

Bachelorarbeit

**Erstellung eines Anlagenkonzeptes zur Behandlung
von Dichlormethan enthaltenen organischen Abgasen
über Sorption mit hypervernetztem Harz**

Hochschule Merseburg

Fachbereich: INW

Studiengang: Chemie und Umwelttechnik

Verfasser Ziqi Dong

Betreuer Prof. Dr. -Ing. Christoph Wunsch, Hochschule Merseburg

Dr.-Ing. Dawei Li, Nanjing Huachuang Institut für Umwelttechnik

Abgabe: 14.06.2022

EHRENWÖRTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche einzeln kenntlich gemacht. Es wurden keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel (inklusive elektronischer Medien und Online-Ressourcen) benutzt.

Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Ich bin mir bewusst, dass eine falsche Erklärung zur Note „ungenügend“ führt und rechtliche Folgen nach sich ziehen kann.

Merseburg, _____

Unterschrift: _____

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich beim Anfertigen dieser Bachelorarbeit unterstützt haben.

Zuerst gilt mein Dank Prof. Dr. -Ing. Christoph Wunsch, der meine Bachelorarbeit betreut sowie begutachtet hat. Ich bedanke mich herzlich für die konstruktive Kritik und die zahlreichen hilfreichen Anregungen.

Auch danke ich meinen Betreuer beim Praktikum Dr.-Ing. Dawei Li und Nanjing Huachuang Institut für Umwelttechnik. Ohne die Unterstützung wäre diese Bachelorarbeit nicht möglich gewesen.

Darüber hinaus danke ich meine Kommilitonen Yadong Zhang und Zihao Zhang für die Hilfsbereitschaft und die vielen Interessanten Ideen, die einen maßgeblichen Anteil daran haben, dass die Arbeit in ihrer jetzigen Form vorliegt.

Abschließend danke ich meinen Eltern und meine Freundin herzlichst für die Unterstützung während des gesamten Studiums und dafür, dass Sie mir während der Erstellung der vorliegenden Arbeit stets mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ziqi Dong

Berlin, den 22.05.2022

Inhalt

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	III
Abkürzungsverzeichnis	III
1. Einleitung	1
2. Zielstellung und Aufbau der Arbeit	3
2.1 Zielstellung	3
2.2 Aufbau der Arbeit	3
3. Leichtflüchtige organische Verbindungen	5
3.1 Definition und Quellen von VOCs	5
3.2 Gefahren von VOCs	5
3.3 Beschreibung von Dichlormethan	7
3.3.1 Verwendung von Dichlormethan in der Industrie	7
3.3.1 Ökologische Gefährdungen von Dichlormethan	7
4. Richtlinien und Reinigungsverfahren in der Welt	9
4.1 Richtlinien zur Regelung von VOC-Emissionen	9
4.1.1 Richtlinien in der USA und Japan	9
4.1.2 Richtlinien in der Europäischen Union (EU) und Deutschland	10
4.1.3 Richtlinien in China	12
4.2 Verfahren zur Behandlung von VOCs in der pharmazeutische Industrie	14
4.2.1 Recyclingbehandlung	15
4.2.2 Oxidationsbehandlung	17
5. Adsorption mit Harz	19
5.1 Grundlage zur Adsorption	19
5.1.1 Prinzip von Adsorption	19
5.1.2 Adsorptionsenthalpie	19
5.1.3 Adsorptionskurven	20
5.1.4 Adsorptionsgeschwindigkeit und Diffusion	22
5.2 Hypervernetzte Harze	23
5.2.1 Synthese und Aufbau des hypervernetzten Harzen	23
5.2.2 Eigenschaften von hypervernetzten Harzen	25
5.3 Adsorptionskinetik von Dichlormethan auf hypervernetzten Harzen	26
6. Konzept zur Behandlung von Abgasen	29
6.1 Betriebsbedingungen des Prozesses	29
6.2 Komponenten der Anlage	29
6.3 Planung und Berechnung	31

6.3.1 Planung der Ventilatoren	31
6.3.2 Berechnungen für Kanäle	32
6.3.3 Planung und Berechnung der Reaktoren	32
6.3.4 Planung und Berechnung der Kondensatoren	33
6.4 Sorptionsverfahren	34
6.5 Ökonomische Betrachtung	37
6.6 Sicherheit im Betrieb	38
7. Schlussfolgerungen und Ausblick	39
7.1 Schlussfolgerungen	39
7.2 Ausblick	39

Literaturverzeichnis

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung 1 . Abbau von Ozon in der Atmosphäre[54]	8
Abbildung 2 . Ablauf der Adsorption[36]	22
Abbildung 3 . Herstellungsverfahren von hypervernetzten Harzen[40]	24
Abbildung 4 . NDA-150 Harz	26
Abbildung 5 . Durchbruchskurve von Dichlormethan[52]	28
Abbildung 6 . Desorptionskurve von Dichlormethan[52]	28
Abbildung 7 . Skizze von Sorptionsverfahren	29
Abbildung 8 . Verfahrenfließdiagramm	36
Abbildung 9 . ökonomische Betrachtung der Anlage	37
Tabelle 1 . Auswirkungen von TVOC auf die menschliche Gesundheit[11]	6
Tabelle 2 . Gefahren einiger VOC[11]	6
Tabelle 3 . Grenzwerte der TA Luft[56]	11
Tabelle 4 . Grenzwert nach DB32/3151-2016	14
Tabelle 5 . Eigenschaften von NDA-150	27
Tabelle 6 . Betriebsbedingungen des Prozesses	29
Tabelle 7 . Parameter der Ventilatoren	31
Tabelle 8 . Auslegungsbedingungen für Kondensatoren	33

Abkürzungsverzeichnis

VOC	Flüchtige organische Verbindungen
SOA	Sekundärem organischem Aerosol
TVOC	Total Volatile Organic Compounds
CKW/FCKW	Chlor-/Fluorchlorkohlenwasserstoffe
UV	Ultraviolett
EPA	US Environmental Protection Agency
NSPS	New Source Specific Standards
NESHAP	National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants
LDAR	Leak detection and repair standards
St-DVB	Styrol-Diethylen-Benzol-Copolymer
DCM	Dichlormethan
BET	BET-Adsorptionstheorie (vorgestellt von Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, Edward Teller)

Abstract

Die Freisetzung von leichtflüchtigen organischen Kohlenstoffverbindungen (VOCs) und deren Bedeutung als Vorläufersubstanzen zur Bildung von Feinstaub und Ozon sind vor allem in den Ballungs- und Industriegebieten Chinas ein großes Problem. Gerade bei Industrieprozessen in denen große Mengen dieser VOCs erzeugt werden ist eine Abreinigung und mögliche Rückgewinnung dieser Substanzen zielführend. Im Vergleich zu Europa ist China ein Spätstarter bei der Kontrolle von VOCs. Von 2010 bis heute wurde eine Reihe von nationalen Maßnahmen zur strengen Kontrolle von VOCs eingeführt. Derzeit gibt es für die Behandlung von organischen Abgasen hauptsächlich Absorption, Adsorption, biologische Methoden, Verbrennung etc. Aber für halogenierte Kohlenwasserstoffe VOC (wie Dichlormethan, Dichlorethan usw.) kann die Verbrennungsmethode der Behandlung nicht verwendet werden. Daher wird in diesem Projekt die Adsorptionsverfahren mit hypervernetztem Harz als Adsorptionsmittel für die Adsorption und Rückgewinnung von halogenierten Kohlenwasserstoff-VOCs aus organisierten Emissionen verwendet. Während der Planung liegt die Hauptaufgabe auf der Bestimmung der Parameter der einzelnen Einheiten und dem Entwurf der Abmessungen des Adsorptionsreaktors und der Höhe der Packung und schließlich der Verbindung der Strukturen der Einheiten

1. Einleitung

Flüchtige organische Verbindungen (VOCs) spielen in der Atmosphäre eine komplexe und wichtige Rolle für die Umwelt. Mit der rasanten Entwicklung der Industrie seit der Reform und Öffnung der Märkte sind die Umweltprobleme immer gravierender geworden. Die meisten VOCs sind in der Atmosphäre chemisch reaktionsfähig, und VOCs sind zu wichtigen Vorläufern und Teilnehmern an der regionalen komplexen Verschmutzung der Atmosphäre in China geworden[1].

Die pharmazeutische Industrie ist eine wichtige Quelle von VOCs, vor allem weil die pharmazeutische Industrie eine große Anzahl organischer Lösungsmittel wie Benzol, Chlorbenzol und Dichlormethan im Produktionsprozess verwendet, so dass bei der chemischen Synthese, dem Transport, der Lagerung, der Verwendung und dem Recycling organischer Lösungsmittel, der Produktreinigung und -trocknung sowie der Abwasseraufbereitung verschiedene Arten von VOCs freigesetzt werden können. Die Verschmutzung und die Umweltrisiken dieser Industrie stellen ein Risiko für die menschliche Gesundheit und die natürliche Umwelt dar. Im Bereich der Wirkstoffe und pharmazeutischen Zwischenprodukte hat sich China zu einem der wichtigsten Produzenten der Welt entwickelt. Die pharmazeutische Industrie hat viele Produktionsprozesse, verwendet viele Arten und Mengen von Rohstoffen, hat eine niedrige Verwertungsrate von Rohstoffen, erzeugt eine große Menge von "drei Abfällen (Abgas, Abwasser, Abfall)" und hat eine komplexe Zusammensetzung von Emissionen, die einen wichtigen Beitrag zum Wachstum der chinesischen Wirtschaft leisten, aber auch eine Umweltverschmutzung verursachen¹⁰.

Nach der Literatur[3], die Verteilung von Schadstoffen in der Atmosphäre und die Quellen von VOCs in China im Jahr 2017. Die Gesamtemission von VOCs in die Atmosphäre betrug 481,66 Millionen Tonnen, was 17% aller Emissionen in China ausmacht. Unter den VOC-Emissionen emittieren industrielle Quellen mit 47% der Gesamtemissionen die größte Menge an VOC. Unter den industriellen Quellen hat die Industrie, die chemische Rohstoffe und chemische Produkte herstellt (z.B.

Pharmazeutika, Pestizide, Farben usw.), die höchsten VOC-Emissionen, die 22% der Gesamtemissionen ausmachen.

Heutzutage hat die Emission flüchtiger organischer Verbindungen nicht nur wegen ihrer Schäden für die menschliche Gesundheit und die Umwelt, sondern auch wegen wirtschaftlicher Interessen immer mehr Aufmerksamkeit. Die Adsorption zur Entfernung von VOCs wurde als bevorzugte Methode anerkannt, da sie zusätzliche Vorteile durch die Rückgewinnung der wertvollen VOCs zur Wiederverwendung bietet. Beim Adsorptionsprozess wird in der Regel ein poröses festes Adsorptionsmittel verwendet[4].

Die von der Universität Nanjing entwickelten VOC-Adsorptionsharze der NDA-Serie können je nach Größe des Adsorptionsobjekts künstlich angepasst werden und haben die Vorteile einer großen spezifischen Oberfläche, einer einfachen Regeneration, einer starken Hydrophobie, eines moderaten Anstiegs der Adsorptionstemperatur, einer hohen Sicherheit und eines großen Temperaturbereichs.

2. Zielstellung und Aufbau der Arbeit

2.1 Zielstellung

Diese Konzepte handelt es sich um einen technischen Entwurf für die Abgasbehandlung zur Lösung von Luftverschmutzung, die durch neue Produktionsprojekte einer pharmazeutischen Unternehmen verursacht werden. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Behandlung von Dichlormethan enthaltenen organischen Abgasen. Die Planung umfasst die Auslegung, Berechnung und Auswahl des Behandlungsverfahrens und der Behandlungsanlagen für Dichlormethan sowie die Analyse der Wirksamkeit der Anlagen.

2.2 Aufbau der Arbeit

Durch Literaturrecherche und Feldforschung wird diese Arbeit folgende Schritt untergeteilt.

- 1) **Grundlegende Forschung:** In dieser Schritt wird die Bedeutung von leichtflüchtigen organischen Kohlenstoffverbindungen und speziell von Dichlormethan in der Industrie beschrieben, um die Notwendigkeit der Behandlung und Rückgewinnung von Dichlormethan dazustellen.
- 2) **Verfahrensvergleich und Festlegung von Emissionsgrenzwert:** In dieser Schritt werden Literatur über VOC-Behandlungsverfahren und internationale und chinesische Normen zur Regelung von VOC- bzw. von Dichlormethanemissionen recherchiert. Dadurch wird der Grenzwert festgelegt und Verfahren gewählt.
- 3) **Analyse des Verfahrens und Planung der Anlage:** In dieser Schritt werden die theoretischen Grundlagen zur Adsorption und des Aufbaus sowie der Eigenschaften von hypervernetzten Harzen beschrieben. Planung und Berechnung der Anlage bzw. von einzelnen Anlagenkomponenten basiert auf die Eigenschaften des Harzes. Mit Hilfe der CAD-Software wird ein Verfahrenfließdiagramm gezeichnet.

- 4) **Ökonomische Betrachtung:** Investitions- und Betriebskosten der Kosteneinsparung werden durch zurückgewonnenes Dichlormethan gegenrechnen und den Break-Even-Point ermitteln.

3. Leichtflüchtige organische Verbindungen

3.1 Definition und Quellen von VOCs

In den letzten Jahren ist die Luftverschmutzung in China immer ernster geworden, und die Emission von leichtflüchtigen organischen Kohlenstoffverbindungen (VOCs) hat die Luftqualität ernsthaft beeinträchtigt. Die Weltgesundheitsorganisation definiert VOC als eine Klasse von organischen Verbindungen mit einem Siedepunkt von 50-250°C, die bei Raumtemperatur in Form von Dämpfen in der Luft vorhanden sind[8]. Als wichtige Spurenkomponente in der atmosphärischen Troposphäre sind VOC nicht nur an atmosphärischen photochemischen Reaktionen beteiligt, sondern tragen auch zur Bildung von troposphärischem Ozon, sekundärem organischem Aerosol (SOA) und photochemischem Smog und Dunst bei[9].

VOCs stammen aus einer Vielzahl von Quellen, sind vielfältig und haben komplexe Ursachen. Organische Stoffe wie Dichlormethan, Benzol, Dichlorethan und Aceton werden in der chemischen, pestiziden und pharmazeutischen Industrie weit verbreitet eingesetzt und führen zur Emission von VOCs. Neben industriellen Quellen sind VOCs auch im täglichen Leben der Menschen weit verbreitet, und VOCs aus Autoabgasen, Bau- und Möbelfarben tragen immer mehr zur Luftverschmutzung in Innenräumen und im Freien bei.

3.2 Gefahren von VOCs

Wenn der menschliche Körper solchen Schadstoffen über einen längeren Zeitraum ausgesetzt ist, führt dies zu dauerhaften, kumulativen Schäden an Leber, Nieren, Gehirn und Nervensystem und kann im schlimmsten Fall zu schweren Krankheiten wie Leukämie und andere Krebs führen[10].

Wanner [11] untersuchte die Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit, wenn die gesamten VOC in unterschiedlichen Konzentrationen vorhanden waren. Die Auswirkungen unterschiedliche TVOC auf die menschliche Gesundheit sind in

Tabelle 1 dargestellt. Die physiologischen Gefahren einiger VOC für die menschliche Gesundheit sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1. Auswirkungen von TVOC auf die menschliche Gesundheit[11]

TVOC [mg/m ³]	Menschliches Unbehagen
<0.2	Keine
0.2~3.0	Symptome von Unbehagen wie Reizung
3.0~5.0	Geruch, starke sensorische Stimulation
5.0~8.0	Beschwerden in Augen, Nase und Rachen
8.0~25.0	Kopfschmerzen, Vertigo
>25.0	Vergiftung der Nerven

Tabelle 2. Gefahren einiger VOC[11]

Verbindung	Gefahren
Benzol	neurologische Krämpfe und Koma verursachen; Langfristige Inhalation die Blutbildung und das Nervensystem beeinträchtigen
Styrol	zu Gedächtnisverlust, Leberschäden führen können
Freon	zu unregelmäßigen Herzrhythmen und erhöhtem Blutdruck führen können
Dichlormethan	Schäden an Leber, Nieren, Herz und Trigemiusnerv verursachen können

3.3 Beschreibung von Dichlormethan

3.3.1 Verwendung von Dichlormethan in der Industrie

Das Dichlormethan (CH_2Cl_2) löst viele organische Substanzen und wird beispielsweise als Lösungsmittel für Harze, Fette, Kunststoffe und Bitumen eingesetzt[12]. Dichlormethan dient als Abbeizmittel für Lacke, Entfettungsmittel, Treibgas für Aerosole, Treibmittel bei der Herstellung von Schaumstoffen, Kältemittel in Kühlaggregaten sowie als Extraktionsmittel für Koffein, Hopfenextrakte und Aromastoffe[13].

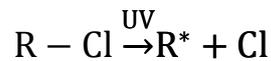
In der laborchemischen Synthese ist Dichlormethan eines der gängigsten Lösungsmittel bei Reaktionen und Extraktionen und wird oft als Ersatz für das teurere und bereits an Luft und Licht zu Phosgenbildung neigende Chloroform genommen. In der Industrie wird Dichlormethan ebenfalls häufig dazu verwendet, Kunststoffe anzulösen und dadurch zu kleben.

3.3.1 Ökologische Gefährdungen von Dichlormethan

Dichlormethan ist ein Chlorkohlenwasserstoff (CKW) und daher in vielen EU-Mitgliedstaaten für bestimmte Anwendungen komplett verboten und in Deutschland stark eingeschränkt (etwa bei der Verwendung in Textilwaschmitteln und in Reinigungsmitteln)[14].

Mit dem Montreal-Protokoll vom September 1987 wurden die Ozonschicht zerstörende Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) eingeschränkt. 2014 wurde erkannt, dass das Ozonloch über der Antarktis seit über 10 Jahren nicht mehr größer geworden ist. 2017 zeigen Ryan Hossaini et al. in Nature auf, dass die bisher bis 2050 erwartete Erholung der Ozonschicht – bis auf den Stand von 1980 – doch bis 2080 dauern könnte. Dichlormethan ist zwar kurzlebig und damit weniger stark ozonschädigend, da es aber in seiner (bodennahen) Konzentration von 2004 bis 2014 auf etwa das Doppelte zugenommen hat, wird dies als ursächlich für die langsame Erholung der Ozonschicht angenommen[15].

Chlorkohlenwasserstoffe zersetzen sich unter UV-Licht bei Raumtemperatur und setzen Radikal-Bildung und aktives Chlor frei.



Im Abbildung 1 zeigt, dass Ozon durch atmosphärisch aktives Chlor besonders stark abgebaut wird.

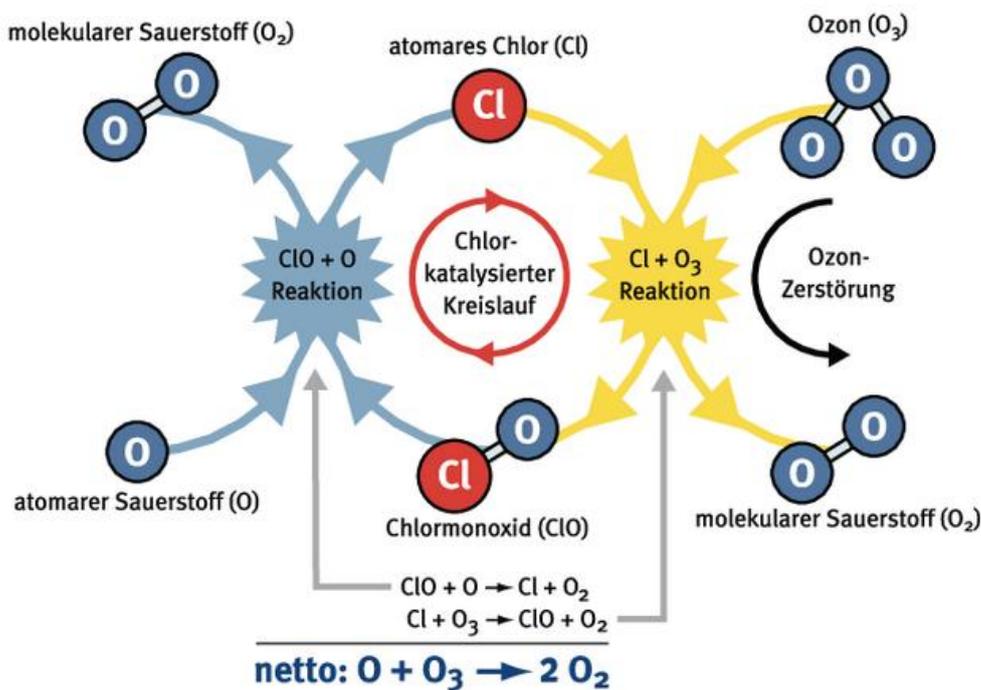


Abbildung 1. Abbau von Ozon in der Atmosphäre[54]

Dichlormethan wurde 2016 von der EU gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH) im Rahmen der Stoffbewertung in den fortlaufenden Aktionsplan der Gemeinschaft (CoRAP) aufgenommen. Hierbei werden die Auswirkungen des Stoffs auf die menschliche Gesundheit bzw. die Umwelt neu bewertet und ggf. Folgemaßnahmen eingeleitet. Ursächlich für die Aufnahme von Dichlormethan waren die Besorgnisse bezüglich hoher (aggregierter) Tonnage sowie der vermuteten Gefahren durch krebserregende Eigenschaften, der möglichen Gefahren durch mutagene, reproduktionstoxische und sensibilisierende Eigenschaften sowie als potentieller endokriner Disruptor. Die Neubewertung fand ab 2016 statt und wurde von Italien durchgeführt. Anschließend wurde ein Abschlussbericht veröffentlicht[60][61].

4. Richtlinien und Reinigungsverfahren in der Welt

4.1 Richtlinien zur Regelung von VOC-Emissionen

Im Bereich der Richtlinien zur Regelung von VOC-Emissionen haben sich die USA und Europa im Vergleich zu China schon lange damit befasst. Viele Länder haben eine entsprechende Richtlinie formuliert und Erfolg erzielt.

4.1.1 Richtlinien in der USA und Japan

(1) Die USA

Die US Environmental Protection Agency (EPA) hat zwei Arten von Emissionsstandards für Luftschadstoffe aus stationären Quellen entwickelt: die New Source Specific Standards (NSPS) für Kriterienshadstoffe und die National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants (NESHAP) für 189 Luftschadstoffe. In allen Emissionsnormen umfasst mehr als 20 Normen für VOCs, die fast die gesamte Erdöl- und Chemieindustrie abdecken, mit strengen Vorschriften insbesondere für organische chemische Industrien wie das Spritzen von Metalloberflächen, PVC und Polyurethanbeschichtungen. EPA klassifiziert VOCs je nach Art der Quelle in Prozessabgase (process vents), undichte Anlagen (equipment leaks), Abwasseremissionen (wastewater emission), Lagerbehälter (storage vessels) und Umfüllvorgänge (transfer operations) und legt separate Emissionsgrenzwerte oder Anforderungen an die Prozessausrüstung sowie den Betrieb und die Wartung fest.

Im NSPS verlangt eine Reduzierung von TOCs (gesamte organische Verbindungen, abzüglich Methan und Ethan) von mindestens 98% der TOCs oder einen Grenzwert für die Emissionskonzentration von 20 ppmC (Kohlenstoff)[58]. Im Falle des NESHAP gilt die Kontrolle für die gesamten organischen HAPs (der organische Anteil von 189 HAP-Substanzen, etwa 131 Arten), was eine Reduzierung von 98% oder mehr auf eine Emissionskonzentration von weniger als 20 ppmC erfordert[59].

(2) Japan

Japan begann spät mit der Kontrolle von VOC-Emissionen, aber um die VOC-Verschmutzung zu kontrollieren, änderte es 2004 das Gesetz zur Verhinderung

von Luftverschmutzung und fügte ein neues Kapitel über die Regulierung von VOC-Emissionen hinzu. 2005 erließ es eine Durchsetzungsanordnung, Durchsetzungsregeln und VOC-Messmethoden, die die Einführung von VOC-Emissionskontrollen für neun Arten von Emissionsanlagen aus sechs wichtigen Quellen ab dem 1. April 2006 vorschreiben[16].

Im Gegensatz zu Europa und den USA, wo die Standards für die Kontrolle von der Industrie festgelegt werden, hat Japan die Prozessmerkmale der VOC-emittierenden Industrien verallgemeinert und sechs allgemeine Prozesstypen festgelegt, die die meisten VOC-Emissionsquellen abdecken können. Diese sechs Arten von VOC-Quellen sind: chemische Herstellung, Lackierung, industrielle Reinigung, Kleben, Drucken und Lagerung von VOC-Stoffen, und die VOC-Emissionsgrenzwerte für diese sechs Quellen reichen von (400 bis 60000) x ppmC (Kohlenstoff)[55].

4.1.2 Richtlinien in der Europäischen Union (EU) und Deutschland

Die EU hat eine Reihe von Richtlinien für VOCs: Richtlinie [1999/13/EG](#) über die Begrenzung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen; Richtlinie [2004/42/EG](#) über die Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen aufgrund der Verwendung organischer Lösemittel in bestimmten Farben und Lacken und in Produkten der Fahrzeugreparaturalackierung; Richtlinie [2001/81/EG](#) über nationale Emissionshöchstmengen für bestimmte Luftschadstoffe; Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft ([TA Luft](#)) etc.

Durch die Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen bei der Verwendung organischer Lösemittel in bestimmten Anlagen wurde die europäische Lösemittelrichtlinie (RL 1999/13/EG) zum Schutz der Gesundheit und der Umwelt in deutsches Recht umgesetzt.

Die Verordnung verpflichtet Betreiber von Anlagen, die bestimmte Tätigkeiten unter Verwendung von organischen Lösungsmitteln durchführen, zum Einsatz von Einrichtungen zur Begrenzung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen, die bei dem Prozess entstehen. Alternativ können sich die Betreiber

auch verpflichtet, den Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen im Rahmen eines Reduzierungsplans so weit zu verringern, dass eine mindestens gleichwertige Emissionsminderung erreicht wird[17].

"Im 2021 hat der Bundesrat der Neufassung der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz zugestimmt. Die neuen Regelungen der TA Luft treten am 01. Dezember 2021 in Kraft. Die Neufassung sieht strengere Begrenzungen für den Schadstoffausstoß von solchen technischen Anlagen vor, die immissionsschutzrechtlich genehmigt werden müssen. Grenzwerte organischer Stoffe der TA Luft werden in der Tabelle 3 gezeigt[62]."

Tabelle 3. Grenzwerte der TA Luft[56]

Grenzwerte der TA Luft	TA Luft 2002		TA Luft 2021	
	Massenstrom g/h	Massenkonz. mg/Nm ³	Massenstrom g/h	Massenkonz. mg/Nm ³
Organische Stoffe				
Organische Stoffe im Abgas, ausgenommen staubförmige Stoffe angegeben als Gesamtkohlenstoff	500	50	500	50
Abgasthermische oder katalytische Nachverbrennung angegeben als Gesamtkohlenstoff wobei Anteil Kohlenmonodioxid <0,1g/m ³	-	-	-	20
Klasse I				
Stoffe nach Anhang 3 (enthält Dichlormethan)	100	20	100	20
Klasse II				
1,1 Dichlorethan	500	100	500	100
Essigsäure	500	100	500	100
Methylformiat	500	100	500	100
Nitromethan	500	100	500	100
1,1,1 Trichlorethan	500	100	500	100

4.1.3 Richtlinien in China

China begann am Ende des 11. Fünfjahresplans, sich mit VOC zu befassen und während des 12. Fünfjahresplans wurden nach und nach verschiedene einschlägige Gesetze und Verordnungen, technische Maßnahmen und Emissionsnormen eingeführt, aber das System ist immer noch nicht vollständig, die Maßnahmen und Verordnungen sind relativ rückständig, die meisten Technologien zur Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung beruhen auf nachgeschalteten Behandlungstechnologien, und die Verminderungstechnologien für typische Industrien sind noch nicht entwickelt worden.

In der Literatur [18] wird vorgeschlagen, die Kontrolle an der Quelle zu verstärken, eine umfassende Kontrolle durchzuführen, die Schutzbemühungen zu erhöhen und die institutionelle Innovation zu beschleunigen. Dabei spielt die Stärkung von Kontrolle an der Quelle eine führende Rolle, einschließlich der Stärkung des Managements von wichtigen Entwicklungszonen und der Reduzierung der ökologischen Auswirkungen von Industrialisierung und Urbanisierung.

Im Jahr 2010 schlug China zum ersten Mal auf nationaler Ebene vor, VOCs als einen der Hauptschadstoffe in die gemeinsame Kontrolle der Luftverschmutzung aufzunehmen und ebnete damit den Weg für die Kontrolle und das Management von VOCs in China. Im 12. Fünfjahresplan wurde der Prozess der Kontrolle flüchtiger organischer Verbindungen verstärkt, und zum ersten Mal wurde klar gesagt, dass die Emission von VOC erheblich reduziert werden sollte und dass die Behandlung in Schlüsselregionen und -industrien durchgeführt werden sollte, um das System zur Vermeidung der VOC-Verschmutzung aufzubauen und zu verbessern[19].

Im Jahr 2018 veröffentlichte der Chinastaatsrat den Drei-Jahres-Aktionsplan zur Bekämpfung der Luftverschmutzung, in dem die Petrochemie, die chemische Industrie, die industrielle Beschichtung, die Verpackungs- und Druckindustrie, die Benzinlagerung, der Transport und die Vermarktung als Schlüsselindustrien aufgeführt wurden, die umfassend kontrolliert werden müssen. Leak detection and repair standards (LDAR) und technische Richtlinien für die Behandlung von VOCs sind erforderlich. Die Herstellung und Verwendung von lösungsmittelbasierten

Lacken, Druckfarben oder Klebstoffen mit hohem VOC-Gehalt ist in einigen wichtigen Regionen verboten

Bis 2020 sollten die Gesamtemissionen im Vergleich zu 2015 um mehr als 10% sinken. Im Jahr 2019 veröffentlichte das Ministerium für Ökologie und Umwelt den umfassenden Plan zur Behandlung flüchtiger organischer Verbindungen in Schlüsselindustrien. Dieser Plan sah vor, bis 2020 ein Managementsystem zur Vermeidung und Kontrolle der Verschmutzung durch flüchtige organische Verbindungen einzurichten und zu verbessern sowie kontinuierliche Maßnahmen zur Verbesserung der Luftqualität durchzuführen (MEE, 2019)[20]

Im Jahr 2020 verkündete das Ministerium für Ökologie und Umwelt den Kampf gegen die Verschmutzung durch flüchtige organische Verbindungen und wies darauf hin, dass Petrochemikalien, Chemikalien, industrielle Beschichtungen und andere die Schlüsselobjekte sind. Die Substitution von Roh- und Hilfsstoffen mit niedrigem (keinem) VOC-Gehalt, die Verbesserung der Erfassung von Emissionen aus unorganisierten Prozessen und die eingehende Behandlung der Emissionen von End-of-pipe wurden gleichzeitig gefordert[21].

Es ist anzumerken, dass die lokalen Regierungen in gleicher Zeit auch einschlägige politische Dokumente herausgegeben haben, in denen spezifische Behandlungspläne für lokale Unternehmen und Industrien vorgeschlagen wurden. Die Behandlung von VOC-Emissionen aus industriellen Quellen hat in den letzten Jahren eine nie dagewesene Aufmerksamkeit auf sich gezogen und große Veränderungen in der VOC-Behandlung bewirkt.

Einerseits hat sich die Endrohrbehandlung von der Frage, ob es Behandlungsanlagen gibt, zu der Frage entwickelt, ob diese Anlagen funktionieren oder nicht. Andererseits wurden die einzelnen Endrohrbehandlungen der vergangenen Jahre durch die Behandlung des gesamten Prozesses ersetzt, einschließlich der Reduzierung der Quellen, der Verbesserung der Erfassung und der Behandlung von Endrohremissionen (source reduction, collection enhancement, and in-depth treatment of end-pipe emissions). Außerdem hat die Zahl der detaillierten industriellen

Emissionsnormen deutlich zugenommen. Daraus kann man schließen, dass die VOCs-Behandlung von China in ein neues Zeitalter eingetreten ist.

Verschiedene Branchen und verschiedene Orte in China haben unterschiedliche Emissionsstandards. Dieses Projekt befindet sich in der Provinz Jiangsu, so dass die "Chemical Industry Emission Standards for Volatile Organic Compounds (DB32/3151-2016)", die vom Jiangsu Environmental Protection Department herausgegeben wurden, als Grundlage für diesen Entwurf gewählt wurden.

Tabelle 4. Grenzwert nach DB32/3151-2016

	Einheit	Grenzwert
Dichlormethan	mg/m ³	50
Ethylacetat	mg/m ³	50
Aceton	mg/m ³	40
Toluol	mg/m ³	25

4.2 Verfahren zur Behandlung von VOCs in der pharmazeutische Industrie

Die Merkmale der VOC-Emissionen von chemischen Rohstoffen hängen hauptsächlich mit den Prozessmerkmalen zusammen, vor allem in den folgenden Punkten: (1) mehr Emissionspunkte, große Emissionen; (2) intermittierende Produktion, Emissionsdiskontinuität, Konzentrationsinstabilität, komplexe Zusammensetzung und das Vorhandensein von Schwankungen; (3) Lösungsmittelabgas hat eine breite Palette von Auswirkungen, mehr übelriechend, leicht zu diffundieren; (4) Leckagen und andere unbeabsichtigte Emissionen. Zu den derzeit in der Welt üblichen Methoden zur Behandlung von flüchtigen organischen Verbindungen gehören Adsorption, Absorption, Verbrennung, Kondensation, biologische Methoden, Membrantrennung usw. sowie neue Technologien wie Photokatalyse, elektrochemische Methoden[22]. Im Allgemeinen können sie in zwei Hauptkategorien unterteilt werden: Recyclingbehandlung und Oxidationsbehandlung.

4.2.1 Recyclingbehandlung

● Kondensation

Die Methode der Kondensationsrückgewinnung macht sich die Tatsache zunutze, dass organische Substanzen bei verschiedenen Temperaturen unterschiedliche Sättigungsdampfdrücke aufweisen. Durch die Senkung der Temperatur oder die Erhöhung des Drucks durch einen Kondensator werden die organischen Substanzen zu einer Flüssigkeit kondensiert und von der Gasphase getrennt. Nach der Kondensation und Extraktion kann das organische Abgas dann auf ein relativ hohes Niveau gereinigt werden. Kondensation kann in Oberflächenkondensation und Kontaktkondensation unterteilt werden. Die Kondensation wird hauptsächlich zur Behandlung hoher Konzentrationen flüchtiger organischer Verbindungen eingesetzt. Obwohl theoretisch hohe Reinigungsgrade erreicht werden können, ist sie schwierig zu betreiben und kann nicht mit Kühlwasser bei Raumtemperatur durchgeführt werden, so dass das Kondensat gekühlt und gegebenenfalls der Druck erhöht werden muss, was zu wesentlich höheren Behandlungskosten führt. Daher wird die Kondensation häufig als Vorbehandlungsmaßnahme für Adsorption, Membranabscheidung oder andere VOC-Tiefenreinigungsverfahren eingesetzt, um organische Stoffe zurückzugewinnen und die Belastung der nachfolgenden Behandlung zu verringern[63].

● Membranverfahren

Da verschiedene Gasmoleküle die selektive Membran mit unterschiedlichen Diffusions- und Permeationsraten passieren, trennt die organische selektive Permeationsmembran das Gas in 2 Ströme, wenn ein Druck auf beide Seiten der Membran ausgeübt wird. Die Gase, die die Membran nicht passieren, werden als saubere Luft abgeleitet und von flüchtigen organischen Verbindungen befreit, während die organischen Gase, die die Membran passieren, zur Kondensation weiter zirkulieren. Mit Hilfe einer Vakuumpumpe wird auf beiden Seiten der nanoskaligen Gastrennmembran ein Druckunterschied erzeugt, der es den flüchtigen organischen Verbindungen ermöglicht, die Membran mit einer viel geringeren Rate als Luft zu

passieren. Normalerweise sind Polymermembranen 10 bis 100 Mal effizienter für VOC als Luft.

Membranverfahren wird hauptsächlich für die Rückgewinnung von VOC-Gasen mit Konzentrationen über 1000mg/m^3 verwendet und die Rückgewinnungsrate kann 90%-99,9% erreichen. Der wichtigste Vorteil der Membrantrennmethode ist, dass sie einen guten Transporteffekt hat, keine Sekundärschadstoffe enthält und keine Nachbehandlung der zurückgewonnenen VOCs erforderlich ist. Aber Membranverfahren ist teuer in der Anschaffung und im Betrieb, und es kann zu Verunreinigungen kommen, wenn kontaminierte Membranen entsorgt werden. Die Effizienz der Abscheidung kann zum Beispiel durch korrosive Gase, staubige Gase oder Gase nahe dem Taupunkt beeinträchtigt werden[23].

- **Adsorption**

Bei der Adsorption zur Entfernung organischer Stoffe werden Aktivkohle, Kohlefasern, Zeolithe und andere Adsorptionsmittel mit großer spezifischer Oberfläche und poröser Struktur verwendet, um organische Moleküle einzufangen. Wenn das Abgas das Adsorptionsbett passiert, werden die organischen Stoffe in den Poren adsorbiert, so dass das Gas gereinigt wird[24].

Die Adsorptionsmethode eignet sich vor allem für die Rückgewinnung von VOC-Gasen mit hohem Luftvolumen, niedriger Luftfeuchtigkeit, niedriger Temperatur und Konzentrationen von weniger als 5000 ppm, und es gibt viele Faktoren, die die Wirksamkeit der VOC-Adsorption beeinflussen.

- **Absorption**

Bei der Absorption gibt es sowohl physikalische als auch chemische Absorptionswege. Bei der physikalischen Absorptionsmethode werden Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften zur Trennung genutzt. Nach der Löslichkeit ist das Absorptionsmittel in der Regel eine unpolare oder schwach polare Flüssigkeit mit ähnlichen Eigenschaften wie die flüchtigen organischen Stoffe, hohem Siedepunkt, geringer Flüchtigkeit und chemischer Stabilität für eine langfristige Verwendung. Mit Ausnahme von organischen flüchtigen Gasen, die leicht in Wasser löslich sind und die physikalisch mit Wasser oder organischen Stoffen in flüssiger Phase als

Lösungsmittel absorbiert werden, erfolgt die chemische Absorption in anderen Fällen mit sauren und alkalischen Lösungen als Lösungsmittel[25].

4.2.2 Oxidationsbehandlung

- **Thermische Verbrennung**

Bei der direkten thermische Verbrennung werden hochkonzentrierte Abgase in die Brennkammer geleitet und dort direkt verbrannt. Der geringe Wirkungsgrad der Wärmenutzung führt zu hohen Betriebskosten, so dass diese Methode nur für Abgase mit hohen VOC-Konzentrationen oder Heizwerten geeignet ist und die Verbrennungstemperatur in der Regel bei etwa 1100 °C gehalten wird. Mit dieser Methode werden hauptsächlich VOC-Gase in hohen Konzentrationen behandelt, die nicht recycelt werden. Bei niedrigen Konzentrationen, die sich nicht für eine direkte Verbrennung eignen, müssen sie konzentriert und dann verbrannt werden. Die Verbrennung von Abgasen, die halogenierte Kohlenwasserstoffe enthalten, führt jedoch zu Dioxinmissionen, weshalb halogenierte Kohlenwasserstoffabgase gesondert behandelt werden müssen.

- **Katalytischen Verbrennung**

Ein Katalysator wird verwendet, um die Aktivierungsenergie der Reaktion zwischen den organischen Stoffen und O₂ im Abgas zu verringern, so dass die organischen Stoffe bei 250~450°C vollständig oxidiert werden können, um CO₂ und H₂O zu erzeugen, was für die Behandlung konzentrierter Gase geeignet ist. Im Gegensatz zur direkten Verbrennung ist die katalytische Oberfläche eine flammenlose Verbrennung mit guter Sicherheit, die Verbrennungstemperatur beträgt nur 200 bis 450°C, der Hilfsverbrennungsverbrauch ist gering, die Konzentration und der Brennwert der brennbaren Bestandteile im Abgas sind niedrig, und der Verbrennungsprozess erzeugt fast keine Stickstoffoxide[26].

- **Regenerative Thermische Oxidation**

RTO ist ein direkter Verbrennungsverfahren, bei dem sind die Wärmespeichermassen als Wabenkörper ausgelegt. Das Verbrennungsgas mit hoher Temperatur und das neue Abgas treten abwechselnd in den direkten Wärmeaustausch

mit der Wärmespeicherkeramik ein, die Wärmenutzungsrate kann auf 90 % erhöht werden, die Betriebskosten sind niedriger. Es müssen jedoch Sicherheitsmaßnahmen und Investitionen berücksichtigt werden, und wenn die Luftmenge hoch ist, können die Temperaturen zu hoch sein, was die Lebensdauer der Geräte beeinträchtigen[27].

- **Biologische Abgasreinigung**

Die Mikroorganismen nutzen die organischen Bestandteile im Abgas als Kohlenstoffquelle während des Stoffwechselprozesses, bauen die organischen Stoffe ab und zersetzen sie in Wasser und Kohlendioxid[28], wodurch die Schadstoffe aus dem Abgas entfernt werden. Diese Methode hat einen einfachen Geräteaufbau, geringe Investitionen und niedrige Betriebskosten. Zu den gängigen biologischen VOC-Reinigungsverfahren gehören Biowäsche und Biofiltration. Die biologische Reinigungsverfahren hat den Vorteil, dass es keine Sekundärverschmutzung gibt und die Betriebskosten für die Behandlung großer Luftmengen und niedriger VOC-Konzentrationen niedrig sind. Sie hat jedoch den Nachteil, dass sie eine große Stellfläche benötigt.

- **Plasma-Abgasreinigung**

Nobuyuki Uematsu [29] in Japan forschte an der Zersetzung schwieriger zu abbauen Gase wie Fluorchlorkohlenwasserstoffe durch Plasma, und die Technologie wird jetzt in der Praxis eingesetzt. Plasma-Behandlung ist unter der Wirkung des externen elektrischen Feldes, erzeugt eine große Anzahl von Energie tragenden Elektronen bombardiert Schadstoffmoleküle durch Entladung des Medium, so dass sie zu ionisieren und anregen. Gasmolekülen reagieren mit hochaktiven Partikeln und wandeln Schadstoffe in ungiftige Substanzen wie CO₂ und H₂O um.

5. Adsorption mit Harz

5.1 Grundlage zur Adsorption

5.1.1 Prinzip von Adsorption

Adsorption ist ein thermisches Trennverfahren, bei dem bestimmte Komponenten (aus Gas und Flüssigkeitsgemischen) an der Oberfläche grenzflächenaktiver Feststoffe aufgenommen werden. Der Gasstrom wird mit hochporösen Feststoffen (Adsorbens) in Kontakt gebracht, wobei Schadgaskomponenten durch Bindung an der Feststoffoberfläche aus dem Gasstrom entfernt werden. Wenn die zwei Substanzen miteinander in Kontakt kommen, bilden sie eine Oberfläche, die als Adsorbat bezeichnet ist[36].

Der Adsorptionsprozess besteht aus Adsorption und Desorption (dem Prozess, bei dem die aufgenommenen Gaskomponente vom Adsorptionsmittel entfernt werden). Im Laufe des Adsorptionsprozesses werden mehr Adsorptiv an der Oberfläche des Adsorbens aufgenommen, während die Desorptionsgeschwindigkeit ebenfalls zunimmt. Wenn die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeiten gleich sind, nimmt das Adsorptionsvolumen nicht weiter zu und das Adsorptionsgleichgewicht ist erreicht. Die Adsorptionsmenge des Adsorptionsmittels an diesem Punkt wird die Sättigungsadsorptionskapazität genannt[30].

5.1.2 Adsorptionseenthalpie

Wenn ein Festkörper mit einem Gas in Kontakt ist, befinden sich die Atome und Moleküle an der Oberfläche des Festkörpers in einem ungesättigten Zustand und die freie Energie der Oberfläche ist groß, während die Moleküle und Atome des Festkörpers nicht leicht fließen und die freie Energie der Oberfläche nicht durch Oberflächenkontraktion verringern können.

Nach der thermodynamischen Gleichung:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.2)$$

Da es sich bei der Adsorption um einen spontanen Prozess handelt, ist $\Delta G < 0$. Wenn die Gasmoleküle vom Festkörper adsorbiert werden, wechseln die Gasmoleküle von der dreidimensionalen Raumbewegung zur zweidimensionalen Raumbewegung, so dass der Grad der Verwirrung abnimmt, also $S < 0$. Daher ergibt sich aus Gleichung (1.2) $\Delta H < 0$. Deshalb ist die Adsorption von Gasen durch Feststoffe in der Regel ein exothermer Prozess und die Größe der Adsorptionswärme spiegelt direkt die Kräfte zwischen dem Adsorptionsmittel und den Adsorptivs wider. Eine hohe Adsorptionswärme deutet auf eine starke Bindungskraft hin. Die Adsorptionswärme kann durch Kalorimetrie, Gaschromatographie usw. bestimmt werden. Bei der Umkehrphasen-Gaschromatographie hängen die Retentionseigenschaften der Gasmoleküle in der festen Phase mit den thermodynamischen Eigenschaften der festen Oberfläche zusammen. Im unendlich verdünnten Zustand werden die Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen ignoriert, und die molare freie Energie der Adsorption von Gasmolekülen an der festen Oberfläche kann aus dem Retentionsvolumen berechnet werden.

$$\Delta G = -RT_c \cdot \ln V_g + C \quad (1.3)$$

T_c : Säulentemperatur V_g : Retentionsvolumen R : Gaskonstante

C : Konstante, die mit den Eigenschaften des Feststoffs zusammenhängt

Gemäß Gleichung 1.3 behandelt man $\ln V_g$ als y und $1/T$ als x , wird die Adsorptionenthalpie aus der Steigung berechnet[31].

5.1.3 Adsorptionskurven

Für den Zusammenhang zwischen der Zahl der pro Flächeneinheit adsorbierten Teilchen und dem Druck bzw. der Konzentration des Adsorptivs wurden mehrere mathematische Beziehungen aufgestellt.

Freundlich'sche Adsorptionsisotherme

Ist die Adsorptionenthalpie abhängig vom Belegungsgrad, so gilt die empirisch gefundene Freundlich'sche Adsorptionsisotherme für die Konzentration oder den Druck (in allen folgenden Formeln kann c durch p ersetzt werden):

$$n_a = c_1 \cdot c^{c_2} \quad (1.4)$$

Hier ist die Umformung in eine Geradengleichung zur Bestimmung von c_1 und c_2 sinnvoll:

$$\ln n_a = c_2 \cdot \ln c + \ln c_1 \quad (1.5)$$

Die von Freundlich gefundene Beziehung beschreibt meist nur den Anfangsverlauf der Isotherme gut[32].

Langmuir'sche Adsorptionsisotherme

Die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme gilt für die Ausbildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht. Vorausgesetzt wird, dass die Adsorptionenthalpie unabhängig von der Belegung ist und dass eine homogene Adsorbensoberfläche vorliegt. Die Temperatur wird konstant gehalten. Die Konzentration des Adsorptivs wird durch die Konzentration c oder den Druck p dargestellt[33].

$$q_e = q_m \frac{c}{k + c} \quad (1.6)$$

q_e : Zahl der adsorbierten Moleküle k : Langmuir Konstanten

q_m : Zahl der Moleküle einer vollständig gepackten monomolekularen Schicht

Dubinin-Astakov-Adsorptionsisotherme

Die Dubinin-Astakov-Gleichung ist eine Adsorptionsmodellgleichung, die auf der Polanyi-Adsorptionstheorie basiert und weithin für die Adsorption von VOCs an porösen Adsorbens verwendet wird, insbesondere für die Beschreibung der Adsorption von mikroporösen Adsorbens[34][35]. Die Gleichung:

$$q_v = q_0 \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^2\right] \quad (1.7)$$

$$\varepsilon = RT \ln\left(\frac{p_0}{p}\right) \quad (1.8)$$

q_v : Adsorptionsvolumen (mL/g)	q_0 : Grenz-Adsorptionsvolumen (mL/g)
ε : Adsorptionspotential (J/mol)	E : spezifische Adsorptionsenergie (J/mol)
p_0 : Sättigungsdampfdruck (kPa)	p : Gleichgewichtsdampfdruck (kPa)

5.1.4 Adsorptionsgeschwindigkeit und Diffusion

Bei der porösen Adsorption ist der Adsorptionsprozess komplex und umfasst mehrere grundlegende Prozesse. Um die Adsorptionsanlage zu entwerfen und die Betriebsbedingungen der Anlage zu bestimmen, müssen die einzelnen Prozesse der Adsorption analysiert werden. Die Adsorption unter isothermen Bedingungen kann in fünf Prozesse unterteilt werden, wie im Abbildung 2 dargestellt[36].

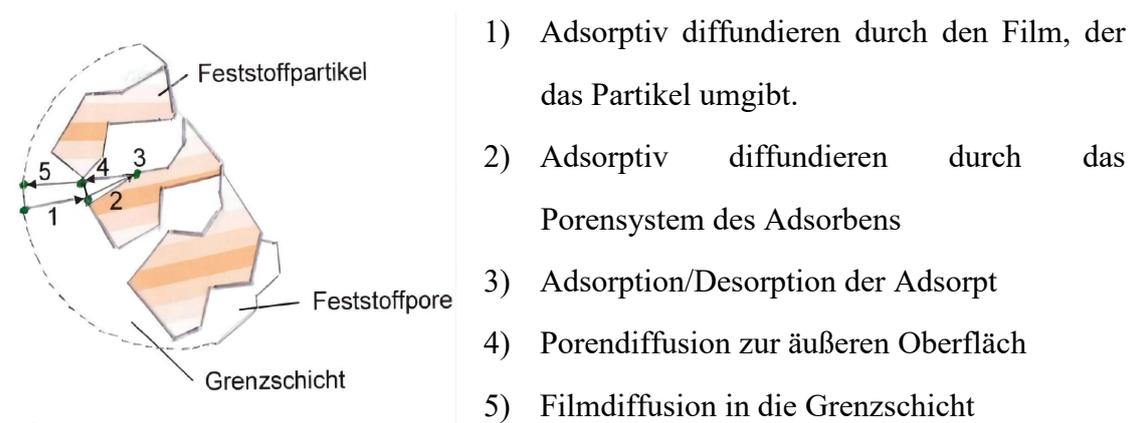


Abbildung 2. Ablauf der Adsorption[36]

Die Adsorptionsgeschwindigkeit wird von drei Geschwindigkeiten beeinflusst: (i) Geschwindigkeit der Bewegung der Adsorptiv im Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche des Adsorptionsmittels, (ii) Porendiffusionsgeschwindigkeit innerhalb des Partikels und (iii) der Adsorptionsgeschwindigkeit auf der Oberfläche der Poren innerhalb des Feststoffpartikels. Bei der Physisorption ist die Adsorptionsrate des Prozesses (iii) sehr schnell, so dass die Gesamtadsorptionsrate von den Prozessen (i) und (ii) abhängt.

5.2 Hypervernetzte Harze

In den frühen 1970er Jahren berichteten sowjetische Wissenschaftler wie Davankov [37] erstmals über die Synthese und die Eigenschaften von hypervernetzten Polystyrolharzen (Hyper-cross-linked Polystyrene), die durch die Vernetzung von linearem Polystyrol oder niedrig vernetztem Polystyrol durch die Friedle-Crafts-Alkylierungsreaktion hergestellt werden. Im Vergleich zu Gel- und makroporösen Harzen haben hypervernetzte Harze eine kontrollierte Porenstruktur, eine höhere spezifische Oberfläche, eine bessere mikroporöse Struktur und eine einfache Regeneration[38]. Studien haben gezeigt, dass die Porenstruktur makroporöser Harze hauptsächlich im mesoporösen Bereich konzentriert ist (Porengröße zwischen 2 und 50 nm), während die Porenstruktur hypervernetzter Harzen hauptsächlich im mikroporösen Bereich konzentriert ist (Porengröße weniger als 2 nm). Das Vorhandensein dieser Nanoporen ermöglicht dem hypervernetzten Harzen eine hohe Adsorptionskapazität für die meisten organischen Schadstoffe[39].

5.2.1 Synthese und Aufbau des hypervernetzten Harzen

In diesem Projekt wurde das von Zhang Quanxing der Nanjing Universität entwickelte hypervernetzte Harz der NDA-Serie verwendet. Die Verfahren für die Herstellung ist in Abbildung 3 dargestellt.

Im Vergleich zu makroporösen Adsorberharzen haben hypervernetzte Harze eine größere spezifische Oberfläche (die spezifische BET-Oberfläche beträgt typischerweise etwa 1000 m²/g), eine kleinere Porengröße und eine engere Porengrößenverteilung. Hinzu kommt, dass die Netzwerkstruktur von hypervernetzten Harzen in Flüssigkeiten oder Gasen quillt und hypervernetzte Harze eine sehr niedrige wahre Dichte haben. Hypervernetzte Harze werden in der Regel durch Suspensions-Copolymerisation und Friedel-Crafts Reaktion hergestellt, während makroporöse Harze allein durch Copolymerisation gewonnen werden können, so dass der Mechanismus der Porenstrukturbildung bei beiden unterschiedlich ist und auch nicht mit Aktivkohle und anderen Adsorbentien vergleichbar ist[40].

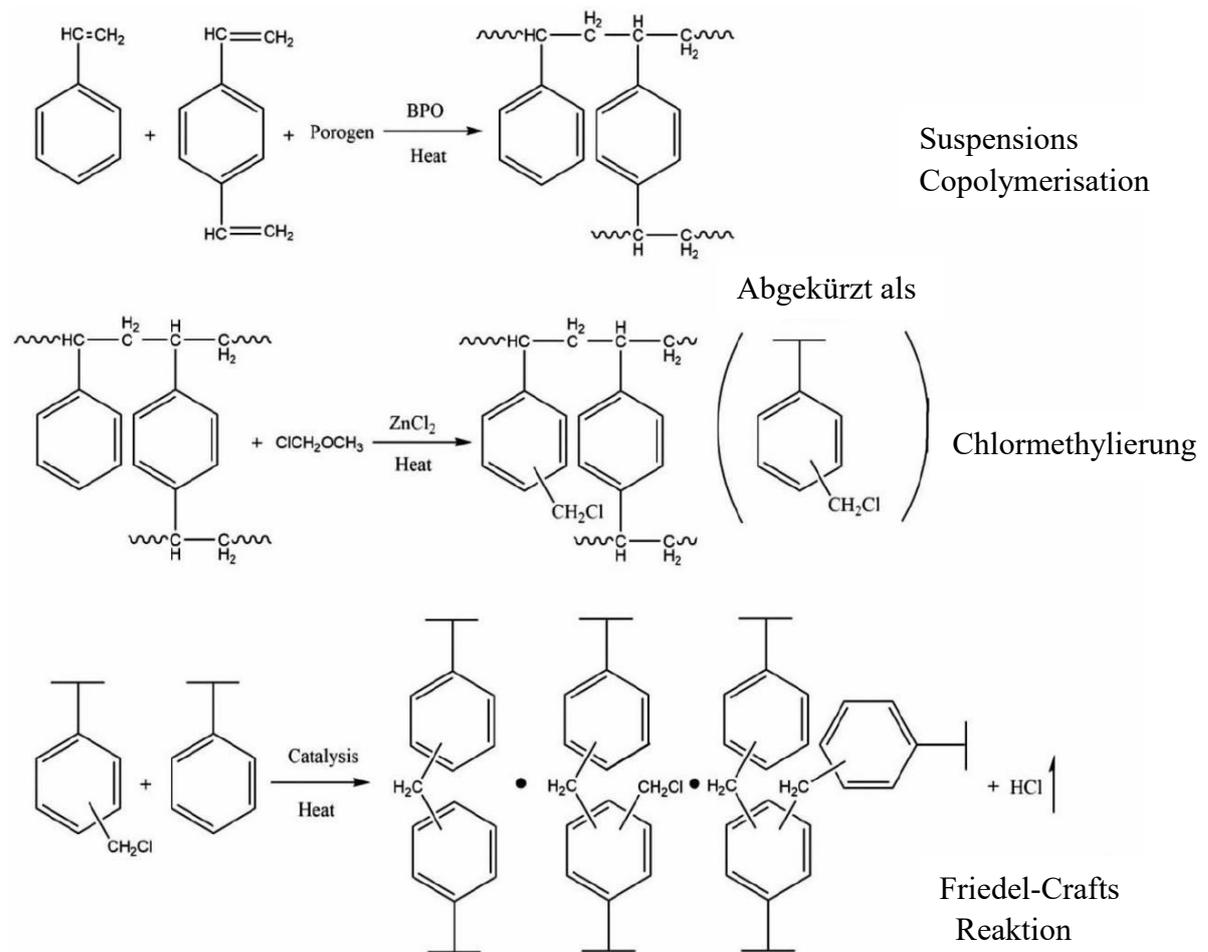


Abbildung 3. Herstellungsverfahren von hypervernetzten Harzen[40]

Unter Verwendung von flüssigem Paraffin oder Farblösungsmittel als porenbildendes Mittel wird St-DVB-Copolymer mit einem Vernetzungsgrad von 2 % bis 8 % durch Chlormethylierung und Friedel-Crafts Reaktion zu hypervernetzten Harzen mit einer spezifischen Oberfläche von 800 bis 1500 m²/g hergestellt. Die Wahl des weniger toxischen o-Nitrophenyls oder o-Dichlorbenzols als Lösungsmittel für die Friedel-Crafts Reaktion anstelle von Nitrobenzol fördert eine bessere Produktionsumgebung.

He Binglin et al. [41] verwendeten makroporöses, vernetztes Styrol-Diethylen-Benzol-Copolymer (St-DVB) als Basis und erhöhten die spezifische Oberfläche und das Porenverhältnis des Harzes durch Chlormethylierung und Friedel-Crafts-Alkylierung, um eine neue Klasse von Adsorberharzen der H-Serie zu

erhalten, die den Grundstein für die Entwicklung von hypervernetzten Harzen in China legte.

Danach verwendeten Zhang Quanxing et al. Chlormethylether, Tetrachlorkohlenstoff und Cyanurchlorid[42][43][44] zur Vernetzung des St-DVB-Copolymers. Sie alle konnten hypervernetzte Harze mit hoher spezifischer Oberfläche und großen Anzahl von Mikroporen herstellen, was die Methode für die Synthese von hypervernetzten Harzen erweitert hat. Aufgrund des speziellen porenbildenden Mechanismus von hypervernetzten Polystyrol-Harzen befinden sich die Polymerketten während des Vernetzungsprozesses immer in einem quillten Zustand im Lösungsmittel. Wenn die Reaktion abgeschlossen ist und das Lösungsmittel zurückgezogen wird, schrumpfen die Poren aufgrund des Lösungsmittelverlustes.

5.2.2 Eigenschaften von hypervernetzten Harzen

Die Porenstruktur und die Oberflächenchemie der Adsorberharze können je nach Adsorpt unterschiedlich gestaltet werden. Je nach den Oberflächeneigenschaften des Harzes kann es in unpolare, neutrale und polare Adsorberharze unterteilt werden. Hypervernetzte Harze werden bei der Behandlung von organischen Industrieabwässern und der Anreicherung, Abtrennung und Analyse von organischen Verunreinigungen in mikroverschmutztem Wasser weit verbreitet[45][46][47].

Aufgrund seiner kleinen kugelförmigen Form (siehe Abbildung), mit geringerem Flüssigkeitswiderstand, aber auch hoher mechanischer Festigkeit, guter chemischer Stabilität, keiner anderen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf der Oberfläche, Porengröße und Partikelgröße können je nach den Zielschadstoffen angepasst werden, usw.[48], hat die U.S. Environmental Protection Agency (EPA) als eines der drei wichtigsten Adsorbentien für die flüchtige organischen Verbindungen.

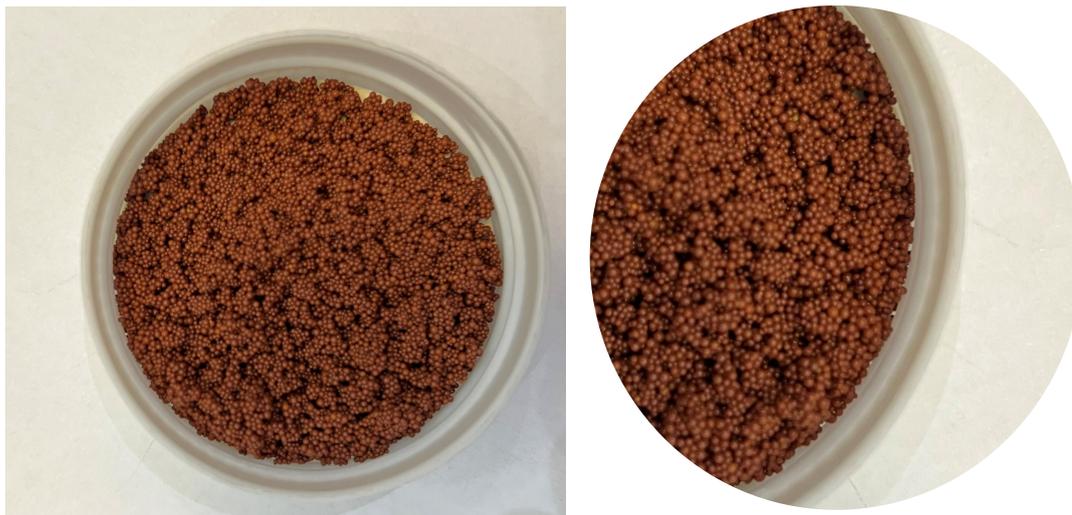


Abbildung 4. NDA-150 Harz

Podlesnyuk et al. [49] untersuchten mit Hilfe der Umkehrphasen-Gaschromatographie die Adsorptionsleistung typischer VOCs wie Hexan und Methylenchlorid auf makroporösen Harzen und hypervernetzten Harzen, die eine höhere spezifische Oberfläche und ein größeres mikroporöses Volumen aufweisen, wodurch sie bei der Adsorption von VOCs effektiver sind.

Li Qifen et al. [50] untersuchten die Adsorptionskapazität von NDA-201 Adsorptionsharz und Kokosnussschalen-Aktivkohle für hohe Konzentrationen von Benzoldampf mit einer dynamischen Adsorptionsmethode, die zeigte, dass NDA-201 eine höhere Adsorptionskapazität als Kokosnussschalen-Aktivkohle bei hohen Konzentrationen bei 303 K hatte.

Simpson et al. [51] synthetisierten ultrahoch vernetzte Harze durch die Friedel-Crafts-Alkylierungsreaktion und untersuchten ihre Adsorptionsleistung für VOCs wie Toluol. Dabei zeigte sich, dass ihre Adsorptionskapazität mit der von Aktivkohle vergleichbar war und dass die Adsorption von VOCs durch ultrahoch vernetzte Harze weniger durch Feuchtigkeit beeinflusst wurde als die von Aktivkohle.

5.3 Adsorptionskinetik von Dichlormethan auf hypervernetzten Harzen

Song Xiaofei et al. [52] untersuchte das dynamische Adsorptionsverhalten von Dichlormethan auf Harz unter Verwendung eines Festbett und passte die

Durchbruchskurve mit einem Yoon-Nelson-Modell an. Basierend auf diesem Experiment wird ein Verfahren zur Adsorption und Rückgewinnung von Dichlormethan enthaltenen organischen Abgasen mit hypervernetzten Harzen entwickelt und eine industrielle Anlage errichtet.

Das in den Experimenten verwendete hypervernetzte Harz ist ein kommerzielles Produkt mit einem Poly(styrol-Divinylbenzol)-Grundgerüst und einer geringen Menge polarer Gruppen wie Carboxylgruppen (weniger als 0,35 mmol/g) auf der Oberfläche, dessen wichtigste Eigenschaften in Tabelle 4 aufgeführt sind. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, hat das verwendete hypervernetzte Harz eine hohe spezifische Oberfläche (1194,6 m²/g), vergleichbar mit Adsorbentmaterialien wie Aktivkohle und Aktivkohlefasern; der Wasserkontaktwinkel beträgt 132°, was auf eine hohe Hydrophobie der Oberfläche hinweist.

BET-spezifische Oberfläche (m ² /g)	1194,6
Spezifische Oberfläche von Mesoporen (m ² /g)	140,8
Insgesamte Porenkapazität (mL/g)	0,729
Porenkapazität von Mikroporen (mL/g)	0,547
Porenkapazität von Mesoporen (mL/g)	0,185
Wasserkontaktwinkel (°)	132
Dichte (kg/m ³)	700

Tabelle 5. Eigenschaften von NDA-150

Die Durchbruchskurven der Adsorption für verschiedene Konzentrationen von Dichlormethan bei 20 ° C sind in Abbildung 5 dargestellt. Sie zeigen, dass mit zunehmender Konzentration des einströmenden Gases die treibende Kraft des Stofftransfers zunimmt, die Adsorptionsrate steigt und die Durchbruchzeit sinkt. Auch als die Anfangskonzentration von Dichlormethan auf 1200 mg/L erhöht wurde, betrug die Entfernung von Dichlormethan bis zum Durchbruchpunkt immer noch 99%, was darauf hindeutet, dass das hypervernetzte Harz eine gleichbleibende Entfernungseffizienz für Dichlormethan über einen breiten Konzentrationsbereich aufweist. Die Durchbruchs-Adsorptionskapazität ist 210 mg/g trockenes Harz.

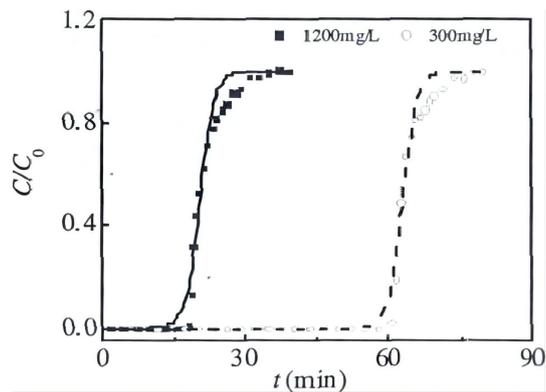


Abbildung 5. Durchbruchskurve von Dichlormethan[52]

Das mit Dichlormethan adsorbierte Harz wurde mit Wasserdampf regeneriert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6 dargestellt. Aufgrund des niedrigen Siedepunkts von Dichlormethan wurde innerhalb von 28 Minuten eine Desorptionsrate von über 90 % und nach 55 Minuten nahezu 100 % erreicht. Bei der Desorption von Dichlormethan hat das hypervernetzte Harz gute Desorptionsleistung.

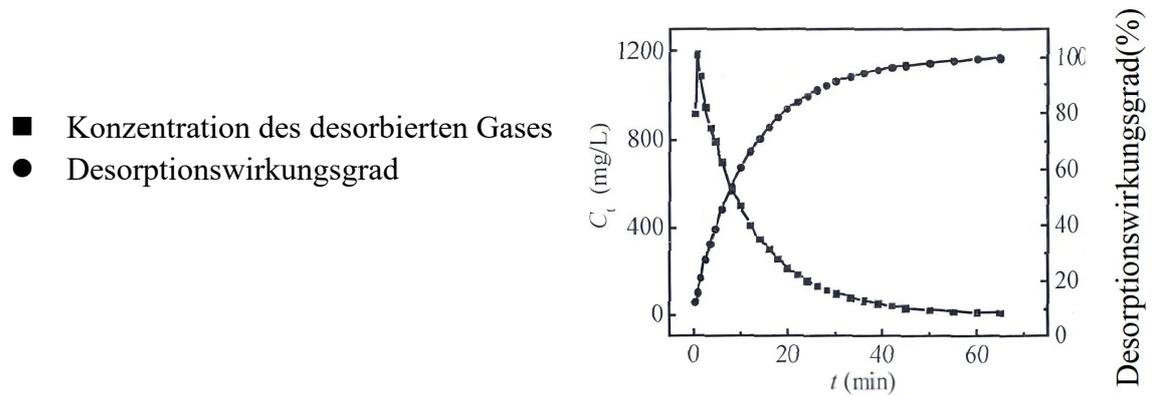


Abbildung 6. Desorptionskurve von Dichlormethan[52]

6. Konzept zur Behandlung von Abgasen

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse der vorherigen Adsorptionsmittelauswahl und der Betriebsparameter kombiniert, um eine Reihe von Adsorptionsverfahren für die Rückgewinnung von VOCs zu entwerfen und zu entwickeln, die den tatsächlichen Bedürfnissen des Unternehmens entsprechen.

6.1 Betriebsbedingungen des Prozesses

Tabelle 6. Betriebsbedingungen des Prozesses

Durchsatz	2500 Nm ³ /h
Reingastemperatur	30°C
Dichlormethan-Konzentration im Rohgas	Durchschnittlich 20 g/m ³
Betriebsdauer der Anlage	24 h/d, 300 d/a
Dichlormethan-Konzentration im Reingas	50 mg/m ³

6.2 Komponenten der Anlage

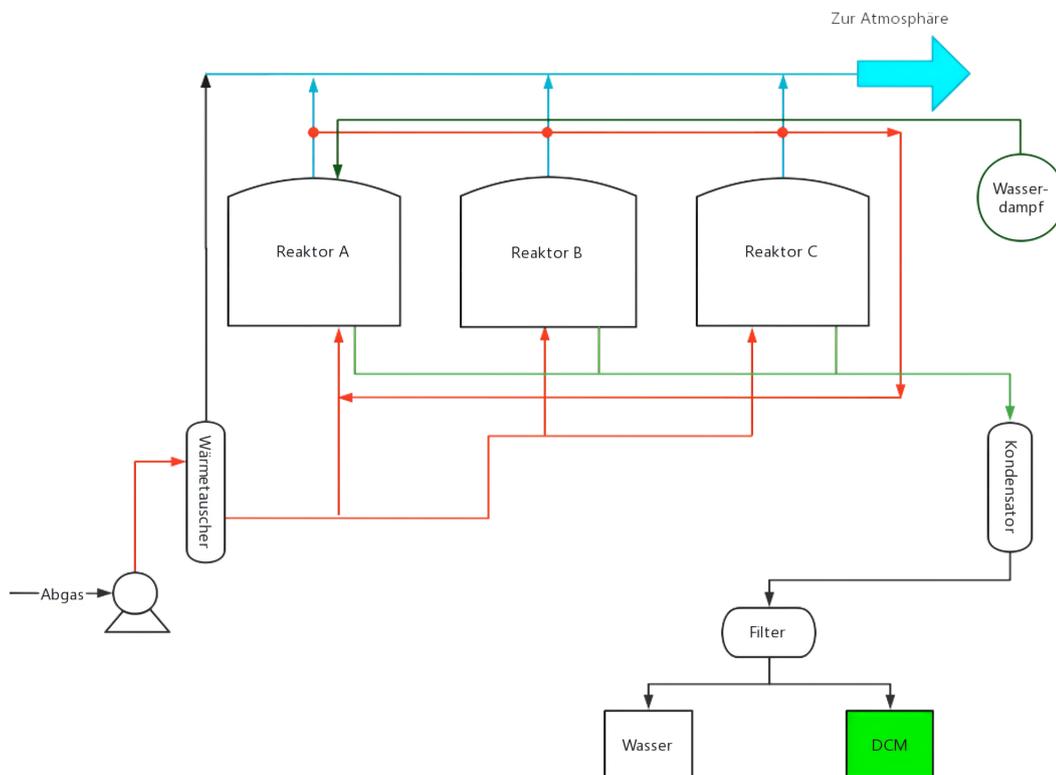


Abbildung 7. Skizze von Sorptionsverfahren

Wie in Abbildung 7 dargestellt, ist die Anlage in drei Hauptsysteme unterteilt: das Adsorptionssystem, das Desorptions- und Rückgewinnungssystem und das Kühlsystem.

(1) Adsorptionssystem

Die Hauptausrüstung des Adsorptionssystems ist der mit Harz gefüllte Adsorptionsbehälter und die wichtigsten Messgeräte sind das Temperaturmesser, das Druckmesser und der Konzentrationsdetektor. Wenn das Konzentrationsmessgerät am Auslass anzeigt, dass der eingestellte Wert erreicht ist, beginnt die Desorption mit Hilfe der automatische Steuerung. Bei jedem Adsorptionszyklus werden organische Abgase durch 2 der 3 Reaktoren adsorbiert und der dritte wird desorbiert und reaktiviert.

(2) Desorptions- und Rückgewinnungssystem

Zur Hauptausrüstung des Desorptionsrückgewinnungssystems gehören der Wasserdampfeinlass, der Kondensator und der Öl-/Wasserfilter. Wenn die Desorption die eingestellte Desorptionszeit erreicht, schaltet die automatische Steuerung auf das Harzregenerations- und Kühlprogramm um. Bei der Desorption wird 0,1 Mpa Wasserdampf von oben in das Adsorptionsbett geleitet. Das am Bett adsorbierte Dichlormethan bildet gesättigten Dampf mit Wasserdampf. Durch den Kondensator wird der gesättigte Dampf kondensiert und daraus wird Dichlormethan zurückgewonnen .

(3) Kühlsystem

Das Kühlsystem ist hauptsächlich für die Zirkulation des Sprühwassers und des Harzbehälters zuständig. Nach der Desorption wird der Reaktor durch das Sprühwasser abgespritzt, um das Harz zu kühlen. Das Gebläse bläst Luft ein, so dass das Oberflächenwasser der Harzpartikel entfernt wird, dann kann die nächste Adsorption durchgeführt werden.

Außerdem dient der vorgeschaltete Wärmetauscher zur Abkühlung des Rohgas. Da das Abgas aus der Werkstatt mit einer hohen Temperatur in der Anlage eintreten, was die Adsorptionseffizienz des Reaktors beeinträchtigt, ist es notwendig, das

Rohgas in den Wärmetauscher zu leiten, damit das ins Reaktor geleitet Gas geeignete Temperatur erreichen.

6.3 Planung und Berechnung

6.3.1 Planung der Ventilatoren

Der Ventilator ist ein wichtiger Teil des Systems zur Reinigung von VOCs. Er treibt das System an und transportiert die organischen Abgase zum Spiralrohr-Wärmetauscher, wodurch die Effizienz der nachfolgenden Behandlung verbessert wird. Wegen der Brennbarkeit und Explosivität der VOCs wird explosionsgeschützte Ventilator ausgewählt, dieser Ventilator mit einem neuen explosionsgeschützten Materialien und neue Technologie auf der Grundlage von glasfaserverstärktem Kunststoff, kann effektiv verhindern, dass statische Elektrizität Generation und magnetische Kollision Reibung Wärmeerzeugung Explosion, verbesserte explosionsgeschützte Leistung.

Diese Konstruktion erfordert eine Betriebsluftmenge von 2.500 m³/h zu behandelnden Abgases, wobei die maximale Behandlungskapazität von 3.000 m³/h entsprechend den tatsächlichen Anforderungen ausgelegt ist. BT4-Ventilatoren wird verwendet im Projekt.

Tabelle 7. Parameter der Ventilatoren

	Gesamtdruck (kPa)	Volumenstrom (m ³ /h)	Leistung (kW)
Hauptventilator	8	3000	22
Gebälseventilator	3,5	1000	4

Der Hauptventilator ist für die Einleitung des Rohgases in die Anlage verantwortlich und der Gebläseventilator sorgt für die Einleitung vom Wasserdampf und die Belüftung der Reaktoren nach der Desorption.

6.3.2 Berechnungen für Kanäle

Die Auslegungsluftgeschwindigkeit des Kanals sollte zwischen 8m/s und 14m/s liegen. Die gewählte Luftgeschwindigkeit beträgt 10m/s[57].

Durchmesser des Kanals:

$$d = \sqrt{\frac{4Q}{3600\pi v}} = \sqrt{\frac{4 \times 3000}{3600 \times 3.14 \times 10}} = 0.3m$$

Querschnittsfläche des Luftkanals:

$$A_g = \frac{\pi}{4} \times 0.3^2 = 0.07m^2$$

6.3.3 Planung und Berechnung der Reaktoren

Dieses Design soll einer Reingaskonzentration von 50mg/m³ bei einem Adsorptionszyklus von 12 Stunden entsprechen. Bei dieser Rohgaskonzentration benötigt voraussichtlich 12 Stunden bis zur Stättigung[52].

Die Menge des in einem Adsorptionszyklus adsorbierten organischen Abgases:

$$m = Q \cdot (C_1 - C_2) \cdot t = 2500 \times (20000 - 50) \times 12 = 600kg$$

Benötigte Harzmenge:

Durchbruchs-Adsorptionskapazität: 210 mg/g trockenes Harz

$$M_{ges} = 600kg \div 210mg/g = 2857kg$$

Das heißt, in einem Adsorptionszyklus werden mindestens 2857 kg Harz benötigt. In der Planung wird 3000kg Harz bzw. 1500kg Harz pro Reaktor verwendet.

Volumen des Harzes in dem Reaktor:

$$V_H = \frac{M_H}{\rho_H} = 1500kg \div 700kg/m^3 = 2,14m^3$$

Durchmesser des Reaktors:

Je nach Adsorptionsmaterial und Betriebsbedingungen des Festbetts wird die Durchflussrate des leeren Bettes im Allgemeinen mit 0,1~0,6 m/s angenommen[57]. In der Planung wird mit $v = 0,45m/s$ gewählt.

$$D = \sqrt{\frac{4Q}{\pi v}} = 1.5m$$

Querschnittsfläche des Reaktors:

$$A = \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 = 1.76 \text{ m}^2$$

Schütthöhe des Reaktors:

$$L = \frac{V}{A} = 1.2 \text{ m}$$

Deshalb ist der Innendurchmesser des Reaktors 1,5m und Höhe des Reaktors 1,5m. (30 cm der Oberseite des Festbetts sind für das Sprühwasser reserviert)

6.3.4 Planung und Berechnung der Kondensatoren

Tabelle 8. Auslegungsbedingungen für Kondensatoren

Temperatur des Eingangsgases T_1	100 °C
Temperatur des Ausgangsgases T_2	30 °C
Volumenstrom q_v	1000 m ³
Temperatur des Kühlwasser (ein) t_1	7 °C
Temperatur des Kühlwasser (aus) t_2	30 °C
$\rho_{\text{Wasserdampf}}$	0,6 kg/m ³

Der Wärmeaustausch Q , der für die Kondensation des Gases erforderlich ist, besteht hauptsächlich aus der Wärme, die durch die Abkühlung des Wasserdampfes freigesetzt wird. Im Vergleich zu ihr ist die Wärme, die durch die Verflüssigung von Dichlormethan freigesetzt wird, vernachlässigbar.

$$Q = q_v \cdot \rho \cdot C_p \cdot (T_1 - T_2)$$
$$= 1000 \text{ m}^3 \cdot 0,6 \text{ kg/m}^3 \cdot 4,178 \text{ kJ/kg} \cdot \text{°C} \cdot (100 \text{ °C} - 30 \text{ °C}) = 1,8 \cdot 10^5 \text{ W}$$

mittlere Temperaturdifferenz

$$\Delta t_m = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln \frac{T_1 - t_2}{T_2 - t_1}}$$
$$= \frac{(100 - 30) - (30 - 7)}{\ln \frac{100 - 30}{30 - 7}} = 42^\circ\text{C}$$

Wärmeübertragungsfläche

$$A = \frac{Q}{K \cdot \varphi \Delta t_m} = \frac{1,8 \cdot 10^5}{150\text{W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}) \cdot 0,8 \cdot 42^\circ\text{C}} = 35\text{m}^2$$

In praktischen Projekten werden Zweistufige Kondensator eingesetzt, um den Kondensationseffekt zu verbessern.

6.4 Sorptionsverfahren

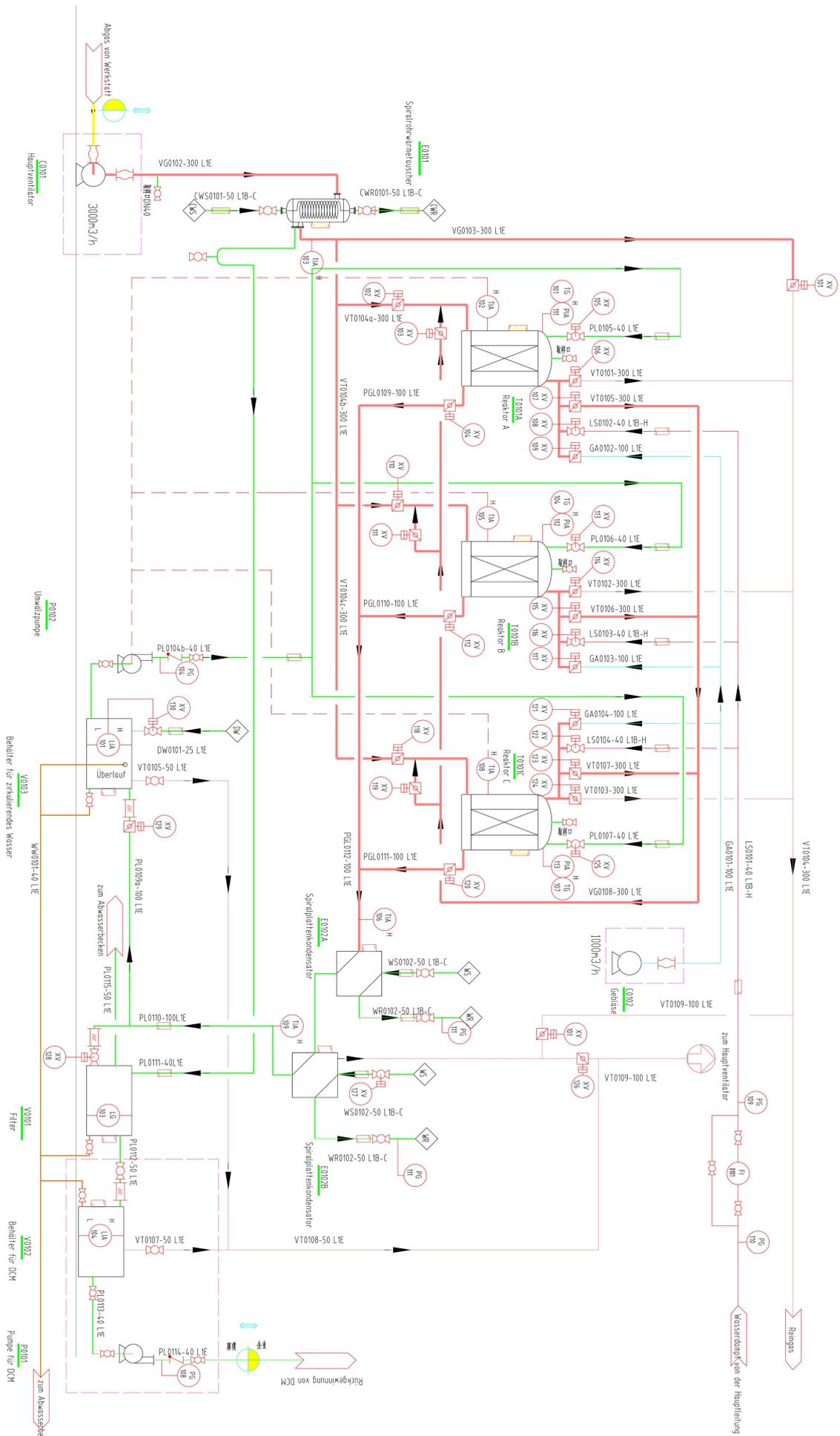
Das Rohgas wird durch erste Kondensator abgekühlt und durch den Hauptventilator mit 3000 m³/h in den Adsorptionsturm geleitet. Zunächst wird das Rohgas in den Reaktor A adsorbieren, Anschließend wird vom Reaktor A ausgehende und adsorbierte Gas im Reaktor B adsorbieren. Wenn die Dichlormethansonkonzentration im Abgas am Ausgang des Reaktors A den festgelegten Wert: 20000mg/m³ erreicht, werden Harze im Reaktor A gesättigt sein und wird die Adsorption im Reaktor A gestoppt. Das System schaltet automatisch auf Adsorption von Reaktor B und C um, das heißt das abgekühlte Rohgas wird nun in den Reaktor C geleitet und der gesättigte Reaktor A beginnt mit der Desorption. Reaktor B adsorbiert weiterhin die vom Reaktor C ausgehenden Abgas. Wenn die Dichlormethansonkonzentration im Abgas am Ausgang des Reaktors B 20000mg/m³ erreicht, wird Reaktor B gesättigt sein. Davor hat der Reaktor A bereits desorbiert und regeneriert, so dass das Rohgas wieder im Reaktor A geleitet wird und die Adsorption in Reaktor A,C durchgeführt wird.

Während der Adsorption von Reaktor B,C führt Desorption im Reaktor A durch. Durch den Bläseventilator wird 0,1 Mpa Wasserdampf mit 1000 m³/h von oben in das Adsorptionsbett geleitet. Voraussichtlich befindet sich 300kg Dichlormethan im Reaktor A (1500kg gesättigte Harze), deshalb benötigt 600 kg Wasserdampf bzw. ein

Stunde beim Desorptionsmodul. Dann wird der Reaktor A durch zirkulierende Wasser (10,8m³/h, 20min) abgespritzt und abgekühlt. Durch den Gebläseventilator wird der Reaktor mit 1000m³/h Luft durchgeblasen, um das Wasser von der Oberfläche der Harzpartikel zu entfernen. Der gemischte Dampf verlässt den Reaktor A und wird in Spiralplattenkondensatoren geleitet und kondensiert. und zurückgewonnen durch . Die flüssige Phase nach der Kondensation gelangt in den Filter und das nicht kondensierte Gas, kehrt zum Anfang des Adsorptionssystems zurück, wo der Hauptventilator zur Adsorption verwendet wird. Das Reingas wird in die Atmosphäre abgeleitet.

Nach der Kondensation wird das Gemisch aus Dichlormethan und Wasser in den Filter geschichtet und gelangt in separate Behälter. Das entleerte Gas aus jedem Behälter wird mit dem nicht kondensierbaren Abgas aus der Desorptionsphase kombiniert und am vorderen Ende des Adsorptionssystems wieder absorbiert.

Abbildung 8. Verfahrenfließdiagramm



Ventilatoren, Behälter
im Erdgeschoss gesetzt werden

Name des Projekts		Verfahrensbild der Abgasrückgewinnungsanlage	
Verfahren		Sorption über Hypermetzele Nitro	
Ersteller		Zhi Dang	
Datum		2021.12.10	

6.5 Ökonomische Betrachtung

Die Investition für diese Anlage beträgt etwa 1,5 Millionen RMB bzw. 210.000 €.

Die Hauptbetriebskosten sind die Stromkosten, wobei der Hauptventilator eine Leistung von 22 kW und der Gebläseventilator eine Leistung von 4 kW hat, was einer Gesamtleistung von 26 kW entspricht, und der Strompreis wird mit 0,6358 RMB/kWh (0,09 €/kWh) berechnet. Für die Desorption und Regeneration wird eine große Menge Wasserampf und Kühlwasser benötigt. In diesem Projekt werden Wasserdampf und Kühlwasser vom Vertragspartner zur Verfügung gestellt. Die erwartete Reinigungsleistung ist 99,75 %, d.h. jeden Tag etwa 1200 kg Dichlormethan zurückgewonnen werden können. Die ökonomischer Wert ist etwa 5520 RMB/d (788,6 €/d) bzw. 236.580 €/a. Durch die Berechnung von Investitions- und Betriebskosten und Kosteneinsparung durch zurückgewonnenes Dichlormethan wird der Break-Even-Point ermittelt. Wenn die Anlage 266 Tage lang in Betrieb ist, wird die Rückgewinnung die Investitions- und Betriebskosten decken und wird die Anlage abwerfen.

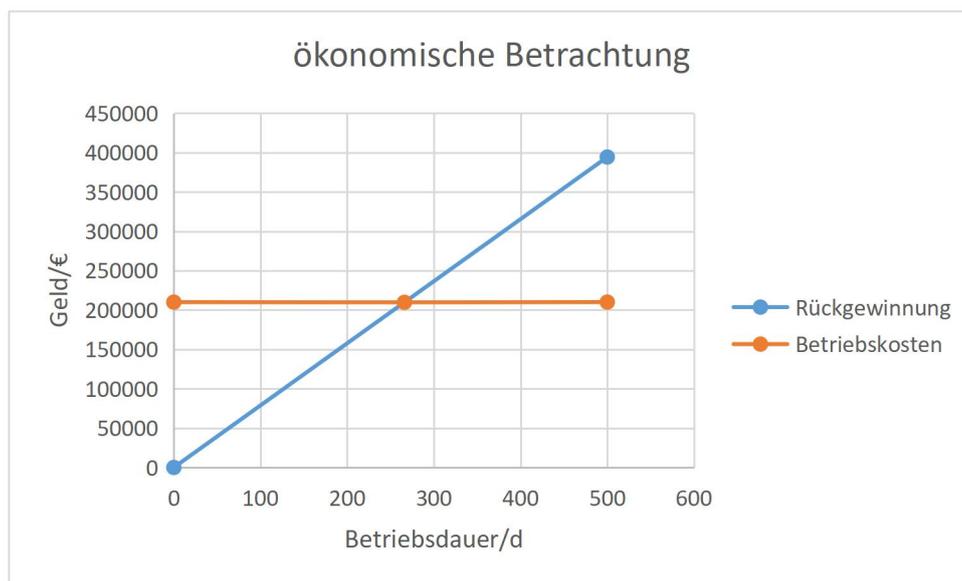


Abbildung 9. ökonomische Betrachtung der Anlage

6.6 Sicherheit im Betrieb

Während des Betriebs des Systems sollten Sicherheit nicht vernachlässigt werden, wobei die folgenden Punkte zu berücksichtigen sind:

- a. Man soll den Zustand der Geräte, die Position jedes Ventilschalters, den Kühlwasserdruck normal, das Öffnen und Schließen des Entlüftungsventils usw. Überprüfen. Bevor der Verfahren muss sichergestellt werden, dass sich alles in einem normalen Zustand befindet.
- b. Es muss sichergestellt werden, dass ausreichend Kühlwasser im Wassertank vorhanden ist. Wenn das Wasser nicht ausreicht, führt dies zu einer Beschädigung der Pumpe, indem die Gebläsepumpe im Leerlauf läuft, was den sicheren Betrieb des Systems beeinträchtigt.
- c. Brandbekämpfungsmaßnahmen und geeignete Notfallpläne für den Fall von Wasser- und Stromausfällen muss erstellt werden.

7. Schlussfolgerungen und Ausblick

7.1 Schlussfolgerungen

Ausgehend von den Abgasemissionen des Pharmaunternehmens wurde eine Anlage für die Sorption und Rückgewinnung von Dichlormethan enthaltenen organischen Abgasen unter Verwendung eines Adsorptionsverfahrens mit hypervernetzten Harzen errichtet. Die Betriebsparameter der Anlage wurden zunächst durch die relevante Daten von Experiment bestimmt, dann wurde der Reaktor entworfen und Parameter wie die Füllmenge des Harzes berechnet. Bei Desorptions- und Rückgewinnungssystem wird der Kondensator durch Schätzung der Verarbeitungslast ausgelegt. Schließlich zeigt die ökonomische Betrachtung des Geräts, dass es gute wirtschaftliche und ökologische Vorteile hat. Im Vergleich zu anderen Behandlungsverfahren bietet das hypervernetzte Harz Adsorptionsverfahren die Vorteile hoher Entfernungsraten, niedriger Nachbetriebskosten, einfacher Bedienung und Verwaltung, hoher Recyclingraten und keiner Erzeugung von festen Abfällen.

Mit dem Wachstum der Wirtschaft steigen auch die VOC-Emissionen in China, und die daraus resultierende Sekundärverschmutzung macht die Luftverschmutzung in Städten und dicht besiedelten Gebieten immer schlimmer, so dass eine Behandlung und Verbesserung der Luftqualität erforderlich ist. Außerdem soll die Abgasreinigung schon aus ökonomischer Sicht durchgeführt werden. Die Kontrolle von VOCs steckt in China jedoch noch in den Kinderschuhen. Nur wenige entwickelte Gebiete ergreifen Kontrollmaßnahmen, während die meisten Städte und Regionen noch nicht darauf achten. Gegenüber kompletten System in Europa und den USA gibt es in China noch viele Richtlinie und Maßnahmen zu lernen und zu verbessern.

7.2 Ausblick

Obwohl die Verschmutzung durch flüchtige organische Verbindungen (VOC) ein wachsendes Problem darstellt, weisen herkömmliche VOC-Behandlungstechnologien wie Kondensation, Adsorption und Absorption gewisse Mängel und

Unzulänglichkeiten in ihrer praktischen Anwendung auf. Aus diesem Grund kann die Regierung die VOCs an der Quelle beschränken und die Emissionsrichtlinie verbessern, um die Wirkung der Verschmutzungsbehandlung zu erhöhen. Man soll gleichzeitig nach einschlägiger Forschungen im In- und Ausland die VOC-Kontrolltechnologie für kontinuierliche Forschung und Innovation durchführen. Die Entwicklung der Alternativen oder die Verbesserung der bestehenden Verfahren und Anlagen sind erwartet. Darüber hinaus ist es notwendig, wissenschaftliche und wirksame Methoden für die Prüfung von flüchtigen organischen Verbindungen einzuführen und die Luftgüteüberwachung zu verstärken.

Dieses Anlagenkonzept für organische Abgase weist bei der Anwendung in der Praxis viele Unzulänglichkeiten auf. Es wurden nur Dichlormethan enthaltene organische Abgase untersucht, aber viele andere Gase mit komplexer Zusammensetzung werden in der industriellen Produktion erzeugt. Während des realen Adsorptionsprozesses kann es aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Adsorptionsmitteln zu einer synergistischen, hemmenden oder Co-Adsorption zwischen den Komponenten des Gemischs kommen[53]. Dies führt zu Unterschieden im Adsorptionsverhalten des Adsorptionsmittels in mehreren Komponenten im Vergleich zu Einzelkomponente. Die Zusammensetzung von VOC ist komplex, aber die vorhandenen Studien konzentrieren sich hauptsächlich auf die Adsorption einer einzelnen Komponente, weniger auf die Adsorption von zwei Komponenten, und die Wechselwirkung zwischen den Adsorptionsmitteln wird nicht untersucht. Daher ist die Untersuchung der Durchbruchadsorption der Zweikomponentenadsorption für die praktische Rückgewinnung von VOC-Abgasen von größerer Bedeutung.

Literaturverzeichnis

- [1] 魏巍,王书肖,郝吉明. 中国人源 VOCs 排放清单不确定性研究 Study on the emission inventory of anthropogenic VOCs in China. [J]. 环境科学,2011,32(2): 305-312.
- [2] 孙焱婧,刘娟,伏晴艳.环境空气中 VOCs 在线监测法与 SUMMA 罐采样气相色谱-质谱法比对研究 Comparison study between online monitoring method and SUMMA tank sampling gas chromatography-mass spectrometry for VOCs in ambient air[J].中国环境监测,2009,25(3):23-28.
- [3] MEE (Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China), Zweite nationale Erhebung über Verschmutzungsquellen (Bulletin). [EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/home/zxbd/rdzl/wrypc/zlxz/202006/t20200616_784745.html,2020-06-16.
- [4] US EPA, Choosing an adsorption system for VOC: carbon, zeolite, or polymers? EPA456/F-99-004, 1999.
- [5] Marilou M. Nabatilan, Ameziane Harhad, Peter R. Wolenski, William M. Moe, Activated carbon load equalization of transient concentration spikes of gasphase toluene, Chem. Eng. J. 152 (2009) 449–457.
- [6] A. Aranda, R. Murillo, T. García, A.M. Mastral, Simulation and optimization of tire-based steam activated carbons production for gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons abatement, Chem. Eng. J. (2010), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.108>.
- [7] L. Li, S.Q. Liu, J.X. Liu, Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal, J. Hazard. Mater. 192 (2011) 683–690.
- [8] Weltgesundheitsorganisation (WHO), zitiert nach: Total Volatile Organic Compounds fact sheet (NPI, Australien).
- [9] 唐孝炎,张远航,邵敏,等. 大气环境化学 2 版 Atmospheric Environmental Chemistry[M].北京高等教育出版社, 2010.

- [10] R.E. Dodson, E. Andrehouseman, J.I. Levy, J.D. Spengler, J.P. Shine, D.H. Bennett. Measured and Modeled Personl Exposures to and Risks from Volatile organic Compounds [J]. *Environ.Sci.Technol*, 2007, 41, 8498-8505
- [11] Wanner H.V Indoor air pollution by building material. *Environ.Int.*, 1986, 12, 311.
- [12] M. Rossberg, W. Lendle, G. Pfeleiderer, A. Tögel, T. R. Torkelson, K. K. Beutel: Chloromethanes. [J]. *Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie*. DOI:10.1002/14356007.a06_233.pub3
- [13] Office of Environmental Health Hazard Assessment: Dichloromethane. In: *Public Health Goals for Chemicals in Drinking Water*. California Environmental Protection Agency, September 2000, abgerufen am 5. Juni 2016.
- [14] Informationszentrum für betrieblichen Umweltschutz Baden-Württemberg: Chlorierte Kohlenwasserstoffe (Memento vom 9. Mai 2016 im Internet Archive), abgerufen am 8. Dezember 2014.
- [15] Hossaini, R., Chipperfield, M., Montzka, S. et al. The increasing threat to stratospheric ozone from dichloromethane. *Nat Commun* 8, 15962 (2017). <https://doi.org/10.1038/ncomms15962>
- [16] 日本环境省, VOC の排出規制. <http://www.env.go.jp/air/osen/voc/seido.html>
- [17] Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen. Sächsisches Staatsministerium für Energie, Klimaschutz, Umwelt und Landwirtschaft. <https://www.luft.sachsen.de/emissionen-fluchtiger-organischer-verbindungen-14601.html>
- [18] 张莹婷. 国务院印发《“十三五”生态环境保护规划》 The State Council issued the "Thirteenth Five-Year Plan" for ecological environmental protection [J]. *工业炉*, 2020, 42(3): 31.
- [19] 中华人民共和国生态环境部政策法规司. 国务院关于印发国家环境保护“十二五”规划的通知 [EB/OL]. State Department on the issuance of the national environmental protection "Twelve Five" plan notice http://www.mee.gov.cn/zcwj /gwywj /201811/t20181129 _ 676522.shtml , 2011-12-21.

- [20]MEE (Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China), 2019. China's 13th five-year plan to volatile organic compound emissions cuts. <http://www.mee.gov.cn>
- [21]MEE (Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China), 2020. The critical treatment battles against volatile organic compounds pollution in 2020. http://www.mee.gov.cn/xxgk/2018/xxgk/xxgk03/202006/t20200624_785827.html. Accessed July 29, 2021.
- [22]孙胜龙,董艳,孙婷婷等.东北地区室内有机挥发性污染物(VOCs)污染调查与研究 Survey and Research on Indoor Volatile Organic Pollutants (VOCs) Pollution in Northeast China[J]. 东北师大学报(自然科学版),2009,41(1):117-122.
- [23]Cartwright P. Pollution prevention drives membrane technologies. Chem Eng, 1994, 20(9): 84-87
- [24]Ruhl M J, Recover VOCs via adsorption on activated carbon. Chem Eng Progress, 1993, 89 (7): 37-41
- [25]Chuang F W, Larson R A , Wessman M S. Zero-valent iron-promoted dechlorination of polychlorinated biphenyls [J]. Environ. Sci. Technol, 1995,29(9):2460-2463
- [26]Avila P, Bahamonde A, Blanco J, et al. Gas-phase photo-assisted mineralization of volatile organic compounds by monolithic titania catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 17(1): 75-88
- [27]Otto Carlowitz, Olaf Neese: Ansatzpunkte zur konzeptionellen und betrieblichen Optimierung von thermischen Abgasreinigungsanlagen mit regenerativer Abluftvorwärmung. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft. 65, Nr. 7/8, 2005, ISSN 0949-8036, S. 320–327.
- [28]BH Yoo,YS Park,CH Hong.AN ESTIMATION ON CONCENTRATION TRANSITION AND INFLUENCES OF INDOOR AIR POLLUTION BY VOCs EMITTED FROM BUILDING MATERIALS APPLIED TO A MOCK UP-ROOM[C].2005:2263-2266.

- [29]孙焱婧,刘娟,伏晴艳等.环境空气中 VOCs 在线监测法与 SUMMA 罐采样气相 色谱-质谱法比对研究[J].中国环境监测,2009,25(3):23-28.
- [30]T. Oda, Non-thermal plasma processing for environmental protection: decomposition of dilute VOCs in air, *Journal of Electrostatics*, Volume 57, Issues 3–4, 2003, 293-311
- [31]DeBoerJH. *The Dynamical Character of Adsorption* [M]. Oxford University Press. London, 1953
- [32]P.Dwivedi, V. Gaur, A. Sharma, N. Verma,Comparative study of removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation and adsorption by activated carbon fiber,[J]*Separation and Purification Technology*,Volume 39,2004,Pages 23-37,
- [33]L. Jia, Q. Shi, S. Xie, et al. Effect of pre-adsorbed water in hydrophobic polymeric resin on adsorption equilibrium and breakthrough of 1,2-dichloroethane [J]. *Adsorption-journal of the International Adsorption Society*,2017(3):1-8.
- [34]M.Ghafari,J.D.Atkinson. Impactofstyrenicpolymer one-stephyper-cross-linkingon volatile organiccompound adsorption and desorption performance[J].*Journal of Hazardous Materials*, 2018, 351: 117.
- [35]L.M.Jahandar,M.Fayaz,S. Niknaddaf, et al. Effectoftheadorbatekineticdiameteron the accuracy of the Dubinin-Radushkevich equation for modeling adsorption of organic vapors on activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*,2012,241-242(1):154.
- [36]Christoph Wünsch, *Luftreintechnik Vorlesungsskript*
- [37]Davankov, V.A., Rogoshin, S.V., Tsyurupa, M.P. MACRONET ISOPOROUS GELS THROUGH CROSSLINKING OF DISSOLVED POLYSTYRENE.(1974) *J Polym Sci Part C, Polym Symp*, (47), pp. 95-101.
- [38]Aimin Li, Quanxing Zhang, Gencheng Zhang, Jinlong Chen, Zhenghao Fei, Fuqiang Liu, Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent,*Chemosphere*, 2002,47(9) 981-989

- [39]Cai Jianguo, Li Aimin, Shi Hongyan, Fei Zhenghao, Long Chao, Zhang Quanxing, Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of aniline compounds from aqueous phase onto bifunctional polymeric adsorbent with sulfonic groups, *Chemosphere*, 2005, 61(4) 502-509
- [40]张全兴,陈金龙,许昭怡,潘丙才,李爱民,张炜铭,韩永忠.树脂吸附法处理有毒有机化工废水及其资源化研究 Research on the treatment of toxic organic chemical wastewater by resin adsorption method and its resource recovery[J]. *高分子通报*, 2005(04):116-121.
- [41]何炳林,张全兴,李效白,施荣富,王建英. 新型大孔吸附剂——H 系列吸附树脂的合成和应用 Synthesis and application of new macroporous adsorbent--H series adsorbent resin[J]. *高等学校化学学报*, 1981,(03):397-399.
- [42]张全兴,施荣富,朱孝伦,崔福通,何炳林.交联聚苯乙烯孔结构对氯甲基化的影响 Effect of cross-linked polystyrene pore structure on chloromethylation[J]. *离子交换与吸附*, 1986(01):26-33.
- [43]张全兴,阎虎生,何炳林.低交联聚乙烯后交联的研究(II) Study of post-crosslinking of low-crosslinked polyethylene (II)[J]. *离子交换与吸附*, 1986(03):8-17.
- [44]张全兴,阎虎生,何炳林.低交联聚苯乙烯后交联的研究(I) Study of post-crosslinking of low-crosslinked polyethylene (I)[J]. *高等学校化学学报*, 1987(10):946-951.
- [45]Fontanals, M. Galia, P.A.G Cormack, et al. Evaluation of a new hypercrosslinked polymer as a sorbent for solid-phase extraction of polar compounds [J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1075(1): 51-56.
- [46]C.S. Sychov, M.M. Ilyin, V.A. Davankov, et al. Elucidation of retention mechanisms on hypercrosslinked polystyrene used as column packing material for high-performance liquid chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1030(1-2): 17.
- [47]Z. Xu, Q. Zhang, H.H.P. Fang. Applications of Porous Resin Sorbents in Industrial Wastewater Treatment and Resource Recovery [J]. *C R C Critical Reviews in Environmental Control*, 2003, 33(4): 363-389

- [48] Q. Liu, L. Wang, A. Xiao. Research progress in macroporous styrene-divinylbenzene co-polymer microspheres [J]. *Designed Monomers & Polymers*, 2007, 10(5): 405-423.
- [49] V.V. Podlesnyuk, J. Hradil, E. Kralova. Sorption of organic vapours by macroporous and hypercrosslinked polymeric adsorbents [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 1999, 42(3): 181-191.
- [50] 李启芬, 龙超, 刘鹏等. 吸附树脂和活性炭对气体中苯的吸附研究 Study on the adsorption of benzene in gas by adsorbent resin and activated carbon [J]. *离子交换与吸附*, 2009, 25(2): 137-144.
- [51] J. S. Edward, J.K. William, R.S. Schechter, An Emerging Class of Volatile Organic Compound Sorbents: Friedel-Crafts Modified Polystyrenes. 2. Performance Comparison with Commercially-Available Sorbents and Isotherm Analysis [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, 35(12): 4635-4645
- [52] SONG Xiaofei, ZHANG Liang, SHAO Shaoliang, LONG Chao, ADSORPTION OF DICHLOROMETHANE VAPOR BY HYPERCROSSLINKED POLYMERIC RESIN AND ITS APPLICATION [J]. *ION EXCHANGE AND ADSORPTION*, 2013, 29(4): 289-296 DOI:10.16026/j.cnki.iea.2013.04.002
- [53] Ouzzine M, Romero-Anaya A J, Lillo-Rodenas M A, et al. Spherical activated carbons for the adsorption of a real multicomponent VOC mixture [J]. *Carbon*, 2019, 148:2
- [54] Das Ozonloch, Lena Brey, 21.12.2009, <https://www.weltderphysik.de/thema/hinter-den-dingen/ozonloch/>
- [55] 揮発性有機化合物排出施設（VOC 排出施設）及び排出基準 <https://www.city.yokohama.lg.jp/business/bunyabetsu/kankyo-koen-gesui/kiseishido/akushu/taikiosen/VOC/vocbeppy.html>
- [56] Neufassung der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft), https://www.verwaltungsvorschriften-im-internet.de/bsvwvbund_18082021_IGI25025005.htm

- [57]夏清, 贾绍义. 化工原理 Chemical Principle[M].天津大学出版社, 2021
- [58]Environmental Protection Agency (EPA),New Source Specific Standards,
<https://www.epa.gov/stationary-sources-air-pollution/new-source-performance-standards>
- [59]Environmental Protection Agency (EPA),National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants, <https://www.epa.gov/stationary-sources-air-pollution/halogenated-solvent-cleaning-national-emission-standards-0>
- [60]Europäische Chemikalienagentur (ECHA): Substance Evaluation Conclusion and Evaluation Report. <https://echa.europa.eu/documents/10162/584c17dc-2501-2c47-d008-8638d1fc1013>
- [61]Community rolling action plan (CoRAP) der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA): Dichloromethane, abgerufen am 6. März 2022. <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/evaluation/community-rolling-action-plan/corap-table/-/dislist/details/0b0236e180b89717>
- [62]Neufassung der TA Luft veröffentlicht, Bayerisches Landesamt für Umwelt, <https://www.umweltpakt.bayern.de/luft/aktuelles/3493/neufassung-ta-luft-veroeffentlicht>
- [63]周天潇. 大孔树脂吸附法处理二氯甲烷废气研究 Study on the Adsorption Treatment of Dichloromethane Gas by Macroporous Resin[D].浙江大学,2014.