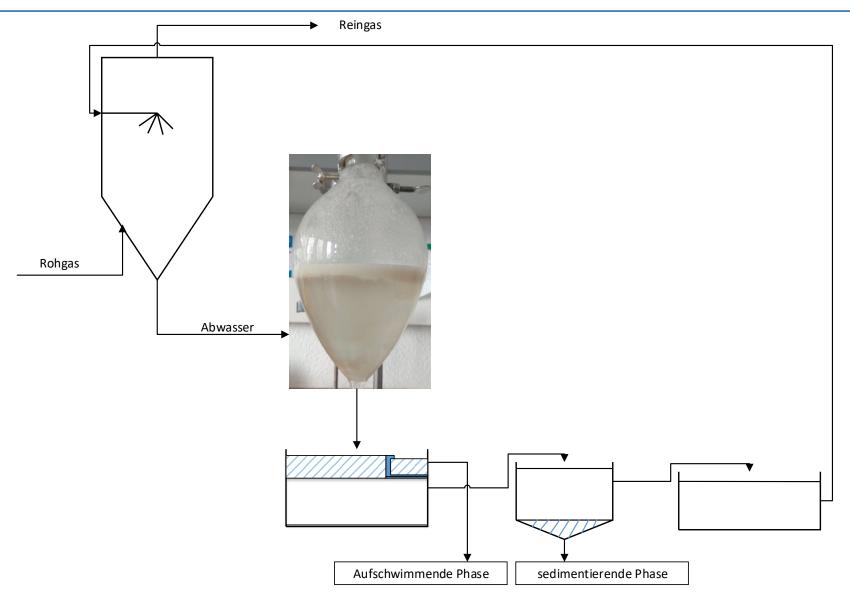
Verfahrensentwicklung



Partikel- abscheidung (Annahme: Flocken sind PCB-Carrier)	Aerosol- abscheidung	Abscheidung gasförmiger organischer Schadstoffe	Wasser- aufbereitung
X-Zyklon	Demister (Strickgewirr)	Aktivkohlefilter (Festbett)	Kombination Schwimm-Sink und Beruhigungsbecken
Venturiwäscher	Lamellenabscheider	Aktivkohlefilter (Flugstrom)	+ Aktivkohle für Abtrennung organischer Verbindungen
	Rohrspaltventuri	RTO	+ Membranfilter für Trübstoffabtrennung
	Elektrofilter	Chem. reaktive Sorption	

Verfahrensbeispiel





Messprogramm



Komponente (jeweils spezifisch für Partikelphase, Kondensatphase, Gasphase)	Abgas Extruder Ohne Nachrüstung		Abgas Extruder mit Nachrüstung (Wäscher, Wäscher + Tail-End Abscheider)		Abgas Thermoofen (elektr. Beheizt) Ohne Nachrüstung		Abgas Thermoofen (elektr. Beheizt) mit Nachrüstung (Wäscher, Wäscher + Tail-End Abscheider)		Abgas Thermoofen (Erdgas-beheizt) Ohne Nachrüstung		Abgas Thermoofen (Erdgas-beheizt) mit Nachrüstung (Wäscher, Wäscher + Tail-End Abscheider)	
	mit CI Vernetzer	ohne CI Vernetzer	mit CI Vernetzer	ohne CI Vernetzer	mit CI Vernetzer	ohne CI Vernetzer	mit CI Vernetzer	ohne CI Vernetzer	mit CI Vernetzer	ohne CI Vernetzer	ntCl	ohne CI Vernetzer
Ballschmitter PCB									_ (100		
PCB 47								2	10.			
PCB 51												
PCB 68					,	ic						
Gesamtkohlenstoff					-10	Di-						
PCDD/F				ct	Sir							
Formaldehyd			AK	ost								
1,3 Dichlorbenzol		92	111									
2,4-Dichlorbenzoesäure	21											
Octamethylcyclotetrasil x2												
Silizium												

Zusätzlich: Partikelfracht, Anzahlverteilungsdichte Tropfen-/Partikelaerosol

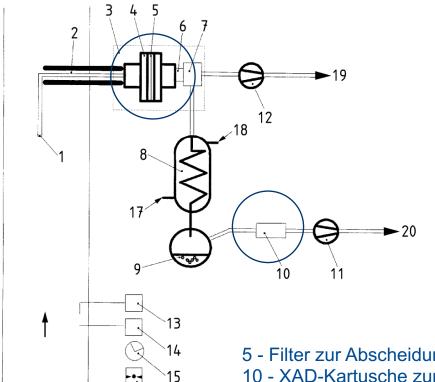
PCB-Nachweis



Emissionsmesstechnik PCB gemäß DIN EN 1948-4:2014/03

Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und PCB – Teil 4: Probenahme und Analyse von PCB (Probenahme nach DIN EN 1948-1:2006/06)

-z. B. Filter/Kühler-Methode



16

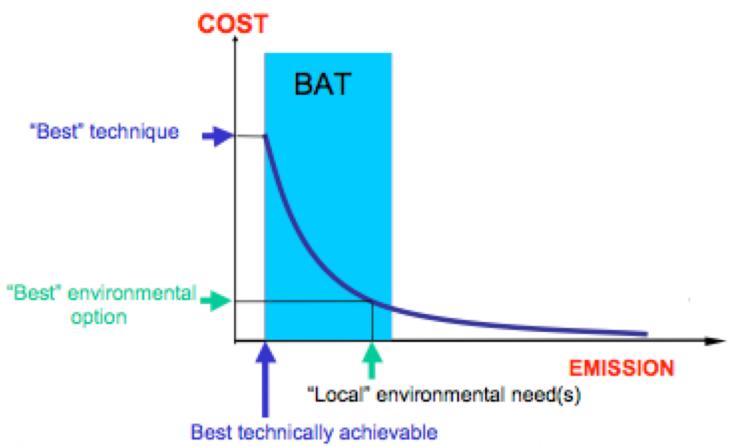
Legende

- 1 Sonde (8 mm bis 24 mm)
- Absaugrohr (gegebenenfalls beheizt; 790 mm bis 1 190 mm)
- 3 temperaturreguliertes Gehäuse (Behälter; T < 125 °C)</p>
- 4 Filterhalter
- 5 Filter (Durchmesser = 125 mm)
- 6 Temperaturmessgerät
- 7 Strömungsteiler
- 8 Kühler
- 9 Kondensatgefäß (1 l)
- 10 Feststoff- und/oder Impingereinheit
- 11 Absauggeräte Nebenstrom max. 15 l/min
- 12 Absauggeräte Hauptstrom max. 120 l/min
- 13 Gasgeschwindigkeits- und Druckmessgeräte
- 14 Gastemperaturmessgeräte
- 15 Zeituhr
- 16 Barometer
- 17 Kühlwassereinlass
- 18 Kühlwasserauslass
- 19 Hauptstrom-Auslass
- 20 Nebenstrom- Auslass

5 - Filter zur Abscheidung partikelgebundener Schadstoffe
 10 - XAD-Kartusche zur Abscheidung der gasförmigen
 Schadstoffe



Selection of BAT



(In some cases this, or more, may be required to meet "local" environmental needs)



1	Institutsprofil
2	Herausforderung PCB: Minderungsgebot und Grenzwerte
3	Entstehung von PCB bei der Silikonverarbeitung bis zur Emission
4	Verfahrensoptionen zur Vermeidung und Minderung der PCB
5	Aufgabenstellung: Verfahrensentwicklung und Messprogramm
6	Zusammenfassung

Zusammenfassung



- dringender Handlungsbedarf zur Senkung der Emissionen
- kein BAT verfügbar
- hohes wirtschaftliches und technisches Risiko für Unternehmen (Messtechnik/Anlagentechnik/Betriebskosten)
- Notwendigkeit wissenschaftliches Untersuchungsprogramm



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!