

Ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Dioxinabscheidung – von den Grundlagen zur technischen Anwendung

S. Kreis, H. Hunsinger, ITC

Einleitung

Hinter der Bezeichnung „Dioxine“ verbergen sich zwei chemische Verbindungsklassen (polychlorierte Dibenzop-dioxine und Dibenzofurane, PCDD/F) mit insgesamt 210 einzelnen chemischen Verbindungen (Kongeneren). Die Toxizität der einzelnen Kongenere variiert sehr stark in Abhängigkeit von der Stellung und der Anzahl der Cl-Atome im Molekül. Dioxine mit weniger als vier Cl-Atomen werden als untoxisch betrachtet. Da Dioxine mit vier bis acht Cl-Atomen (TetraCDD/F-OctaCDD/F) in Umweltproben immer als Gemisch der verschiedenen Kongenere vorliegen, wurde aus Normierungsgründen das System der Toxizitätsäquivalenzfaktoren (I-TEF) eingeführt. Dieses System ordnet jeder einzelnen Verbindung einen Toxizitätsfaktor zu und ermöglicht dadurch, unterschiedlich zusammengesetzte Dioxinproben in ihrer Auswirkung auf die Umwelt zu vergleichen. Der analytische Messwert der einzelnen Kongenere wird mit dem Toxizitätsfaktor multipliziert und die Summe dieser Werte ergibt den TEQ-Wert (Toxizitätsäquivalenzwert) einer Probe. Alle

gesetzlichen Regelungen zur Emission von Dioxinen beruhen auf diesem System. Prinzipiell gilt, dass niedriger chlorierte PCDD/F (z. B. TCDD) einen höheren I-TEF-Wert haben als höher chlorierte PCDD/F (z. B. OCDD). Eine Anreicherung der niedrigchlorierten PCDD/F in einer Probe führt zu einer Erhöhung des TEQ-Wertes.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Bildung/Zerstörung von Dioxinen an der Anlage TAMARA stellten wir fest, dass sich die Zusammensetzung der Dioxine beim Durchströmen der Nasswäscher stark änderte [1]. Als Ursache hierfür wurde von uns die reversible Absorption der PCDD/F [2] in dem als Konstruktionswerkstoff eingesetzten Polypropylen (PP) identifiziert (Abb. 1a).

Dieser Prozess hat in Verbrennungsanlagen mit Nasswaschsystemen, in denen PP als Werkstoff eingesetzt wird (z. B. Füllkörper, Tropfenabscheider) eine besondere Bedeutung. Ein Teil der in das Nasswaschsystem eingebrachten Dioxine wird im PP absorbiert und angereichert. Im Nicht-Regelbetrieb (An- und Abfahrzeiten, Störfälle) können im Vergleich zum

Regelbetrieb deutlich höhere PCDD/F-Konzentrationen in das Nasswaschsystem eintreten. Dies bedeutet, dass nach einer längeren Betriebszeit der Nasswäscher die Dioxine so stark im PP angereichert sind, daß schon geringe Änderungen der Temperatur oder der PCDD/F-Konzentration im Abgas zu einer PCDD/F-Desorption führen („Memory-Effekt“).

Da niedrig chlorierte PCDD/F leichter desorbiert werden (höherer Dampfdruck, höhere Diffusionsgeschwindigkeit) und einen höheren Beitrag zum TEQ-Wert liefern, führt diese Desorption dazu, dass der TEQ-Wert im Abgas nach Wäschern höher liegen kann als die Eingangskonzentration. Häufig wird dann der Emissionsgrenzwert überschritten. Daher muss in solchen Anlagen entweder ein zusätzliches Aggregat zur PCDD/F-Abscheidung am Ende der Rauchgasreinigungsstrecke nachgerüstet werden (Polizeifilter) oder die Freisetzung der PCDD/F aus dem Nasswaschsystem verhindert werden. Aus der Literatur [3] sind zu diesem Zweck unter anderem Verfahren bekannt, bei denen dem Waschwasser feine Aktivkohlepartikel oder Tenside zugesetzt

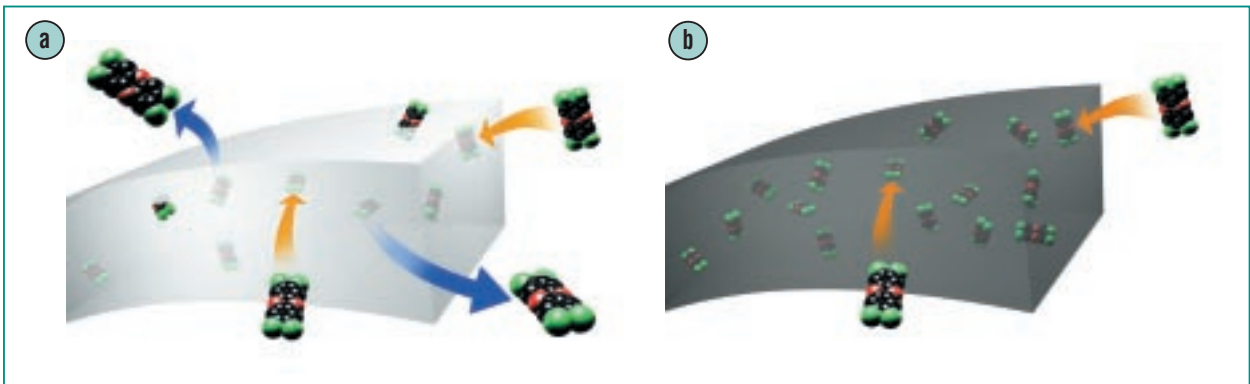


Abb.1: Schematische Darstellung a) des reversiblen Absorptions-/Desorptions-Gleichgewichtes der Dioxine in PP, b) der irreversiblen Dioxinabscheidung in Füllstoff-dotiertem PP (C-PP).

werden, die eine PCDD/F-Abscheidung bewirken wodurch die PCDD/F-Konzentration im Abgas abgesenkt wird. Diese Verfahren benötigen Dosiereinrichtungen, greifen aktiv in den Prozess ein und können die Eigenschaften des Nasswaschsystems nachteilig beeinflussen. In beiden Verfahren können feine, mit Dioxinen angereicherte Partikel (C-Partikel oder Aerosol-Tröpfchen) im Abgasstrom mitgerissen und emittiert werden.

Idee

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde die Idee entwickelt, durch Einbringen eines stark adsorptiv wirkenden Füllstoffes (z. B. Aktivkohle) in das PP die Desorption der Dioxine und damit den Memory-Effekt zu unterdrücken.

Dieses Material würde die Vorteile des PP (selektive PCDD/F-Abscheidung, kein Abrieb) mit den Vorteilen eines Füllstoffes (starke, irreversible PCDD/F-Adsorption)

vereinen. Ein solches Material, dessen mechanische Eigenschaften gegenüber reinem PP durch den Füllstoff nicht wesentlich verändert werden, wäre sowohl als Festbettfilter im Abgassystem als auch zur Konstruktion von Bauteilen im Nasswaschsystem geeignet.

Ein zusätzlicher Vorteil dieses Materials ergibt sich bei der Entsorgung. Aufgrund der Membranfunktion des PP sollte eine selektive Abscheidung organischer Verbindungen auf dem Füllstoff stattfinden. Anorganische Gasbestandteile, vor allem Quecksilber, würden auf dem Füllstoff nicht adsorbiert. Dadurch wäre es möglich, gebrauchtes C-PP-Material durch Rückführung in die Verbrennung zu entsorgen. Während des Verbrennungsvorgangs werden die organischen Schadstoffe, auch die Dioxine, praktisch vollständig zerstört. Es wäre kein Transport und keine Deponierung dioxinhaltiger Rückstände notwendig.

Basisuntersuchungen

Mit diesen Randbedingungen und den bei uns vorhandenen technischen Möglichkeiten wurde zum Zweck einer schnellen Realisierung beschlossen, fein gemahlene (<100 µm) Herdofenkoks (HOK) in das PP einzubringen und mit diesem Material (C-PP) die ersten Versuche durchzuführen. Als Referenz wurde ein Parallelversuch mit purem PP-Granulat durchgeführt.

Über ein bei uns entwickeltes Verfahren [4] wurde Raumluft mit ca. 500 ng/Nm³ Dioxinen (Cl4-Cl8) angereichert und bei 78–80 °C in einer silanisierten Glassäule (Durchmesser: 4,5 cm) jeweils über ein

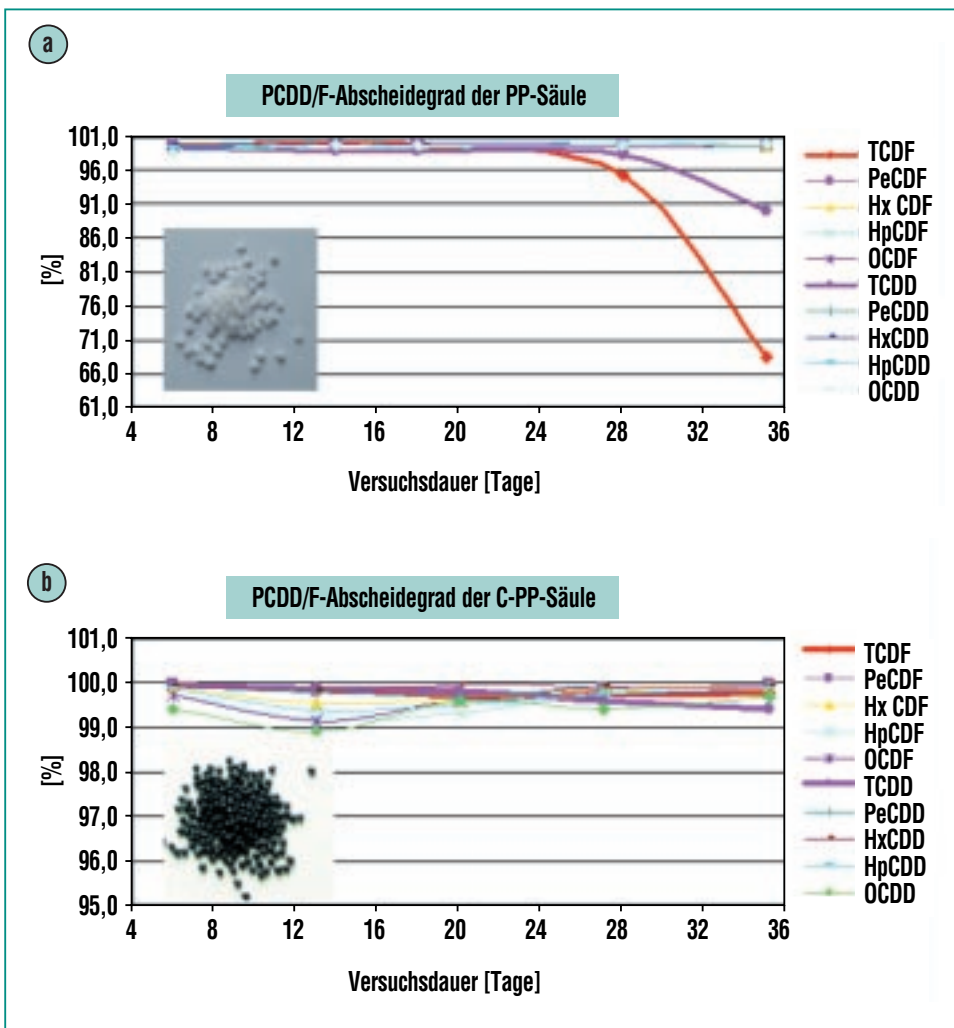


Abb. 2: Abscheidegrade der Dioxine nach Chlorierungsgrad in den beiden parallel durchgeführten Laborexperimenten.

Festbett aus C-PP- bzw. PP-Granulat geleitet. Das Festbett war in einzelne Betten unterteilt. Die PCDD/F-Konzentration am Eingang und Ausgang des PP-Bettes wurde kontinuierlich gemessen. Alle Bestandteile der Apparatur, die mit PCDD/F in Berührung kamen, bestanden aus silanisiertem Glas. Die Adsorberkartuschen der Probenahmen wurden zeitgleich im Abstand einiger Tage ausgewechselt und auf PCDD/F untersucht. Die Versuchszeit betrug jeweils 35 Tage (Abb. 2).

Die Abscheidegrade der beiden Experimente für die einzelnen Chlorierungsstufen ist in Abb. 2b graphisch dargestellt. Deutlich ist zu sehen, dass im Fall des PP der Abscheidegrad für die hochchlorierten PCDD/F über den gesamten Versuchszeitraum praktisch konstant bleiben, während die Abscheidegrade für die tetrachlorierten PCDD/F nach ca. 30 Tagen deutlich abfallen; d. h. die niedrigchlorierten PCDD/F durchdringen aufgrund ihrer reversiblen Abscheidung im PP den Filter schon nach kurzer Zeit.

Im Fall des C-PP bleibt der Abscheidegrad für alle Chlorierungsstufen der PCDD/F über den gesamten Versuchszeitraum praktisch konstant, d. h. es findet eine irreversible Adsorption an der Oberfläche der im PP eingelagerten Kohlepartikel statt.

Dieses Ergebnis wurde in einem nachfolgenden Desorptionsversuch bestätigt. Für diesen Versuch wurden Dioxin-beladene C-PP/PP-Proben aus dem Laborversuch bei 120 °C von erhitzter Raumluft durchströmt. Beide Versuche wurden mit identischen Versuchspa-

rametern durchgeführt. Die freigesetzten PCDD/F wurden unmittelbar danach auf Herdofenkoks adsorbiert. Die PCDD/F-Beladung des Herdofenkokes wurde nach Versuchsende analysiert (Abb. 3).

Es zeigte sich, daß die aus C-PP thermisch desorbierbare PCDD/F-Menge mindestens um den Faktor 50 niedriger liegt als aus PP. Dies bedeutet, daß der überwiegende Teil der PCDD/F im C-PP an den Kohlenstoff adsorbiert ist und thermisch nicht mehr desorbierbar ist.

Auf der Basis dieser Ergebnisse wurde eine Patentanmeldung [5] durchgeführt.

Technische Umsetzung

Noch während der Patentanmeldung (Februar 2001) gab es erste Kontakte mit der schwedischen Firma Götaverken Miljö AB (GMAB) aus Göteborg, die im Juli 2001 zum Abschluss eines Lizenzvertrages führten. Im September 2001 wurde die erste kommerzielle Müll-

verbrennungsanlage in Thisted/Dänemark mit Füllkörpern aus „schwarzem PP“ ausgerüstet. Diese Anlage diente der Gewinnung von Daten zur Abscheideeffizienz im großtechnischen Dauerbetrieb und der Optimierung des Materials (Füllstoff, Füllstoffgehalt, mechanische Eigenschaften). Bereits nach sechs Monaten Betrieb waren die Ergebnisse so positiv, dass GMAB mit dem zwischenzeitlich ADIOX[®] getauften Material im Sommer 2002 auf den Markt kam [6]. Die ersten großtechnischen Anwendungen bestanden im Wesentlichen im Ersatz von PP-Füllkörpern in Wäschern durch ADIOX[®]-Füllkörper zur Unterdrückung des „Memory-Effektes“ und zur zusätzlichen Dioxinabscheidung in Altanlagen zur Unterstützung vorhandener Dioxinabscheider.

Auf der Basis der dabei gewonnenen Erkenntnisse wurden in enger Zusammenarbeit zwischen dem Forschungszentrum Karlsruhe und

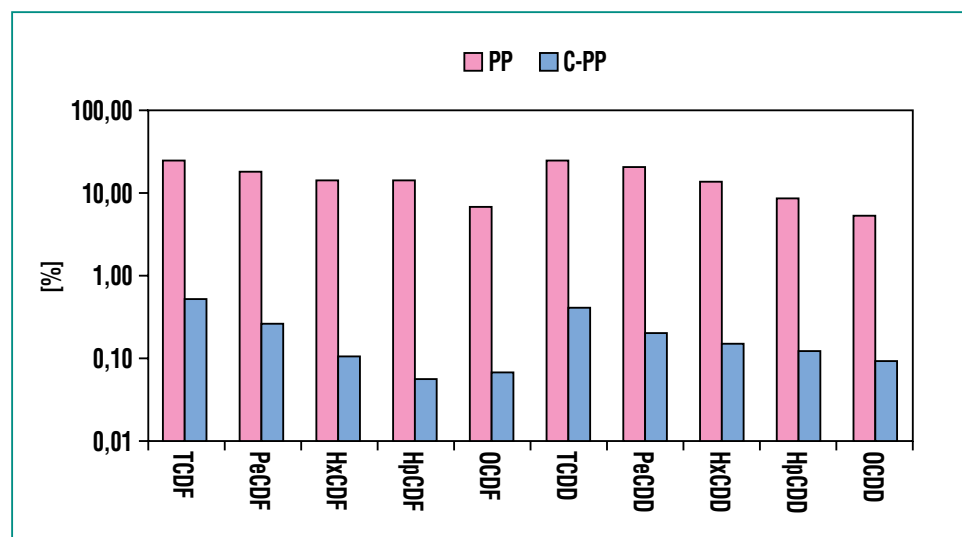


Abb. 3: Vergleich der Desorptionsgrade von Dioxin-beladenem PP/C-PP bei 120 °C aufgeschlüsselt nach Chlorierungsgrad (Desorptionsgrad in % = Desorbierte Menge PCDD/F / Gesamtbeladung PCDD/F*100).

GMAB weitergehende Abgasreinigungskonzepte entwickelt und realisiert:

Dioxinabscheidung in Nasswäschern mit ADIOX®-Füllkörpern

Konzeption:

- Einhaltung aller gesetzlichen Emissionsgrenzwerte mit robusten und kostengünstigen Komponenten.
- Staubabscheidung: Elektrofilter; Schadgase + Dioxine: ADIOX®-Nasswäscher.
- Integration in bestehende Rauchgasreinigungsanlagen nur durch einfache Modifikation der Nasswäscher.

Ende 2004 wurde die nach dieser Konzeption erneuerte Abgasreinigung der Müllverbrennungsanlage (MVA) in Holstebro (Dänemark) in



Abb. 4: Bild der Nasswäscher der MVA Holstebro.

Betrieb genommen (Abb. 4 u. 5). Erstmals werden in dieser Anlage Dioxine ausschließlich durch die Kombination Elektrofilter/Nasswäscher weit unter den gesetzlichen Emissionsgrenzwert abgesenkt. Die Anlage läuft seit Inbetriebnahme problemlos und der Abscheidegrad für die PCDD/F

liegt stabil bei ca. 99 % (Abb. 6). Obwohl die Nasswäscher zur Dioxinabscheidung etwas größer als üblich dimensioniert sind, ist dieses Konzept den Alternativverfahren (Aktivkohledosierung mit Gewebefilter, Katalytische Verfahren) ökonomisch und betriebstechnisch überlegen.

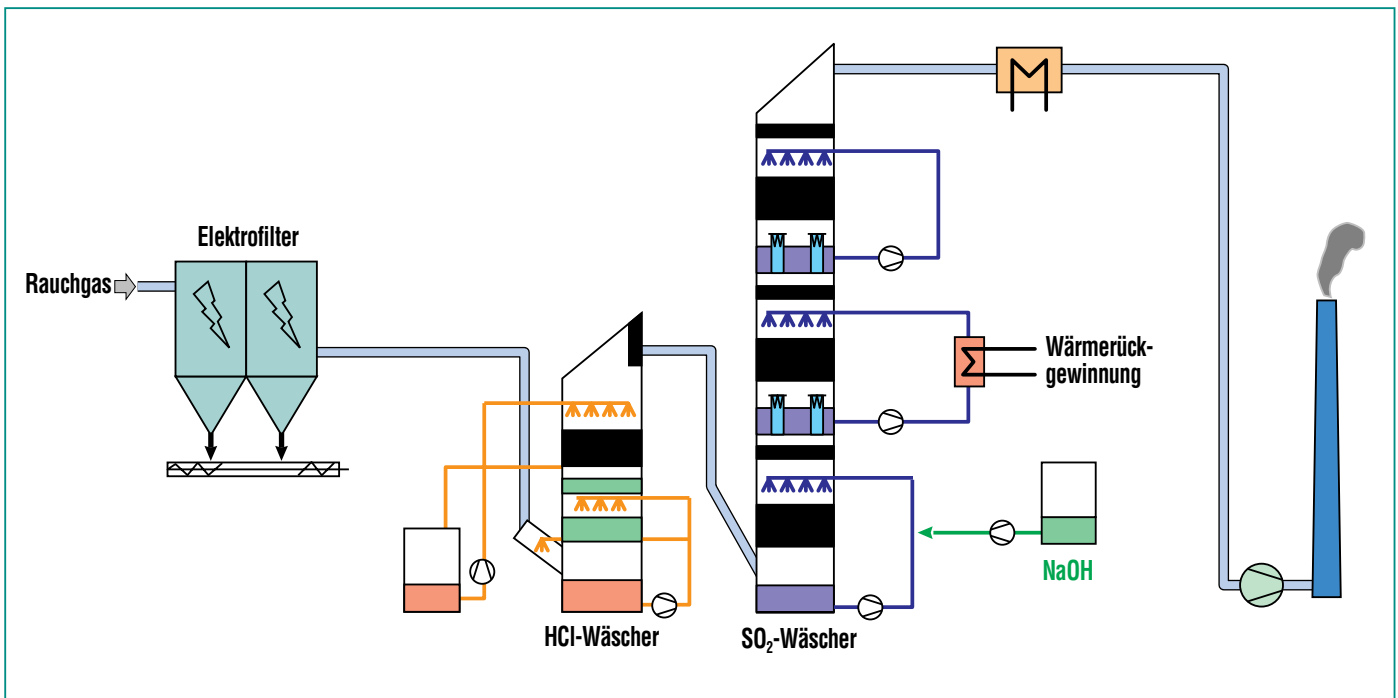


Abb. 5: Schema der Rauchgasreinigung Mølbjergverket in Holstebro/Dänemark.

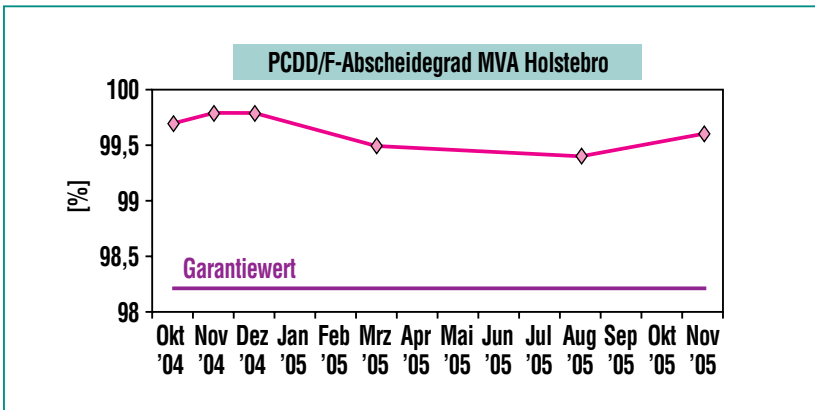


Abb. 6: PCDD/F-Abscheidegrad der ADIOX®-Wäscher in der MVA Holstebro während des ersten Betriebsjahres.

Einsatz als Trockenadsorber

Konzeption:

Einsatz als Polizeifilter nach Gewebefilter/Nasswäscher

Im Jahr 2005 wurde ein mit ADIOX®-Formkörpern gefüllter Adsorbenturm im Bypass einer MVA in Göteborg in Betrieb genommen. Das Abgas (1000 Nm³/h) wurde nach Nasswäschern entnommen und durch einen Wärmetauscher auf 80 °C erhitzt, um Kondensation im Adsorber zu verhindern.

Nach einem Testbetrieb von 12 Monaten lagen genügend Daten zur Auslegung einer technischen Anlage vor. Wie erwartet, können im trockenen Betrieb gleiche Abscheidegrade mit kleineren Bau-Größen als im Nassbetrieb erreicht werden.

In der MVA von Lynköping (Schweden) wurde diese Konzeption als Polizeifilter im Jahr 2006 realisiert (Abb. 7 u. 8). Zunächst erfolgt die Hauptabscheidung der Dioxine durch die Aktivkohle-(AK)-Dosis-



Abb. 7: Teilansicht der Rauchgasreinigung MVA Linköping,

reinigung auf die Gewebefilter (Flugstromverfahren). Der ADIOX®-Filter dient zum Abfangen von Emissionsspitzen im Nicht-Regelbetrieb (An-/Abfahrtsbetrieb, Störfälle).

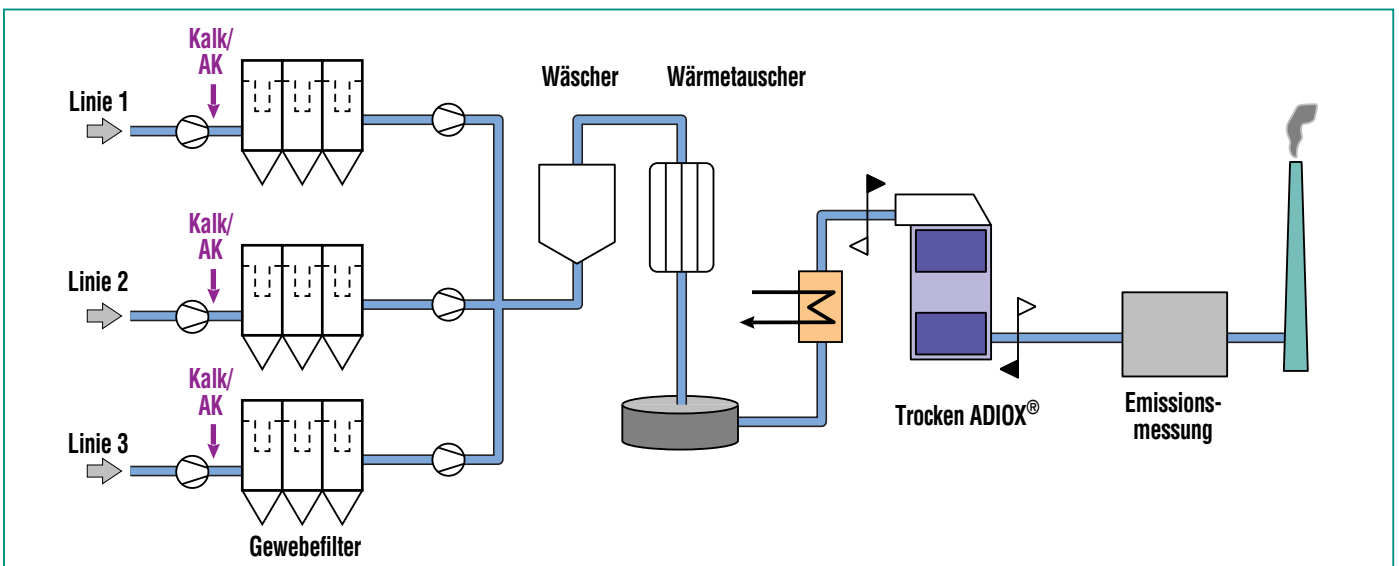


Abb. 8: Schema der Rauchgasreinigung Techniska Verken in Lynköping/Schweden.

Bisher wurden zu diesem Zweck üblicherweise AK-Festbettadsorber (Nachteile: Abrieb, Selbstentzündung, Differenzdruck) oder Katalysatoren (Nachteile: hohe Investitionskosten, hohe Temperaturen) eingesetzt. Erste Messungen in 2007 belegen die volle Funktionsfähigkeit.

Stand der Dinge

- PCT-Anmeldung; Patente erteilt in allen großen potenziellen Märkten (Deutschland, USA, Russland, China, Indien).
- Füllkörper unterschiedlicher Geometrie und Größe aus ADIOX®-Material sind im Einsatz.
- Standzeiten des Materials ≥ 2 Jahre.
- Gewebe aus ADIOX®-Material als Tropfenabscheider sind im Einsatz.
- Installation von ADIOX®-Formkörpern in mehr als 50 technischen Anlagen.
- Installationen in 8 europäischen Ländern (Abb. 9) sowie in USA und Kanada.



Abb. 9: ADIOX®-Installationen in Europa.

- Einsatz nicht nur in Müllverbrennungsanlagen sondern auch in der Chemischen Industrie und der Papierindustrie
- Entsorgung Dioxin-beladener ADIOX®-Füllkörper durch Verbrennung ohne Einfluss auf die Emissionen wurde in einer Müllverbrennungsanlage nachgewiesen.

Literatur

- | | | |
|--|---|---|
| [1] S. Kreis, H. Hunsinger, H. Vogg, <i>Chemosphere</i> 32, 73 (1996) | [3] C. de Vries, <i>VDI-Seminar</i> 435911, 16./17.09.99, München | [5] DE 10164066 (2005) |
| [2] S. Kreis, H. Hunsinger, H. Seifert, <i>Chemosphere</i> 40, 1029 (2000) | [4] DE 4425657 (1999) | [6] S. Andersson, S. Kreis, H. Hunsinger, <i>Organohalogen compounds</i> , 58, 157 (2002) |