

Ammoniakemissionen: Eignen sich plasmaphysikalische Verfahren zur Behandlung von Stallabluft?

Die Abluftbehandlung mit Nicht-Thermischen-Plasma- Verfahren (NTP) bietet die Möglichkeit zur Reduzierung von Ammoniak- und Geruchsemissionen sowie des Keimabbaus. In Untersuchungen an einer im Schweinemaststall installierten NTP-Abluftreinigungsanlage konnte eine Reduktion der Ammoniak-Konzentration von 18% erzielt werden, jedoch ist der Energiebedarf hierfür im Vergleich zu anderen Abluftreinigungsverfahren erheblich höher. Zudem entsteht Ammoniumnitrat, das neue Probleme der Entsorgung schafft.

Dr. Ralf Kosch ist wissenschaftlicher Assistent und Prof. Dr. Ir. Herman Van den Weghe ist Geschäftsführender Direktor des Lehrstuhls für Verfahrenstechnik am FStV Weser-Ems der Universität Göttingen, Universitätsstr. 7, D - 49377 Vechta; e-mail: ralf.kosch@agr.uni-goettingen.de. Axel Decker ist Mitarbeiter der Fa. UltraKat Plasma-technik AG, Max-Roth-Str. 1, D - 76571 Gaggenau; e-mail: decker@ultrakat.de Das vorgestellte Forschungsprojekt ist ein vom BMBF gefördertes Verbundprojekt und wurde in Zusammenarbeit mit der Tierärztlichen Hochschule Hannover sowie den Firmen Ultrakat AG, Gaggenau, und Peus Systems GmbH, Bruchsal, durchgeführt.

Schlüsselwörter

Nicht-thermisches-Plasma, Ammoniakemissionen, Abluftbehandlung

Keywords

Non thermal plasma (ntp), ammonia emission, exhaust air treatment

Im Nicht-Thermischen-Plasma (NTP) wird die Abluft durch das Anlegen eines starken elektrischen Feldes zu einem Gemisch aus kurzlebigen Radikalen und Ionen mit stark oxidierenden Eigenschaften angeregt. In verschiedenen Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass mit einem NTP sowohl Gerüche als auch Ammoniak abgebaut werden können [1, 2, 3], womit auch eine Anwendung zur Emissionsminderung in der Tierhaltung möglich erscheint. Ziel der Untersuchung war es, die Verwendung eines NTP-Verfahrens für die Stallabluftbehandlung zu untersuchen und basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen eine Pilotanlage zur Abluftreinigung zu entwickeln.

Material und Methoden

Zur Erzeugung eines Nicht-Thermischen-Plasmas (NTP) wird ein NTP-Reaktor (Fa. UltraKat, Gaggenau) mit dielektrisch behinderter Entladung verwendet. An zwei Elektroden wird ein starkes elektrisches Feld angelegt. Zwischen den Elektroden befindet sich ein Dielektrikum, welches eine Funken- und Bogenentladung verhindert. Beim Anlegen einer hohen Spannung (>1 kV) wird die Entladung dielektrisch behindert und die den Entladungsraum durchströmende Luft in den Aggregatzustand des Plasmas versetzt (Bild 1).

Das plasmaphysikalische Abluftreinigungssystem wurde im Maßstab eines Mastschweinesstalles mit zehn Mastplätzen entwickelt. Luft aus dem Abluftvolumenstrom wird mit einem Radiallüfter durch den NTP-Reaktor geleitet und dem Abluftstrom anschließend wieder zugeführt (Bild 2). Bei

hoher Luftgeschwindigkeit und kurzer Verweilzeit der Abluft im NTP-Reaktor werden sekundäre Schadgase wie Lachgas und Stickoxyd vermieden. Mit diesem Verfahren wird die Abluft zum Teil im Durchflussverfahren, zum Teil auch im Abluftschacht, mit den Produkten des Plasmas im Bypassverfahren behandelt.

Für die Gasanalytik wurde ein FTIR-Spektrometer (ThermoNicolet) mit einem Mehrpunktprobennehmer eingesetzt.

Ergebnisse und Diskussion

Die im Entladungsraum ablaufenden chemischen Reaktionen sind sehr komplex. Durch die Spannung werden Elektronen angeregt, die infolge einer Lawinentladung zu einer Ionisierung des Gasgemisches führen. Direkte Abbauprozesse in Form von Elektronenstößen mit Ammoniak haben im NTP nur eine geringe Bedeutung, weil diese Gase nur im ppm-Bereich auftreten und ein Aufeinandertreffen sehr unwahrscheinlich ist [4]. Vielmehr wird die durch Elektronenstöße eingetragene Energie von den weit stärker vertretenen Neutralgasen wie Stickstoff (70%) und Sauerstoff (21%) aufgenommen. Im Falle von Sauerstoff wird mit der eingetragenen Energie Ozon (O₃) erzeugt. Luftbürtiger Stickstoff kann in Anwesenheit von Sauerstoff oxidiert werden, so dass neben der Anregung zum molekularen Stickstoff auch unerwünschte Gase wie NO, NO₂ und N₂O entstehen.

Für Ammoniak kommen mehrere Reaktionen in Betracht, die parallel ablaufen können. Für den direkten Ammoniak-Abbau durch eine Ionisierung ist die zur Verfügung

Bild 1: Schematische Skizze eines Moduls des NTP-Reaktors mit dielektrisch behinderter Entladung.

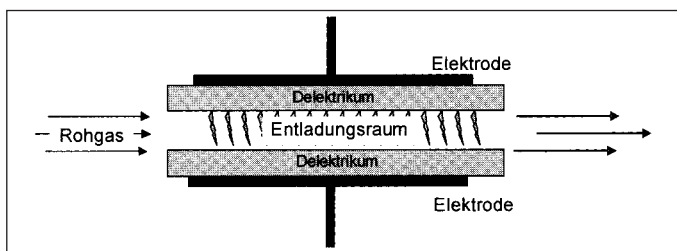


Fig. 1: Unit of a ntp-reactor with dielectric barrier discharge

stehende Energie zu gering. Die direkte Reaktion durch Elektronenstöße hat aus den genannten Gründen vermutlich ebenfalls nur eine geringe Bedeutung, so dass ein wesentlicher Teil der Abbauprozesse über den Weg der Nebenprodukte wie NO_x und SO_x, erfolgt. Diese reagieren in Anwesenheit von OH Radikalen und NO mit dem Ammoniak über das Zwischenprodukt Salpetersäure zu Ammoniumnitrat (NH₄NO₃) oder Ammoniumsulfat (NH₄SO₄).

Auch eine direkte Oxidation des Ammoniaks durch Ozon zu Ammoniumnitrat ist möglich. Wie die Massenströme zwischen den Produkten N₂, NH₂, NH₄NO₃, H₂NO₃, (NH₄)₂SO₄ verteilt sind, ist derzeit noch ungeklärt.

Die Ergebnisse aus der Versuchsanlage sind in *Tabelle 1* dargestellt. Die Ozon-Konzentration ist mit 97 und 238 mg/m³ am MP3 sehr hoch, so dass das Abluftreinigungsverfahren mit einem Restozonvernichter betrieben werden muss. Die Reduktionsleistung bezüglich des Ammoniaks muss unter dem Aspekt der eingesetzten Energie zum derzeitigen Stand der Entwicklung als gering eingestuft werden. Weil die Messreihen an unterschiedlichen Tagen durchgeführt wurden, ist der Wirkungsgrad der NH₃-Reduktion auf die berechnete NH₃-Fracht bezogen. Unabhängig von der am NTP-Reaktor angelegten Leistung wurde die Ammoniak-Konzentration in der Stallluft (6,6 und 7,1 ppm) am MP3 um 18% reduziert. Bei kürzerer Reaktionsstrecke (MP2) war der Wirkungsgrad deutlich niedriger.

Die Stickoxyd-Konzentration ist in beiden Leistungsstufen am MP2 verglichen mit MP1 und MP3 erhöht. Dies bestätigt die Hypothese, dass Stickoxyd ein Produkt der Plasmagenese ist und nach Reaktion mit Wasserdampf zu HNO₃ ein Reaktionspartner für das Ammoniak darstellt.

An den Lachgaskonzentrationen ist anhand des Datenmaterials noch kein gerichteter Effekt abzulesen. Eine Erhöhung der N₂O-Konzentration durch die NTP-Behandlung ist nicht zu erkennen.

Tab. 1: Einfluss der NTP-Abluftbehandlung in einem Schweinemaststall (10 Mastplätze) auf die nitrogenen Gasverbindungen und dem Wirkungsgrad der NH₃-Reduktion (WG) in Abhängigkeit von der NTP-Leistung (1250W, 2500W) und der Reaktionsstrecke (MP1 = Rohgas; MP2= Reingas nach 2m, MP3 = Reingas nach 5m)

NTP [W]	MP	Luftvol.-strom [m ³ /h]	[mg/m ³]				NH ₃ WG*
			O ₃	N ₂ O	NO _x	NH ₃	
1250	1	818	0	1,41	0,98	6,60	
	2	818	99	0,95	3,82	6,17	6%
	3	818	97	1,65	1,88	5,39	18%
2500	1	645	8	2,12	0,35	7,11	
	2	651	238	0,12	1,79	6,54	7%
	3	645	238	0	0,47	5,84	18%

* der Wirkungsgrad bezieht sich auf die berechneten NH₃-Frachten.

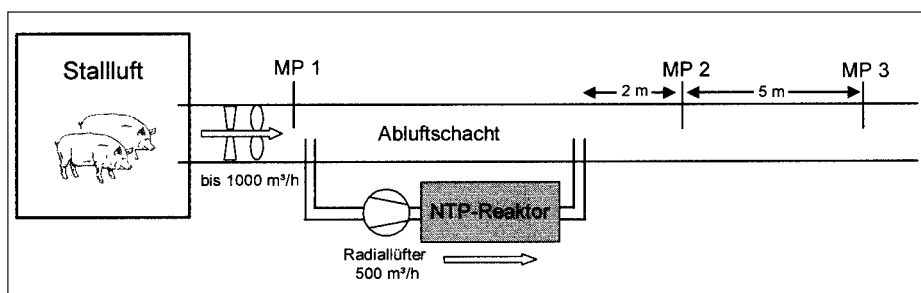


Bild. 2: Schematische Skizze der Abluftreinigungsanlage mit NTP-Reaktor (Nicht thermisches Plasma) und den Messpunkten (MP) für die Gasanalyse in einem Versuchsstall mit zehn Schweinemastplätzen

Fig 2: Schematic diagram of a waste air treatment facility with a ntp-reactor and the measuring points (MP) for gas analysis in an experimental stable for ten fattening pigs

Anhand eines im Vorfeld durchgeführten Laborversuches [5] wurde ein deutlich höherer Wirkungsgrad erwartet. Dies kann in dem im Vergleich zum Laborversuch größeren Lüftungsquerschnitt begründet sein, der zur Folge hat, dass ein NTP-Radikal und ein Ammoniak-Molekül weniger wahrscheinlich aufeinander treffen. Deshalb erscheint es sinnvoll, die NTP-Abluftreinigung mit anderen Verfahren zu kombinieren, um zum einen die hohen Restozongehalte zu vernichten und zum anderen die Umsetzungsraten durch eine Erhöhung der Reaktionsoberfläche zu vergrößern.

Eine große Unsicherheit liegt derzeit noch in der Erfassung der nitrogenen Nebenprodukte wie Ammoniumnitrat. Dies kann, ebenso wenig wie Salpeter, nicht mit der FTIR-Spektroskopie erfasst werden, so dass zusätzliche analytische Methoden erarbeitet werden müssen. Ablagerungen von Ammoniumnitrat konnten aufgrund des kurzen Versuchsintervalls und der großen Oberfläche in den Abluftrohren nicht vorgefunden werden.

Fazit

Die Abluftbehandlung mit einem plasmaphysikalischen Verfahren ist in Bezug auf die Reduktion von Ammoniak-Emissionen aus der Tierhaltung derzeit nur bedingt einsetzbar. Zum einen ist die Effizienz im Ver-

gleich zu anderen Abluftbehandlungsverfahren gering und zum anderen werden mit dem Auftreten neuer Abbauprodukte, wie beispielsweise Ammoniumnitrat, neue Fragestellungen zu deren Verbleib und Verwertung aufgeworfen. In Zukunft sollten dennoch Kombinationen mit anderen Abluftbehandlungsverfahren geprüft werden, bei denen neben der Ammoniakproblematik auch Geruchsemissionen und Keimabbau einbezogen sind.

Literatur

- [1] Zhang, R., T. Yamamoto and D. S. Bundy: Control of Ammonia and Odors in Animal Houses by a Ferroelectric Plasma Reactor. In: IEEE Transactions on Industry Applications 32 (1996), no. 1, pp. 113-117
- [2] Wang, Y., and R. Goodrich: Destruction of Swine Manure Gases by a Non-Thermal Plasma Reactor. In: International Symposium on Gaseous and Odour Emissions from Animal Production Facilities. EurAgEng, Horsens, 1.-4. Juni 2003, pp. 444-451
- [3] Rice, R.G.: Ozone for Air Treatment - Basic Principles. In: International Ozone Association, 16th World Congress, 31. 8.-5. 9. 2003, Las Vegas, pp. 1-23
- [4] Hongbin, M., P. Chen and R. Ruan: H₂S and NH₃ Removal by silent discharge Plasma and ozone Combo system. Plasma Chemistry and Plasma processing, 21 (2001), no. 4
- [5] Kosch, R., A. Decker and H. Van den Weghe: Application of non-thermal plasma techniques (NTP) to reduce emissions from animal husbandry. International Congress of Animal production in Europe: The way forward in a changing world, ISAH, Saint Malo, 11.-13. Oct. 2004, pp.67-68

Table 1: Effect of ntp-waste air treatment in pig fattening stable (10 fattening places) on nitrogenous gas compounds and the efficiency of NH₃ reduction (WG), dependent on ntp-capacity (1250 W; 2500 W) and the reaction path (MP1 = raw gas; MP2, MP3= purified gas)