

Zur Desorption von mit leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) beladenen Adsorberpolymeren

Kurt Pilchowski*, Judit Lehmann, Valiny Siththisakd, Anett Völlger, Haike Mäurer und Thomas Zenner

Halle/S., Institut für Analytik und Umweltchemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Eingegangen am 08. Dezember 1999

Desorption of Volatile Chlorinated Hydrocarbons (VCHC) Loaded Polymeric Adsorbents

Keywords: Chlorine, Polymers, Adsorption, Desorption

Abstract. To verify the regeneration of novel crosslinked polymeric adsorbents the desorption of VCHC loaded polymeric adsorbents was investigated and compared to activated carbons. Desorption methods used were thermal analysis, steam regeneration, hot inert gas and solvent regeneration. It

was proven that the novel crosslinked polymeric adsorbents were effectively desorbed both by thermal desorption methods and by organic solvents. Thereby, the desorption of the polymeric adsorbents proceeds faster and more complete than of the activated carbons.

Die umfangreiche Anwendung von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen in vielen Bereichen von Industrie, Landwirtschaft, Gewerbe und Haushalt hat zu einer zunehmenden Belastung der Umwelt mit LCKW geführt. Aufgrund ihrer nachteiligen Wirkungen ist es zwingend geboten, weitere Emissionen dieser Stoffe zu verhindern und emittierte LCKW möglichst vollständig aus den kontaminierten Umweltmedien zu eliminieren. Es werden deshalb einerseits die LCKW als Lösungs- und Entfettungsmittel durch ungefährliche Substanzen substituiert und andererseits die LCKW aus Abluft und Abwasser durch verschiedene physikalische Verfahren unter Wertstoffrückgewinnung abgetrennt oder durch chemische Verfahren abgebaut.

Eine häufig benutzte Methode zur Reinigung schwach belasteter Abluft- und Abwasserströme ist die adsorptive Abtrennung der LCKW mittels Aktivkohlen. Infolge ihrer funktionellen (katalytisch aktiven) Gruppen und ihrer inhomogenen Oberfläche weisen die Aktivkohlen jedoch einige Nachteile auf, wie z.B. eine teilweise Irreversibilität bei Adsorption und Desorption mit zunehmender Cyclenzahl sowie infolge ihrer Hydrophilie die Adsorption von Wasser. Das führt bei der thermischen Desorption zu einer hydrolytischen Zersetzung der LCKW bzw. ihrer Stabilisatoren. Die Aktivkohlen sind weiterhin aufwendig zu regenerieren und zum Teil mechanisch nicht ausreichend stabil. Es besteht daher großes Interesse, für die adsorptive Abtrennung von LCKW aus Luft und Wasser neue Adsorbentien, z.B. neuartige Adsorberpolymere [1–4] einzusetzen, die diese Nachteile nicht aufweisen. Die nachvernetzten, inerten Adsorberpolymere könnten in vielen Bereichen die Aktivkohlen teilweise verdrängen, wenn es gelingt, für Adsorberpolymere einfachere Regenerationsverfahren als für Aktivkohlen zu entwickeln.

In der Technik wird die Regenerierung von beladenen Adsorbentien durch Desorption über Temperaturwechsel-, Druckwechsel- oder Verdrängungsverfahren durchgeführt [5–9]. Die Desorptionsprozesse laufen aber bei vielen Adsorbentien oft nur unvollständig ab. Die verbleibende Restbeladung verringert die Adsorptionskapazität in den folgenden Cyclen [10]. Aktivkohlen und temperaturbeständige anorganische Adsorbentien werden dann meistens durch thermische Reaktivierung (Abbrennen) wieder regeneriert. Für organische Adsorbentien kann eine extraktive Desorption mit Lösungsmitteln durchgeführt werden [1, 11, 12]. Neuere Entwicklungen nutzen z.B. Mikrowellen zur thermischen Desorption von Zeolithen [13, 14], Ultraschall zum Regenerieren von Aktivkohlen und Adsorberpolymeren [15] oder die mikrobielle Desorption von Aktivkohlen und Adsorberpolymeren [16].

Die neuartigen mikroporösen Adsorberpolymere zeichnen sich gegenüber den Aktivkohlen durch eine definierte einheitliche Struktur, eine homogene inerte Oberfläche, kugelförmiges Korn und eine hohe mechanische Festigkeit aus. Nachteilig ist ihre kleine Korngröße und die auftretende Quellung. Die Adsorberpolymere zeigen aber reversible Adsorptionsprozesse, geringe Adsorptionswechselwirkungen und eine nur sehr geringe Wasseraufnahme bei der Abluftreinigung. Sie sollten daher einfacher als Aktivkohlen zu desorbieren sein. In der Literatur sind jedoch mit Ausnahme einiger weniger Angaben [1, 11, 12, 15–26] keine systematischen Arbeiten über die Desorption von Adsorberpolymeren zu finden. Wir untersuchten deshalb die Desorption LCKW-beladener Adsorberpolymere im Vergleich zu Aktivkohlen durch Thermoanalyse, durch überhitzten Wasserdampf und Heißgas sowie durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln.

Thermoanalyse

Zur Charakterisierung der thermischen Desorption wurden die mit 1,2-Dichlorethan bzw. 1,1,1-Trichlorethan in der Gasphase beladenen neuartigen Adsorberpolymere WOFATIT EP 63, MACRONET MN 100 und MN 200, DOWEX XUS 43493 und XUS 43546 sowie Aktivkohlen SUPERSORBON K und HYDRAFFIN CG 0.5–1.6 thermoanalytisch untersucht. Dabei wurden ca. 100 mg der beladenen Probe mit einer Heizrate von 10 K/min im Heliumstrom (10 l/h) bis auf 350 °C hochgeheizt. Die aus den erhaltenen TG-, DTG- und DTA-Kurven ermittelten Massenverluste und Endtemperaturen der Desorption sind in der Tab.1 angeführt. Aus dem Vergleich des Massenverlustes mit den von uns ermittelten Adsorptionswerten [27–34] ergibt sich, daß das Erhitzen in inerter Atmosphäre sowohl bei den Adsorberpolymeren als auch bei den Aktivkohlen zur vollständigen Desorption der LCKW führt. Dabei wird unter den angewandten Bedingungen eine vollständige Desorption des 1,2-Dichlorethans bzw. des 1,1,1-Trichlorethans an den Adsorberpolymeren bei 220–240 °C und an den Aktivkohlen bei 300–310 °C erreicht. Die größte Desorptionsgeschwindigkeit (DTG_{max}) ist bei den Adsorberpolymeren bei 110–130 °C und bei den Aktivkohlen bei 130–150 °C zu verzeichnen. Die TG-Kurven der Adsorberpolymere sind steiler als die der Aktivkohlen. Die Enthalpien der Desorption des 1,2-Dichlorethans und des 1,1,1-Trichlorethans sind unter diesen Bedingungen für die Adsorberpolymere und Aktivkohlen ähnlich und liegen im Bereich von 10–25 kJ/mol LCKW.

Tab. 1 Thermische Analyse von mit LCKW beladenen Adsorbentien (20 – 350 °C)

Adsorbentien	1,2-Dichlorethan		1,1,1-Trichlorethan	
	Masseverlust in %	Desorptionsendtemperatur in °C	Masseverlust in %	Desorptionsendtemperatur in °C
WOFATIT EP 63	47,6	230	45,2	240
MACRONET MN 100	32,2	240	31,8	240
MACRONET MN 200	36,1	230	35,7	230
DOWEX XUS 43493	40,6	220	37,5	220
DOWEX XUS 43546	46,4	230	40,8	230
SUPERSORBON K	37,4	300	38,1	300
HYDRAFFIN CG	38,1	310	38,5	310

Tab. 2 Thermische Desorption von mit LCKW beladenen Adsorbentien mit überhitztem Wasserdampf und Heißgas bei 120 °C

Adsorbentien	1,2-Dichlorethan Desorptionsrate in %		1,1,1-Trichlorethan Desorptionsrate in %	
	Wasserdampf	Heißgas	Wasserdampf	Heißgas
WOFATIT EP 63	99,6	99,8	99,1	97,8
MACRONET MN 100	99,8	99,7	99,8	99,8
MACRONET MN 200	99,7	99,6	99,7	99,7
DOWEX XUS 43493	99,0	99,1	99,8	97,3
DOWEX XUS 43546	99,1	99,1	99,7	98,8
SUPERSORBON K	97,4	97,8	92,6	89,8
HYDRAFFIN CG	96,5	96,8	92,3	89,6

Thermische Desorption mit Wasserdampf

Zur Überprüfung der Wasserdampfdesorption wurden die beladenen Adsorbentien in der Adsorptionssäule (Durchmesser 16 mm, Betthöhe 200 mm) im Gegenstrom zur Adsorption mit überhitztem Wasserdampf von 110–160 °C bei Normaldruck (Volumenstrom des Kondensats ca. 300 ml/h) und Aufheizung des Adsorbers auf 110–160 °C (Öl-Mantelheizung) regeneriert. Das desorbierte 1,2-Dichlorethan bzw. 1,1,1-Trichlorethan konnte aus dem erhaltenen Kondensat durch Schwerkraftabscheidung abgetrennt und der im Kondensat gelöste Teil mit Hilfe der Headspace-Gaschromatographie bestimmt werden. Die in Bezug auf die Adsorptionswerte [27–34] ermittelten Desorptionsraten sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die Desorption an den Adsorberpolymeren bei vergleichbarer Temperatur schneller und vollständiger abläuft als an den Aktivkohlen. Die durch Schwerkraft abgetrennten LCKW erreichen bei den Adsorberpolymeren ca. 85 und bei den Aktivkohlen ca. 70% der adsorbierten Menge.

Thermische Desorption mit Heißgas

Zur Überprüfung der Heißgasdesorption wurden die beladenen Adsorbentien in der Adsorptionssäule im Gegenstrom zur Adsorption mit aufgeheiztem Inertgas (Stickstoff bzw. Argon) bei 80–140 °C (Kaltgasstrom ca. 50 l/h) und Aufheizung des Adsorbers auf 80–140 °C (Öl-Mantelheizung) regeneriert. Die desorbier-

ten LCKW wurden durch Kondensation bei ca. $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgetrennt und der nichtkondensierte Teil im Abgas mittels Gaschromatographie bestimmt. Die in Bezug auf die Adsorptionswerte [27–34] ermittelten Desorptionsraten sind in Tab. 2 zusammengestellt. Aus den erhaltenen Ergebnissen geht hervor, daß sich die LCKW von den Adsorberpolymeren schneller und vollständiger desorbieren lassen als von den Aktivkohlen, auf denen unter den angewandten Bedingungen noch Restbeladungen bis zu 10% verbleiben. Dadurch verringert sich deren Adsorptionskapazität für die nachfolgenden Zyklen.

Extraktive Desorption mit Lösungsmittel

Zur Überprüfung der extraktiven Desorbierbarkeit LCKW-beladener Adsorbentien wurden die Adsorberpolymere und Aktivkohlen in der Adsorptionssäule bei Raumtemperatur im Gegenstrom zur Adsorption mit den organischen Lösungsmitteln Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid, Methanol und Isopropanol bei einem Lösungsmittelstrom von ca. 1 l/h regeneriert. Die desorbierten LCKW wurden gaschromatographisch mit Hilfe der Headspace-Technik bestimmt.

Die erhaltenen Ergebnisse weisen aus, daß unter den angewandten Bedingungen mit den Lösungsmitteln Aceton, Acetonitril und Dimethylformamid ab 5 Bettvolumina Lösungsmittel eine vollständige Desorption von 1,2-Dichlorethan bzw. 1,1,1-Trichlorethan und mit Methanol bzw. Isopropanol eine 93 bzw. 85%-ige Desorption möglich ist. Mit reinem Aceton treten aber bei einigen Adsorberpolymeren partielle Kornzerstörungen auf. Es ist aber selbst mit wäßrigen Aceton- und Dimethylformamid-Lösungen (25 bis 50 Vol.-% Wasser) möglich, eine hohe Desorptionseffektivität zu erreichen, ohne daß eine Kornschädigung eintritt. Für die Desorption der Aktivkohlen sind wesentlich mehr Bettvolumina Lösungsmittel erforderlich. LCKW und Lösungsmittel können anschließend z.B. destillativ voneinander getrennt werden.

Schlußfolgerungen

Die durchgeführten Desorptionsuntersuchungen haben gezeigt, daß auch die LCKW-beladenen neuartigen Adsorberpolymere durch thermische und Verdrängungsdesorption regenerierbar sind. Die adsorbierten LCKW können z.B. durch Wasserdampf, Heißgas oder organische Lösungsmittel effektiv desorbiert werden. Dabei verläuft die Desorption an den untersuchten Adsorberpolymeren schneller und vollständiger als an den Aktivkohlen.

Literatur

- [1] R. Schaaf, P. Frölich, K. Häupke, G. Schwachula, *Plaste und Kautschuk* **1984**, 31, 26
- [2] K. Pilchowski, R. Hellmig: "Wofatit adsorber resins and adsorber polymers – selective adsorbents", Preprints of the workshop III of Central Institute of Physical Chemistry/Academy of Science of GDR "Adsorption in microporous Adsorbents", vol. 3, p. 80, Berlin 1987
- [3] J. F. Ferraro, *Techn. Mitteilung* **1987**, Heft 6, 80 und *Haus der Technik, Vortragsveröffentlichung* **1988**, 518, 40
- [4] T. Augustin, *Gewässerschutz-Wasser-Abwasser* **1994**, 147, 44/1
- [5] E. Ruhl, *Chem.-Ing.-Tech.* **1971**, 43, 870
- [6] J. Klein, *Staub-Reinhalt. Luft* **1976**, 36, 292
- [7] G. Hörner, H. Sontheimer, *Vom Wasser* **1986**, 66, 177
- [8] G.-G. Börger, *Chem.-Ing.-Tech.* **1992**, 64, 200 und 905
- [9] H. Kajsika, A. Mersmann, *Chem.-Ing.-Tech.* **1995**, 67, 1204
- [10] R. Erpelding, B. Steinweg, H.-J. Zumkeller, R. Germerdonk, H.-J. Bart, *Chem.-Ing.-Tech.* **1995**, 67, 901
- [11] G. Dummer, L. Schmidhammer, *Chem.-Ing.-Tech.* **1984**, 56, 242
- [12] H. Bender, A. Böhm, H. E. Bühler, E. Hahn, *Chem.-Ing.-Tech.* **1987**, 59, 419
- [13] D. Bathen, H. Schmidt-Traub, *Chem.-Ing.-Tech.* **1996**, 68, 434, **1997**, 69, 132 und **1999**, 71, 89
- [14] A. Hamer, H. A. Püschner, *Chem.-Ing.-Tech.* **1997**, 69, 480
- [15] K. Fischwasser, R. Kammel, H.-W. Lieber, J. Müller, J. Reichert, *DE 4312445 A 1* (20.10.1994)
- [16] K. Behrend, *Fortschritt-Berichte VDI* **1996**, Reihe 15, Nr. 164, 1
- [17] K.-H. Radeke, M. Noack, R. Jung, G. Themm, H. Altmann, R. Bünnig, *Chem. Techn.* **1990**, 42, 23
- [18] Ch. Sternel, *Metalloberfläche* **1991**, 45, 297
- [19] R. Bartz, *VDI-Berichte* **1993**, 1034, 421
- [20] U. Eiden, J. Ciprian, *Chem.-Ing.-Tech.* **1993**, 65, 1329
- [21] A. Mersmann, S. Kutzer, H. Kajsika, H. Wintrich, *Chem.-Ing.-Tech.* **1995**, 67, 41
- [22] G. Reschke, W. Mathews, *Chem.-Ing.-Tech.* **1995**, 67, 50
- [23] K. Winkler, K.-H. Radeke, H. Stach, *Chem. Techn.* **1996**, 48, 249
- [24] S. Weiss, H. Wanko, O. Poppe, *Entsorgungspraxis* **1996**, 14, 10, 30
- [25] K. Tolzmann, S. Weiss, *Chem.-Ing.-Tech.* **1998**, 70, 708
- [26] T. Hempel, H. Wanko, S. Weiss, *Entsorgungspraxis* **1998**, 16, 5, 47
- [27] K. Pilchowski, *Gewässerschutz-Wasser-Abwasser* **1991**, 125, 245
- [28] K. Pilchowski, M. Vesela, *Vom Wasser* **1995**, 84, 35
- [29] A. Kowalzik, I. Urban, A. Wahl, K. Pilchowski, *Vom Wasser* **1995**, 85, 363 und **1996**, 86, 189
- [30] A. Kowalzik, A. Wahl, K. Pilchowski, *Acta hydrochim. hydrobiol.* **1996**, 24, 36
- [31] H. Mitschke, K. Pilchowski, *J. prakt. Chem.* **1996**, 338, 506
- [32] B. Born, H. Mäurer, K. Pilchowski, *Chem. Techn.* **1996**, 48, 315 und **1997**, 49, 227
- [33] A. Wahl, A. Kowalzik, K. Pilchowski, *Acta hydrochim. hydrobiol.* **1998**, 26, 36
- [34] A. Kowalzik, K. Pilchowski, *Acta hydrochim. hydrobiol.* **1999**, 27, Heft 2 und 6

Korrespondenzanschrift:

Priv.-Doz. Dr. Kurt Pilchowski
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Institut für Analytik und Umweltchemie
Kurt-Mothes-Straße 2
D-06120 Halle/Saale
Fax: Internat. code (0) 345/5527031
e-Mail: pilchowski@chemie.uni-halle.de