

## BEHANDELING VAN VLUCHTIGE ORGANISCHE CHLOORVERBINDINGEN IN AFGASSEN

*In deze bijdrage wordt een overzicht gegeven van de mogelijk recuperatieve en destructieve nageschakelde technieken voor de behandeling van luchtstromen beladen met vluchtige organische chloorverbindingen. Het betreft hier een olijsting van zowel mature technieken (vb. thermische oxidatie, adsorptie/desorptie, biologische zuivering) als nieuwe technieken die tot op heden voornamelijk via proefopstellingen zijn uitgetest (AOP, fotolyse).*

### ► Vluchtige organische chloorverbindingen

Vluchtige organische chloorverbindingen (VOCl) worden nog steeds veel gebruikt in de industrie. Hun hoge dampspanning en onbrandbaarheid maken hen tot uitstekende solventen, reinigers en ontvetters, terwijl ze ook bij chemische productieprocessen veelvuldig worden ingezet. Veel van deze stoffen zijn evenwel zeer schadelijk voor de mens en het milieu, zodat hun emissie sterk is gelimiteerd. Zo bedraagt de algemene emissiegrenswaarde voor vinylchloride slechts 5 mg/Nm<sup>3</sup> vanaf een massastroom van 25 g/h terwijl voor vele andere VOCl (vb. chloormethaan, trichloormethaan,...) de emissiegrenswaarde slechts 20 mg/Nm<sup>3</sup> bedraagt vanaf een massastroom van 100 g/h.

Indien de emissie niet aan de bron kan worden aangepakt zijn nageschakelde technieken vereist. Veelal is een nageschakelde techniek voor de behandeling van gechloreerde VOS duurder dan voor niet-gechloreerde VOS en dit ondermeer omdat de corrosieproblematiek het gebruik van duurdere constructiematerialen vereist of reststromen worden gevormd die een bijkomende nabehandelingstechniek vereisen (vb. HCl bij verbranding).

In wat volgt wordt een beknopt overzicht gegeven van de mogelijke nageschakelde technieken. Hierbij wordt een onderscheid gemaakt tussen recuperatieve en destructieve technieken. De recuperatieve technieken maken het mogelijk om de VOCl te herwinnen en dus te hergebruiken. Deze technieken zijn doorgaans beduidend duurder dan de destructieve technieken en dus vanzelfsprekend enkel geschikt voor gechloreerde verbindingen met een hoge economische waarde of voor luchtstromen met zeer hoge concentraties aan VOCl.

### ► Recuperatieve technieken

Bij **condensatie** wordt de luchtstroom gekoeld tot beneden de dauwpunttemperatuur van de VOCl, zodat de verbinding uitcondenseert. Aangezien de meeste VOCl zeer vluchtig zijn is hier diepkoeling of cryocondensatie vereist. Cryocondensatie is een zeer dure techniek die enkel geschikt is voor geringe luchtdebieten en hoge concentraties aan waardevolle VOCl. In de praktijk worden na de condensatie-unit nog aanzienlijke restemissies aan VOCl vastgesteld, zodat nog een nageschakelde techniek is vereist om aan de emissiegrenswaarden te voldoen.

**Adsorptie/desorptie:** VOCl kunnen ook gerecupereerd worden door deze eerst te adsorberen op een adsorbens (vb. actieve kool, zeolieten) en het adsorbens vervolgens te desorberen via stoom, hete lucht, inert gas of vacuüm. Hierbij worden de VOCl dan opgeconcentreerd in een

luchtstroom of in een condensaat. De emissiegrenswaarden kunnen via deze technologie doorgaans wel vlot worden gehaald.

**Membraanfiltratie** is een opconcentratiestap die is gebaseerd op het feit dat de VOCl (10 tot 100 keer) gemakkelijker doorheen een selectieve membraan migreren dan lucht. Het VOCl-houdend permeaat kan na condensatie gerecupereerd worden. Dezelfde beperkingen als hogervermelde recuperatieve technieken dienen vermeld, nl. een zeer hoge kostprijs die er voor zorgt dat deze techniek enkel in zeer uitzonderlijke situaties kan worden ingezet.

## ► Destructieve technieken

Bij **thermische oxidatie** worden de VOCl door verbranding geoxideerd. Hierbij dient rekening gehouden met de hoge stabiliteit en moeilijke verbranding van VOCl, zodat hogere temperaturen (1000 à 1100 °C) en langere verblijftijden (tot 2 s) in de verbrandingskamer zijn vereist ten opzichte van niet-gechloreerde VOS. De lage calorische waarde van VOCl zorgt er ook voor dat veelal pas bij hogere VOCl-concentraties autotherm (= met geen of minimale hoeveelheid steunbrandstof) kan worden gewerkt. We vermelden hier tevens de vorming van zeer corrosieve verbrandingsproducten (HCl en Cl<sub>2</sub>), zodat de temperatuur in de verbrander boven het zure dauwpunt dient te worden gehouden (> 200°C). Met betrekking tot de rookgasreiniging is de vorming van HCl te verkiezen boven Cl<sub>2</sub> aangezien deze verbinding gemakkelijker uit te wassen is. Het verhogen van het relatief aandeel HCl/Cl<sub>2</sub> als eindproduct vereist het verhogen van de verbrandingstemperatuur en het vochtgehalte evenals het minimaliseren van de overmaat aan zuurstof. Veelal is na de quench en water ook een demister onontbeerlijk om de emissie van zure aerosolen te vermijden. Noteer dat de aanwezigheid van VOCl ook sterk de mogelijkheid vermindert om via warmtewisselaars een deel van de warmte in de rookgasen te recupereren, en dit omwille van de corrosieproblematiek.

Bij **katalytische oxidatie** gebeurt de oxidatie sneller en bij een lagere temperatuur door het gebruik van specifieke katalysatoren. In vergelijking met thermische oxidatie wordt katalytische oxidatie eerder ingezet bij geringere debieten, wanneer er weinig schommelingen in pollutentconcentraties zijn, weinig stof aanwezig is en geen vergiftiging van de katalysatoren valt te verwachten. Met betrekking tot dit laatste punt zijn de laatste jaren specifieke katalysatoren ontwikkeld voor de behandeling van VOCl-houdende afvalgasen. Dezelfde voorzorgsmaatregelen als bij thermische oxidatie dienen genomen te worden om corrosie via zure gasen te vermijden.

Voor de behandeling van laag-geconcentreerde VOCl-houdende afvalgasen via thermische processen kan een rotor-concentrator worden ingezet. Hierbij wordt de lucht door een roterend wiel gestuurd dat gevuld is met een adsorbens (veelal zeolieten). Na adsorptie van de pollutenten draait het rad door naar een zone waar een beperkt debiet aan hete lucht de verbindingen opnieuw desorbeert. Op deze manier kan een opconcentratie van de pollutenten worden bekomen met een factor 10 à 15, zodat het autotherm punt dichterbij kan worden benaderd. De kostprijs voor dergelijke installaties ligt wel zeer hoog.

**Adsorptie** van VOCl op een geschikt adsorbens (vb. actieve kool) en afvoer van het verzadigde adsorbens is enkel aangewezen voor geringe debieten aan VOCl-houdende lucht. Veelal zal de kost voor het verwerken van het verzadigde adsorbens sterk toenemen naarmate deze beladen zijn met gechloreerde verbindingen.

Voornamelijk VOCl-verbindingen met één of twee chlooratomen kunnen microbiologisch afgebroken worden via **biologische oxidatie** en dus omgezet worden in CO<sub>2</sub>, HCl en H<sub>2</sub>O. Het betreft hier ondermeer chloormethaan, dichloormethaan, chloorethaan, chloorbenzeen en dichloorbenzeen. Een aantal andere verbindingen (vb. trichloormethaan, trichlooretheen) kunnen enkel via co-metabolisme microbiologisch worden afgebroken, dwz. bij aanwezigheid van een ander substraat (vb. toluen), wat in de praktijk toch al wat moeilijker te regelen valt.

Voornamelijk biowasfiltratie is geschikt voor de microbiologische verwijdering van VOCl-verbindingen, en dit ook bij hoge concentraties. Bij biowasfiltratie bevindt de biomassa zich op een (veelal inerte) drager en wordt een vloeistoffase gecirculeerd waardoor enerzijds nutriënten kunnen worden aangevoerd en anderzijds metabolieten (vb. HCl) kunnen worden afgevoerd. Succesvolle toepassingen zijn ondermeer gekend voor chloormethaan en dichloormethaan. Voorwaarde is veelal een optimale controle van de pH van het waswater aangezien de activiteit van deze micro-organismen sterk terugloopt bij pH-waarden beneden 5 à 6. In sommige gevallen kan het nuttig zijn om een organisch solvent toe te voegen aan het circulerend waswater om de massatransfer van de VOCl naar de biomassa te optimaliseren.

**Fotolyse.** Ten gevolge van de lage bindingsenergie van de C-Cl binding (in vergelijking met C-C en C-H) worden gechloreerde verbindingen gemakkelijk gefotolyseerd bij instraling met UV-licht, en dan voornamelijk met UV van 185 nm. Hierbij komt het propagatie-effect ten gevolge van de gevormde Cl-radicalen. Ernstige belemmering voor toepassing van deze fotochemische oxidatie voor VOCl is de vorming van toxische afbraakproducten zoals fosgeen (COCl<sub>2</sub>), zodat een nageschakelde behandeling is vereist.

**Advanced oxidation processes** of AOP groeperen een aantal milieutechnologieën waarvan de gemeenschappelijke eigenschap is dat hun actieve werking in de meeste gevallen is terug te brengen tot de productie van hydroxylradicalen. Deze hebben een zeer krachtig oxiderend vermogen. Zo verloopt de reactie van het hydroxylradicaal met trichloorethyleen ongeveer een miljard keer sneller dan met ozon. Veelal wordt onderscheid gemaakt tussen fotochemische (vb. UV/O<sub>3</sub>) en niet-fotochemische AOP-technieken (vb. non-thermal plasma), en dit al naar gelang er gebruik gemaakt wordt van lichtenergie. De meeste van deze technieken zijn nieuw en het rendement voor een specifieke verbinding is veelal moeilijk te voorspellen, zodat pilootproeven essentieel zijn. Op gebied van luchtzuivering is veruit het meeste onderzoek verricht naar het gebruik van AOP voor de verwijdering van VOCl. Hierbij komt veelal naar voor dat VOCl effectief kunnen worden verwijderd met één of meerdere van deze technieken, maar dat dit energie-intensief is en dat er diverse partiële afbraakproducten worden gevormd. In dit kader kan de combinatie van AOP-technieken met een nageschakelde biologische luchtzuiveringstechniek een oplossing bieden (zie ook onze bijdrage aan Milieutechnologie van november 2011).

## ► Besluit

Met uitzondering van adsorptie/desorptie worden in de praktijk veelal destructieve technieken toegepast voor de behandeling van VOCl-houdende afvalgassen. Het betreft hier dan meestal thermische en katalytische oxidatie, adsorptie en biologische zuivering. In al deze gevallen dient speciale aandacht besteed te worden aan corrosiepreventie. In de toekomst kan worden verwacht dat voor de behandeling van afvalgassen die zijn beladen met VOCl ook fotolyse en/of AOP-technieken zullen kunnen ingezet worden, maar dan wel in combinatie met een polishing stap zoals biowasfiltratie.