



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 5827

# **Das Verhalten von Chlor- aromaten in elektrischen Staubabscheidern von Abfallverbrennungsanlagen**

**L. Birnbaum**

Institut für Technische Chemie

**November 1996**

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**

**Technik und Umwelt**

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5827

**Das Verhalten von Chloraromaten in elektrischen  
Staubabscheidern von Abfallverbrennungsanlagen**

L. Birnbaum

Institut für Technische Chemie

Von der Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik der  
Technischen Universität Cottbus genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1996

**Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**ISSN 0947-8620**



---

## **Zusammenfassung**

### **Das Verhalten von Chloraromaten in elektrischen Staubabscheidern von Abfallverbrennungsanlagen**

Bei der Staubabscheidung in MVA ist das Elektrofilter das am häufigsten eingesetzte Aggregat. Durch verschiedene Forschungsarbeiten entstand jedoch der Verdacht, daß das Elektrofilter bezüglich Dioxinen und Furanen eine wesentliche Quelle darstellt. Der Kenntnisstand dazu war widersprüchlich. Durch grundlegende experimentelle Untersuchungen an einer Bypass-Strecke zu einer großtechnischen MVA und in Laborversuchen wurden die Einflüsse der wesentlichen Prozeßparameter auf die Dioxin- und Furanbildung untersucht.

Für die de-Novo-Synthese von Dioxinen und Furanen zeigte sich eine starke Temperaturabhängigkeit. Die Bildung von Dioxinen ist gegenüber der Bildung von Furanen bevorzugt. Auch bei 175°C wurde noch eine Bildung dieser Substanzen festgestellt. Für die Bildung sind die Feinstäube mit hohen Kupfer- und Chloridkonzentrationen maßgeblich. Eine mechanische Vorabscheidung der Grobstäube ist daher ohne positive Auswirkungen auf die Schadstoffniveaus. Der elektrische Sprühstrom in Elektrofiltern bewirkt eine geringe Zerstörung in der Gasphase und gegenläufig dazu eine Bildung in der abgeschiedenen Partikelphase. Unter identischen Abscheidebedingungen ist das Elektrofilter dem Gewebefilter aufgrund der Kontaktverhältnisse zwischen Gasphase und abgeschiedenem Filterstaub in Bezug auf die Bildung von Dioxinen und Furanen überlegen.

Die Ergebnisse lassen sich in die Praxis der Rauchgasreinigung von MVA übertragen und führen zu einem besseren Verständnis der ablaufenden Bildungsreaktionen von Dioxinen und Furanen.

## **Abstract**

### **The Behavior of Chlorinated Aromatic Compounds in Electrostatic Precipitators of Municipal Solid Waste Incinerators**

The electrostatic precipitator is the aggregate most frequently used in the dust removal of municipal solid waste incinerators (MSWI). However, it had been suspected as a result of various research activities that the electrostatic precipitator is a major source of dioxin and furan formation. The state of knowledge had been controversial in this respect. In basic experimental studies performed on a bypass section of an MSWI as well as in laboratory tests the influences were investigated which are exerted on dioxin and furan formation by the most important process parameters.

It appeared that the de-novo synthesis of dioxins and furans is heavily dependent on the temperature. Compared with furans, dioxins are preferably formed. Even at 175°C formation of these substances was still observed. The fine dusts with high copper and chloride concentrations are decisive for formation. Therefore, mechanical preliminary dust removal of coarse particles has no positive effects on the level of pollutants. The electric corona discharge current in electrostatic precipitators causes little destruction in the gas phase and, in a countercurrent process, formation in the removed particle phase. Under identical conditions of removal the electrostatic precipitator is superior to the fabric filter as regards the formation of dioxins and furans which is due to the contact established between the gas phase and the dust phase removed.

The results can be transferred to the practical cleaning of flue gas from MSWI and they allow to better understand the reactions of dioxin and furan formation which are taking place.



## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand aus einer Kooperation zwischen dem Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH), dem Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe und den Mannheimer Versorgungs- und Verkehrsbetrieben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Vogg für die interessante Aufgabenstellung und die Möglichkeit, die Thematik selbständig unter optimalen Bedingungen zu bearbeiten. Herrn Prof. Riebel danke ich für seine stets wohlwollende Unterstützung und die Übernahme des Koreferates nach dem überraschenden Tod von Herrn Prof. Löffler.

Das Gelingen einer größeren Forschungsarbeit ist niemals nur das Verdienst einer einzelnen Person. Auch bei der vorliegenden Arbeit gibt es eine ganze Reihe von Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern, ohne die dieses Projekt niemals gelungen wäre. Ganz besonders möchte ich aber die Zusammenarbeit mit Herrn Zimmermann vom Forschungszentrum Karlsruhe hervorheben, der maßgeblich am Aufbau und Betrieb der Versuchsanlagen beteiligt war und mit großem Engagement zum Erfolg der Arbeit beitrug. Danken möchte ich auch der Arbeitsgruppe um Herrn Dr. Jay vom Forschungszentrum Karlsruhe, ohne deren analytische Arbeit dieses Forschungsvorhaben nicht möglich gewesen wäre. Schließlich bin ich den Betreibern des HKW Mannheim, insbesondere dem Betriebsleiter Herrn Albert verpflichtet, die mich stets unterstützt haben.

Die Forschungsarbeiten wurden durch die Projektträgerschaft Abfallwirtschaft und Altlastensanierung des Bundesministeriums für Bildung, Forschung und Technologie sowie die Mannheimer Versorgungs- und Verkehrsbetriebe finanziell gefördert.

Mein besonderer Dank gilt schließlich meiner Frau Bärbel, die mir bei der Durchführung der Arbeit stets größtes Verständnis entgegenbrachte.

Karlsruhe, 22.09.1996



---

# Inhaltsverzeichnis

## Abkürzungsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Die Abfallproblematik	1
1.2 Zielsetzung der Arbeit	4
<b>2 Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1 Grundlagen zu Dioxinen und Furanen	7
2.1.1 Chemische Struktur	7
2.1.2 Physikalische Eigenschaften	8
2.1.3 Toxizität und Toxizitätsäquivalente	9
2.1.4 Quellen für PCDD und PCDF	12
2.1.5 Bildungsmechanismen	13
2.1.5.1 Ursprüngliche Theorien zur Bildung	13
2.1.5.2 de-Novo Synthese von Chloraromaten	14
2.2 Grundlagen zur Rauchgasreinigung	17
2.3 Ergebnisse anderen Forschungsarbeiten zum Einfluß elektrischer Abscheider auf PCDD und PCDF	19
2.3.1 Arbeiten von Vogg und Mitarbeitern	19
2.3.2 Arbeiten zum Einfluß des elektrischen Stromes in Elektrofiltern	23
2.3.3 Weitere Messungen an Großanlagen	26
2.3.4 Zusammenfassung der Forschungsergebnisse	28
<b>3 Versuchsanlagen und Methoden</b>	<b>29</b>
3.1 Beschreibung des HKW Mannheim	29
3.2 Beschreibung der Versuchsanlage TADERA	30
3.3 Beschreibung der Versuchsanlage TAMARA	35
3.4 Beschreibung des Labor-Rohrelektrofilters	36
3.5 Beschreibung der Probenahmesysteme	38
3.6 Beschreibung der verwendeten Analytik	41
3.6.1 Probenvorbereitung und anorganische Analysen	41
3.6.2 PCDD und PCDF Analytik	42
3.6.2.1 Feststoffproben	42
3.6.2.2 Adsorberproben	42
3.6.2.3 Materialien und Geräte	42

<b>4 Experimentelle Untersuchungen</b>	<b>44</b>
4.1 Charakterisierung von Filterstäuben	44
4.1.1 Allgemeines	44
4.1.2 Morphologie und Partikelgrößenverteilungen	45
4.1.3 Chemische Zusammensetzung	47
4.1.4 BET Oberfläche und Porenradienverteilungen	51
4.2 Einfluß einer mechanischen Vorabscheidung	57
4.2.1 Allgemeines	57
4.2.2 Vorabscheidung vor einem Elektrofilter	57
4.2.2.1 Auswirkungen auf die Konzentrationen in den Filterstäuben	59
4.2.2.2 Auswirkungen auf die Frachten an Chloraromaten	62
4.2.2.3 Auswirkungen auf die Verteilung zw. Gas- und Partikelphase	64
4.2.3 Vorabscheidung vor einem Gewebefilter	68
4.2.4 Zusammenfassung der Auswirkungen einer Vorabscheidung	69
4.3 Temperatureinfluß	70
4.3.1 Auswirkungen auf die Konzentrationsniveaus	70
4.3.2 Veränderungen im Chlorierungsgrad	75
4.3.3 Zusammenfassung des Einflusses der Temperatur im Abscheider	79
4.4 Einfluß des elektrischen Stromes	79
4.4.1 Einfluß des elektrischen Stromes in der Gasphase	80
4.4.1.1 Bestimmung des Energieeintrages in Elektrofilter	80
4.4.1.2 Möglichkeiten zur Steigerung des Energieeintrages	85
4.4.1.3 Experimentelle Bestimmung des Stromeinflusses in der Gasphase	87
4.4.2 Einfluß des elektrischen Stromes in der abgeschiedenen Partikelphase	89
4.4.3 TADERA Experimente zum Einfluß des elektrischen Stromes	92
4.4.4 Zusammenfassung des Einflusses des elektrischen Stromes	95
4.5 Vergleich Elektrofilter zu Gewebefilter	96
4.5.1 Allgemeines	96
4.5.2 Versuchsaufbau und Versuchsprogramm	96
4.5.3 Ergebnisse der Vergleichsversuche	99
4.5.3.1 Anorganische Inhaltsstoffe	99
4.5.3.2 Organische Inhaltsstoffe	100
4.5.3.3 Mögliche Ursachen für Unterschiede zwischen Elektro- und Gewebefilter	108

---

4.5.4 Zusammenfassung der Vergleichsversuche - Folgerungen für die Praxis	109
4.6 Erkenntnisse zu den Mechanismen	110
4.6.1 Versuchsaufbau und Vorgehensweise	110
4.6.2 Ergebnisse	113
<b>5 Zusammenfassung</b>	<b>118</b>
<b>6 Anhang</b>	<b>122</b>
6.1 Anhang A: Der Agathe Code	122
6.2 Anhang B: Ozondosimetrie	124
6.3 Anhang C: Berechnung des Feldstärkeverlaufes in Elektrofiltern	125
6.4 Anhang D: Diskussion verschiedener Anlagenkonzeptionen	128
<b>7 Literaturverzeichnis</b>	<b>137</b>

## Abkürzungen

AK	Aktivkohle
BET	Spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmet und Teller
Cl <sub>x</sub> DD	x-fach chlorierte Dibenzo-p-Dioxine
Cl <sub>x</sub> DF	x-fach chlorierte Dibenzofurane
EF	Elektrofilter
EPA	Environmental Protection Agency (Umweltbehörde der USA)
ESV	Elektronenstrahlverfahren
FB	Festbettadsorber
FS	Flugstromadsorber
FZK	Forschungszentrum Karlsruhe
GF	Gewebefilter
HOK	Herdofenkoks
HKW	Heizkraftwerk
ITC	Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe
LBS	Laser-Beugungs-Spektroskopie
LPS	Im Forschungszentrum Karlsruhe entwickeltes, automatisches, isokinetisch arbeitendes Langzeitprobenahmesystem
MRE	Mobiles Rohrelektrofilter
MVA	Müllverbrennungsanlage, bestehend aus ein oder mehreren Linien
MVM	Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik der Universität Karlsruhe (TH)
MVV	Mannheimer Versorgungs- und Verkehrsbetriebe
Nm <sup>3</sup>	Normkubikmeter (bei 101325 Pa, 273 K)
OxKat	Oxidationskatalysator
PAH	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle



PCBz	Polychlorierte Benzole
PCDD	Polychlorierte Dibenzo-p-Dioxine
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
PCP	Polychlorierte Phenole
SCR	Selective catalytic reduction (Verfahren zur NO <sub>x</sub> Reduktion)
SNCR	Selective non catalytic reduction (Verfahren zur NO <sub>x</sub> Reduktion)
TADERA	Testanlage zum Dioxinverhalten in Elektrofiltern der Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen
TAMARA	Testanlage zur Müllverbrennung, Abgasreinigung, Rückstandsverwertung, Abwasserbehandlung
TRFA	Totalreflektierende Röntgen Fluoreszenz Analyse
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
W	Wäscher

## Symbole

$A_D$	Oberflächenbedarf pro Molekül [ $m^2$ ]
$b_{ION}$	Beweglichkeit der Ionen [ $m^2/Vs$ ]
$c$	Konzentration
$c_{i,Gas}$	Konzentration der Komponente i in der Gasphase [ $ng/Nm^3$ ]
$c_{i,Gas,AUS}$	Konzentration der Komponente i im Reingas [ $ng/Nm^3$ ]
$c_{i,Gas,EIN}$	Konzentration der Komponente i im Rohgas [ $ng/Nm^3$ ]
$c_{i,Staub}$	Konzentration der Komponente i im Staub [ $ng/g$ ]
$c_{i,Staub,AUS}$	Konzentration der Komponente i im Reingasstaub [ $ng/g$ ]
$c_{i,Staub,EIN}$	Konzentration der Komponente i im Rohgasstaub [ $ng/g$ ]
$c_{i,Bunker}$	Konzentration der Komponente i im abgeschiedenen Staub [ $ng/g$ ]
$c_{Staub,AUS}$	Staubkonzentration im Reingas [ $g/Nm^3$ ]
$c_{Staub,EIN}$	Staubkonzentration im Rohgas [ $g/Nm^3$ ]
$c$	Halber Abstand zwischen zwei Sprühelektroden [ $m$ ]

## Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

---

D	Dosis [Gy = J/kg]
$\vec{D}$	elektrische Flußdichte oder elektrische Verschiebung [C/m <sup>2</sup> ]
d	charakteristische Länge in Plattenelektrofiltern [m]
E	elektrische Feldstärke [V/m]
E <sub>A</sub>	elektrische Feldstärke an der Abscheideelektrode [V/m]
E <sub>0</sub>	elektrische Feldstärke bei Einsetzen der Korona [V/m]
h	Plancksches Wirkungsquantum [6.626 * 10 <sup>-34</sup> J s]
I	elektrische Stromstärke [A]
j	Stromdichte [A/m <sup>2</sup> ]
j <sub>NE</sub>	Stromdichte an der Niederschlagsselektrode [A/m <sup>2</sup> ]
k <sub>B</sub>	Boltzmannkonstante [1.381 * 10 <sup>-23</sup> J K <sup>-1</sup> ]
m	Masse [kg]
$\tilde{M}_k$	Molmasse der Komponente k [kg/mol]
N <sub>A</sub>	Avogadrokonstante [6.022 * 10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup> ]
$\bar{n}_{Cl}$	mittlerer Chlorierungsgrad [-]
P	Druck [Pa]
P <sub>0</sub>	Standarddruck [Pa]
p <sub>i</sub>	Partialdruck der Komponente i [Pa]
R	Allgemeine Gaskonstante [8.314 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
r <sub>SE</sub>	Radius der Sprühelektrode [m]
r <sub>NE</sub>	Radius der Niederschlagsselektrode [m]
U	Spannung [V]
U <sub>A</sub>	Spannung an der Abscheideelektrode [V]
U <sub>D</sub>	Spannung beim Eintreten des Überschlags [V]
U <sub>0</sub>	Koronaeinsetzspannung [V]
V	Volumen [m <sup>3</sup> ]
s	Abstand zwischen Sprühelektrode und Niederschlagsselektrode [m]

T	Temperatur [K]
T <sub>0</sub>	Standardtemperatur [K]
W	Energie [J]
ΔH <sub>ads</sub>	Adsorptionsenthalpie [J/mol]
ΔH <sub>B</sub>	Bindungsenthalpie [J/mol]
ΔH <sub>v</sub>	Verdampfungsenthalpie [J/mol]
δ	relative Gasdichte [-]
ε	Permittivität [As/Vm]
Φ	elektrisches Potential [V]
ρ	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]
ρ <sub>RL</sub>	Raumladungsdichte [C/m <sup>3</sup> ]
ρ <sub>ION</sub>	Raumladungsdichte durch Gasionen [C/m <sup>3</sup> ]
ρ <sub>PART</sub>	Raumladungsdichte durch geladene Partikel [C/m <sup>3</sup> ]
θ	Bedeckungsgrad [-]

# 1 Einleitung

## 1.1 Die Abfallproblematik

Im Jahr 1990 wurden an die öffentlichen Abfallentsorgungsanlagen der Bundesrepublik Deutschland 144 Mio. Tonnen Abfälle angeliefert. Der größte Teil davon bestand aus Bauschutt und Bodenaushub. Hausmüll und, soweit gesondert angeliefert, hausmüllähnlicher Gewerbeabfälle und Sperrmüll hatten mit zusammen ca. 52 Mio. Tonnen einen Anteil von 36%. Schlämme aus der Abwasserreinigung kommunaler Kläranlagen und Rückstände aus der Kanalisation trugen ca. 3 Mio. Tonnen bzw. 2% des Gesamtaufkommens bei [SBA 1994, UBA 1994]. Diese Siedlungsabfälle führen aufgrund ihrer Menge, der heterogenen Zusammensetzung und der enthaltenen Schadstoffe zum Teil zu erheblichen Problemen bei der Entsorgung.

Tabelle 1-1 zeigt für ausgewählte Abfallfraktionen die 1990 angefallenen Mengen im Gebiet der Alten Bundesländer einschließlich Berlin West und in den Neuen Bundesländern sowie die Zahl der Einwohner.

*Tabelle 1-1: Aufkommen ausgewählter Abfallfraktionen auf dem Gebiet der Alten Bundesländer einschließlich Berlin West und im Gebiet der Neuen Bundesländer im Jahr 1990, sowie die Zahl der Einwohner [SBA 1994].*

	<b>Alte Bundesländer</b>	<b>Neue Bundesländer</b>	<b>Gesamte Bundesrepublik</b>
Einwohner [Tsd.]	63254	16111	79365
Hausmüll <sup>(1)</sup> [1000 t]	20739	13061	33800
Gewerbeabfälle <sup>(2)</sup> [1000 t]	10842	4397	15239
Sperrmüll <sup>(3)</sup> [1000 t]	2039	1388	3427
Klärschlämme <sup>(4)</sup> [1000 t]	2793	144	2937
<b>Summe [1000 t]</b>	<b>36413</b>	<b>18990</b>	<b>55403</b>

- (1) Hausmüll, hausmüllähnliche Gewerbeabfälle, Sperrmüll soweit nicht gesondert angeliefert
- (2) Hausmüllähnliche Gewerbeabfälle nur soweit gesondert angeliefert
- (3) Sperrmüll nur soweit gesondert angeliefert
- (4) incl. Rückständen aus der Kanalisation

Aus Tabelle 1-1 ergibt sich für die Neuen Bundesländer ein etwas höheres Abfallaufkommen pro Einwohner als für die Alten Bundesländer. Ebenfalls bemerkenswert sind die spezifisch deutlich höheren Mengen an Sperrmüll sowie die geringe Menge an Klärschlamm. Diese Stoffströme dürften sich jedoch mittlerweile dem Niveau der Alten Bundesländer annähern.

Von den in Tabelle 1-1 aufgeführten Abfallfraktionen, wurden 81 % deponiert und 15 % in insgesamt 49 Müllverbrennungsanlagen (MVA) verbrannt. Der Anteil von Kompostierungs- und sonstigen Entsorgungsanlagen war mit 4 % gering. Eine detaillierte Aufstellung der Entsorgungswege zeigt Tabelle 1-2.

*Tabelle 1-2: Entsorgungswege für ausgewählte Abfallfraktionen im Jahr 1990 [SBA 1994].*

	<b>Deponie</b>	<b>MVA</b>	<b>Kompost.</b>	<b>Sonstige</b>
Hausmüll [1000 t]	26630	5795	354	1023
Gewerbeabfälle [1000 t]	13136	1787	63	252
Sperrmüll [1000 t]	2953	348	7	120
Klärschlämme [1000 t]	2688	179	71	0
<b>Summe [1000 t]</b>	<b>45407</b>	<b>8109</b>	<b>495</b>	<b>1395</b>

Dabei bestehen erhebliche Unterschiede zwischen einzelnen Bundesländern. So waren 1994 in Bayern 17 MVA mit einer Jahreskapazität von insgesamt 2.42 Mio. Tonnen in Betrieb. In Baden-Württemberg waren dagegen vier Anlagen mit einer Kapazität von lediglich 0.71 Mio. Tonnen installiert. Dementsprechend betrug der Anteil der an eine MVA angeschlossenen Einwohner in Bayern 48% und in Baden-Württemberg nur 15%. In den Ländern der ehemaligen DDR wird fast der gesamte anfallende Müll auf Deponien entsorgt. Die einzige MVA in Berlin Ost wurde 1992 stillgelegt.

Ende 1996 wird das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz [KWAG 1994] in vollem Umfang in Kraft treten. Der Gesetzgeber versucht mit diesem Gesetz zur Schonung der natürlichen Ressourcen die Bildung von „Kreislaufwirtschaftssystemen“ zu fördern. Durch Vermeidung und stoffliche oder energetische Verwertung soll das Aufkommen an „Restmüll“ minimiert werden.

Die Möglichkeit zu einer Vermeidung von Müll wird aufgrund von Feldversuchen allerdings auf bestenfalls 10% geschätzt [Bilitewski 1993]. Die momentane Entwicklung deutet eher auf weitere Steigerungen der Reststoffmengen hin.

Allerdings entsteht zur Zeit ein weltweiter Markt für verschiedene Wertstofffraktionen im Abfall, wie z.B. Glas und Papier. Diese Entwicklung führt zu ökonomischen Anreizen für eine Verwertung. Daraus folgt letztlich eine Verringerung der Restmüllmengen. Schätzungen gehen davon aus, daß sich durch die Umsetzung des Gesetzes eine Reduzierung des Restmüllaufkommens um maximal 60% erreichen läßt. Andere Untersuchungen und Abfallpläne gehen von einer Verringerung des Restmüllaufkommens zwischen 20% und 50% aus [Thomé 1994a, ZAR 1992, Fleischer 1994, Bilitewski 1994, Anonymous 1994]. Insgesamt erscheint das Ziel einer Abnahme des Restmülls auf ca. 50% der Werte von 1985 realistisch [Behnke 1995]. Diese Quoten werden entscheidend durch das Verhalten der Verbraucher beeinflusst [Bilitewski 1994]; die Problematik der Fehlsortierungen durch den Verbraucher wird z.B. bei der Sammlung von Altglas und Altpapier offenkundig [Thomé 1994b]. Ein weiteres Beispiel ist die Tatsache, daß trotz intensiver Aufklärung Batterien noch in erheblichem Maße mit dem normalen Hausmüll entsorgt werden [Anonymous 1995].

Für den verbleibenden Restmüll soll durch den Erlass geeigneter Verordnungen und Verwaltungsvorschriften zum Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz eine umweltverträgliche Entsorgung gesichert werden. Besonders wichtig ist für Siedlungsabfälle in diesem Zusammenhang jedoch die Technische Anleitung Siedlungsabfall [TASI 1994], die noch auf der Basis des Abfallgesetzes [AbfG 1986] erlassen wurde.

Die Grundlage der TA Siedlungsabfall ist die Erkenntnis, daß Deponien von unbehandeltem Müll in der Zukunft potentielle Altlasten darstellen. Die Ursache ist, daß sämtliche Dichtungssysteme von Deponien nur eine begrenzte Lebensdauer besitzen. Die Bildung solcher Altlasten kann daher nur vermieden werden, wenn sichergestellt ist, daß der Deponiekörper selbst so inert ist, daß von ihm weder über die Bildung von Deponiegasen, noch über Schadstoffelution in das Sickerwasser eine Gefährdung für die Umwelt ausgeht. Zu diesem Zweck werden im Anhang B der TA Siedlungsabfall für abzulagernde Reststoffe Grenzwerte vorgegeben, die ab dem Jahr 2005 eingehalten werden müssen.

Nach dem momentanen Stand der Technik können diese Grenzwerte nur dann unterschritten werden, wenn der Restmüll vor seiner Deponierung thermisch behandelt wird. Der Zwang, eine Ablagerung von unbehandeltem Abfall zu vermeiden, ergibt sich auch aufgrund des immer knapper werdenden Deponieraumes. So ist beispielsweise in Baden-Württemberg in 23 von 44 Landkreisen die Müllentsorgung nur bis zum Jahr 2001 gesichert [AbfB 1992, SLABW 1993, SLABW 1994]. Deponierückbau und Deponieausbau können diesen Notstand nur mildern aber nicht lösen. Durch ther-

mische Behandlung läßt sich dagegen eine Volumenreduzierung um mindestens 90% erreichen.

Sollte es also gelingen, das momentane Aufkommen an Siedlungsabfällen um 50% zu verringern, so ergibt sich aus den bisherigen Ausführungen, daß trotzdem innerhalb der nächsten neun Jahre bundesweit die Errichtung zusätzlicher Abfallbehandlungsanlagen mit einer Gesamtkapazität von 15 Mio. t/a erforderlich wäre. Zur Zeit befinden sich sechzehn neue Verbrennungsanlagen und eine Reihe von mechanisch-biologischen Anlagen zur Abfallbehandlung im Bau.

Entscheidend für die weitere Entwicklung wird sein, ob die Kosten für thermische Behandlungsanlagen deutlich gesenkt werden können und ob es zu einer von verschiedenen Seiten angestrebten Revision der TA Siedlungsabfall kommt, die die mechanisch-biologischen Verfahren für die Restabfallbehandlung zuläßt. Sicher ist, daß unter ökologischen Gesichtspunkten die mechanisch-biologische Restabfallbehandlung im Vergleich zur thermischen Restabfallbehandlung kritisch zu bewerten ist. Moderne MVA stellen sowohl in Bezug auf organische als auch auf anorganische Schadstoffe Schadstoffsenken dar [Vogg 1988a]. Die thermische Abfallbehandlung führt nämlich zu einer Ausschleusung der mobilisierbaren, anorganischen Schadstoffe in konzentrierter Form an definierten Stellen der Rauchgasreinigung. Die verbleibenden Rückstände (Schlacken) sind inertisiert und man erreicht schließlich durch eine Verbrennung eine sichere Zerstörung organischer Bestandteile und Schadstoffe. Die mechanisch-biologische Restabfallbehandlung weist diese Vorteile der thermischen Abfallbehandlung nicht auf. Mechanisch-biologische Verfahren sind damit im Gegensatz zu modernen MVA keine Schadstoffsenken.

## **1.2 Zielsetzung der Arbeit**

Vor allem für die thermische Abfallbehandlung ist es problematisch, daß die Ausweisung neuer Standorte aufgrund der mangelnden Akzeptanz innerhalb der Bevölkerung sehr schwierig ist. Neben anderen Aspekten kommt dabei der Diskussion um die Emissionen von chlorierten organischen Verbindungen, insbesondere von polychlorierten Dibenzop-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) eine besondere Bedeutung zu. Der Akzeptanzkrise versucht man mit sehr strengen Grenzwerten entgegenzusteuern [17.BImSchV, Schetter 1992], wobei Genehmigungsbehörden und Betreiber unter Berufung auf das Minimierungsgebot des Bundes-Immissionsschutzgesetzes [BImSchG] glauben, diese Grenzwerte immer weiter unterschreiten zu müssen. Diese Ausrichtung an Genehmigungswerten, die niedriger liegen, als die Grenzwerte der

17. BImSchV, bringt ökologisch keinen Nutzen (siehe auch Kapitel 2.1.4) und hat negative Auswirkungen auf die Ökonomie der thermischen Abfallbehandlungsanlagen.

Angesichts des Stellenwertes der Diskussion um PCDD und PCDF erwies es sich jedoch als sehr problematisch, daß ausgerechnet für das mit Abstand am häufigsten eingesetzte Entstaubungsaggregat in der Rauchgasreinigung von MVA, das Elektrofilter, der Verdacht entstand, daß es bezüglich PCDD und PCDF eine oder sogar die entscheidende Quelle darstellt. Dadurch entstand sowohl bei den Betreibern bestehender Anlagen, als auch bei den Erbauern neuer Anlagen eine erhebliche Unsicherheit, wie eine Entstaubung in Abfallverbrennungsanlagen im Hinblick auf PCDD und PCDF optimal zu erfolgen hat. Eine ausführliche Darstellung der Forschungsarbeiten, die zu dieser Diskussion führten, findet sich in Kapitel 2.3.

Diese Arbeiten fanden jedoch im wesentlichen alle an technischen Großanlagen statt. Daher konnte nur unter den wenig beeinflussbaren Ist-Bedingungen der jeweiligen Verbrennungsanlage gemessen werden. Eine systematische Variation verschiedener wichtiger Betriebsparameter ist bei Großanlagen im allgemeinen nicht möglich. Beispielsweise kann die Temperatur am Kesselaustritt nur in sehr engen Grenzen verändert werden. Auch darf durch den Versuchsbetrieb keinerlei Störung des Anlagenbetriebs auftreten, was erhebliche Einschränkungen bei den Versuchsprogrammen erfordert. Zusätzlich können Memoryeffekte zu erheblichen Verfälschungen der Meßergebnisse beitragen und zu Problemen bei der Interpretation führen. Auch Vergleiche von Messungen an verschiedenen Abfallverbrennungsanlagen mit unterschiedlichen Betriebsbedingungen sind nur sehr eingeschränkt durchführbar. Im allgemeinen ergeben sich dabei Probleme aufgrund anlagenspezifischer Besonderheiten, die bei der Interpretation der Meßergebnisse nur schwer zu berücksichtigen sind.

Trotz einer Vielzahl von Forschungsarbeiten waren daher die Einflüsse verschiedener Betriebsparameter auf das Auftreten von PCDD und PCDF bei der Entstaubung in der Rauchgasreinigung von MVA nicht eindeutig geklärt. Erforderlich war es, eine halbtechnische Versuchsanlage zu errichten, in der frei von den Einschränkungen der Großanlage grundlegende Untersuchungen unter definierten Bedingungen möglich sind. Erst auf der Basis der so gewonnenen Erkenntnisse ist es möglich, den Einsatz von elektrischen Abscheidern in der Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen sicher zu beurteilen.

Aus diesem Grund wurde in einer Kooperation zwischen dem Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) der Universität Karlsruhe, dem Institut für Technische Chemie (ITC) des Forschungszentrums Karlsruhe (FZK) und dem Heizkraftwerk Nord der Mannheimer Versorgungs- und Verkehrsbetriebe (MVV) ein For-



schungsprojekt durchgeführt, das zur Klärung der offenen Fragestellungen führen sollte. Im Rahmen des Vorhabens wurde zunächst die Testanlage zum Dioxinverhalten in Elektrofiltern der Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen (TADERA) aufgebaut. TADERA ist eine Bypass-Strecke zum Rauchgaskanal eines Müllkessels des HKW Mannheim.

Im einzelnen sollten durch die Versuche an TADERA die folgenden Ziele erreicht werden:

- Interessierende Verbindungen (besonders PCDD und PCDF aber auch polychlorierte Benzole und Phenole) sollen in elektrischen Abscheidern unter möglichst definierten und realitätsnahen Bedingungen bilanziert werden.
- Die Ergebnisse der Bilanzierungen sollen zu einer Aufklärung des Einflusses wichtiger Betriebsgrößen, z.B. der Temperatur im Abscheider, chemischer und physikalischer Eigenschaften des Staubes, Staubkonzentration und Stromstärke des elektrischen Sprühstromes im Elektrofilter auf die Bildung und/oder Zerstörung und/oder Abscheidung von PCDD und PCDF führen.

Aufbauend auf der experimentell gewonnenen Datenbasis sollte dann versucht werden:

- plausible Modellvorstellungen für die beobachteten Vorgänge in Staubabscheidern zu formulieren und
- Empfehlungen für die Entstaubung in neuen MVA und den Betrieb von Staubabscheidern in bereits bestehenden Anlagen abzuleiten.

Die vorliegende Arbeit ist in vier Hauptteile untergliedert. In Kapitel 2 werden die erforderlichen Grundlagen zur PCDD- und PCDF-Problematik ausgeführt. Zudem erfolgt dort eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse aus anderen Forschungsarbeiten, die mit dem Thema der vorliegenden Arbeit zusammenhängen. In Kapitel 3 erfolgt eine Beschreibung der verschiedenen Versuchsanlagen und der verwendeten Analytik. Die experimentellen Untersuchungen und deren Ergebnisse werden in Kapitel 4 beschrieben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit findet dort auch gleichzeitig die Diskussion der Ergebnisse statt. Die Ergebnisse werden in Kapitel 5 kurz zusammengefaßt.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Grundlagen zu Dioxinen und Furanen

#### 2.1.1 Chemische Struktur

Unter den Trivialnamen „Dioxine“ und „Furane“ faßt man zwei organische Stoffklassen zusammen, von denen einzelne Vertreter bereits in geringsten Mengen ein beträchtliches gesundheitliches Gefährdungspotential besitzen. Es handelt sich dabei um die polychlorierten Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und die polychlorierten Dibenzofurane (PCDF). Abbildung 2-1 zeigt die Grundstruktur der beiden Substanzklassen. PCDD und PCDF sind tricyclische, aromatische Ether. Im Falle der PCDD sind dabei die Benzolringe über zwei Etherbrücken miteinander verknüpft, während die Verknüpfung bei den PCDF durch eine Etherbrücke und eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindung erfolgt. Insgesamt existieren 75 verschiedene PCDD und 135 verschiedene PCDF (vergleiche auch Tabelle 2-1) mit unterschiedlicher Anzahl und Stellung von Chloratomen. Aufgrund der unterschiedlichen Summenformeln handelt es sich dabei nicht um Isomere, statt dessen spricht man von sogenannten „Kongeneren“. PCDD bzw. PCDF mit gleicher Zahl an Chloratomen bezeichnet man als „Homologe“. Häufig kennzeichnet man Homologe, indem man die Zahl der Chloratome in der Abkürzung voranstellt. Beispielsweise werden die tetrachlorierten Dibenzo-p-dioxine demnach kurz als Cl<sub>4</sub>DD geschrieben. Die Bezeichnung der Position der Chloratome an den beiden Ringen erfolgt nach der Numerierung in Abbildung 2-1. Ein bekanntes Beispiel ist das 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin, das sogenannte „Sevesogift“ [VDI 3499, Neumüller 1979, Schwind 1991].

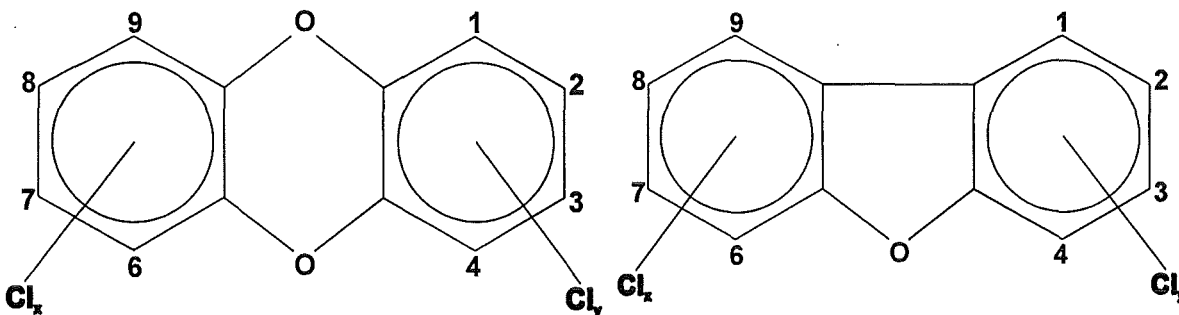


Abbildung 2-1: Chemische Struktur von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und -furanen (PCDF).

Tabelle 2-1: Anzahl der Homologen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und -furanen (PCDF) sowie die an den Positionen 2, 3, 7 und 8 substituierten Verbindungen.

Anzahl der Chloratome (Präfix)	PCDD		PCDF	
	Zahl der Homologen	2,3,7,8-substituierte Kongenere	Zahl der Homologen	2,3,7,8-substituierte Kongenere
1 (Mono-)	2	---	4	---
2 (Di-)	10	---	16	---
3 (Tri-)	14	---	28	---
4 (Tetra-)	22	2,3,7,8	38	2,3,7,8
5 (Penta-)	14	1,2,3,7,8	28	1,2,3,7,8 2,3,4,7,8
6 (Hexa-)	10	1,2,3,4,7,8 1,2,3,6,7,8 1,2,3,7,8,9	16	1,2,3,4,7,8 1,2,3,6,7,8 1,2,3,7,8,9 2,3,4,6,7,8
7 (Hepta-)	2	1,2,3,4,6,7,8,	4	1,2,3,4,6,7,8 1,2,3,4,7,8,9
8 (Octa-)	1	1,2,3,4,5,6,7,8	1	1,2,3,4,5,6,7,8
<b>Zahl aller Kongeneren</b>	<b>75</b>		<b>135</b>	

### 2.1.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

PCDD und PCDF sind lipophile, persistente Substanzen. Sie werden im Erdreich in nicht nennenswertem Maße abgebaut. Freilanduntersuchungen über einen Zeitraum von 10 Jahren ergaben keine meßbare Abnahme an 2,3,7,8-Cl<sub>4</sub>DD [Freeman 1985]. Dagegen werden PCDD und PCDF in Oberflächengewässern durch direkte Photolyse mit einer Halbwertszeit von einigen Wochen abgebaut [Choudhry 1986, Neidhard 1987]. Aus der Atmosphäre werden die partikelgebundenen PCDD und PCDF überwiegend durch nasse und trockene Deposition entfernt [Atkinson 1991].

PCDD und PCDF sind in Gasatmosphäre ohne die Anwesenheit von katalytisch wirksamen Flugstäuben thermisch beständiger als vielfach angenommen wird [Dransfeld

1991], wobei PCDF gegenüber PCDD stabiler sind [Vogg 1994a]. Bei Versuchen mit 1,2,3,4-Cl<sub>4</sub>DD und Cl<sub>8</sub>DD wurde festgestellt, daß selbst bei Temperaturen von 950°C, Verweilzeiten von 1.0 Sekunden und Sauerstoffgehalten zwischen 10-21% keine vollständige Zerstörung der beiden Kongenere erreicht wird [Miller 1989]. In Rauchgasen werden jedoch sowohl PCDD als auch PCDF in heterogenen Reaktionen an den Flugstäuben bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen sicher zerstört.

Die Schmelzpunkte liegen im Bereich zwischen 173.5°C (1,2,3,7-Cl<sub>4</sub>DD) und 331°C (Cl<sub>8</sub>DD) bzw. 153.5°C (2,3,4,6- Cl<sub>4</sub>DF) und 259°C (Cl<sub>8</sub>DF). Die Siedepunkte liegen im Bereich von 400°C. Die Dampfdrücke der verschiedenen Kongenere sind für PCDF höher als für PCDD und stark abhängig vom Chlorierungsgrad sowie der Stellung der Chlorsubstituenten. Beispielsweise wird in der Literatur bei 100°C für 2,3,7,8-Cl<sub>4</sub>DD ein Dampfdruck von  $4.6 \cdot 10^{-3}$  Pa und für 2,3,7,8-Cl<sub>4</sub>DF von  $3.3 \cdot 10^{-2}$  Pa angegeben [Rordorf 1985a, Rordorf 1985b, Rordorf 1987, Rordorf 1989]. In Verbrennungsanlagen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen partikulär gebundenen und in der Gasphase vorliegendem PCDD bzw. PCDF ein, das jedoch nicht nur von der Temperatur, sondern auch stark von den Eigenschaften der Partikelphase beeinflusst wird.

### 2.1.3 Toxizität und Toxizitätsäquivalente

Die Erkenntnisse bezüglich des toxischen Potentials von PCDD und PCDF stammen im wesentlichen aus tierexperimentellen Befunden und epidemiologischen Beobachtungen beim Menschen. So existieren u.a. Untersuchungen an Vietnam-Veteranen der amerikanischen Armee, den Opfern der Unfälle in Ludwigshafen 1953, Seveso 1976 und Binghampton 1981, sowie an Arbeitern der Firma Boehringer. Ebenfalls untersucht wurden die mehr als 3000 Menschen, die durch den Verzehr von Reisöl in Japan 1968 („Yusho Krankheit“) und Taiwan 1979 („Yu-Cheng-Krankheit“) erkrankten, das stark mit PCDF kontaminiert war. [Bisanti 1980, Fingerhut 1991, Manz 1991, Zober 1990]

Die vorliegenden Daten führen zu folgenden grundsätzlichen Erkenntnissen:

- Toxische Wirkungen gehen vornehmlich von den Kongeneren mit mindestens vier Chloratomen aus, die Toxizität nimmt von den tetra- zu den octachlorierten Verbindungen ab.
- Die Toxizität nicht 2,3,7,8-substituierter Kongenere kann vernachlässigt werden.
- 2,3,7,8-substituierte Verbindungen sind biologisch besonders schwer abbaubar.
- Das höchste toxische Potential besitzt das 2,3,7,8- Cl<sub>4</sub>DD.

- Die Wirkungen verschiedener Kongenere überlagern sich rein additiv.

Cl<sub>4</sub>DD zeigt im Tierversuch an Meerschweinchen eine extreme akute Toxizität. Für den Menschen dürfte sie dagegen mindestens um den Faktor 1000 niedriger liegen [Müller 1991]. Bei akuten PCDD und PCDF Vergiftungen wurden eine ganze Reihe von Krankheitssymptomen beobachtet. Dazu gehören Chlorakne, Reizungen der Schleimhaut und der Atemwege, Leber- und Fettstoffwechselstörungen, allgemeine Mattigkeit, Schlaflosigkeit und Gedächtnisschwund.

Schwieriger ist eine Beurteilung der chronischen Schäden durch PCDD und PCDF. Aus allen bewertbaren epidemiologischen Studien ergeben sich keine Anhaltspunkte für ein vermehrtes Auftreten grobstruktureller Abnormitäten (Teratogenität) beim Menschen. Auch konnte bisher keine teratogene Wirkung durch eine Exposition des Vaters abgesichert werden. Der Kenntnisstand bezüglich einer mutagenen Wirkung von Cl<sub>4</sub>DD deutet darauf hin, daß es sich bei Cl<sub>4</sub>DD höchstens um ein schwaches Mutagen handelt [Neubert 1985].

Aus Untersuchungen an Arbeitern, die bei Produktionsprozessen in der chemischen Industrie einer erhöhten Exposition ausgesetzt waren, ergeben sich allerdings Hinweise auf eine cancerogene Wirkung von PCDD und PCDF [Fingerhut 1991, Manz 1991, Zober 1990]. Es konnte eine statistisch auffällige Zunahme an bestimmten Krebsarten beobachtet werden. Dementsprechend stuft die amerikanische Umweltbehörde EPA in der vorläufigen Version des „Dioxin Reassessment“ PCDD und „PCDD-ähnliche“ Verbindungen als wahrscheinlich cancerogene Substanzen ein [EPA 1994]. Darüber hinaus wird in dieser Studie davon ausgegangen, daß bereits durch die momentane Hintergrundbelastung eine Reihe von anderen gesundheitlichen Beeinträchtigungen induziert werden können [EPA 1994].

Zur quantitativen Erfassung der Toxizität gemessener PCDD- und PCDF-Verteilungen in einer Kennzahl wurden aufgrund der toxikologischen Erkenntnisse Toxizitätsäquivalenzmodelle entwickelt. Leitsubstanz ist das 2,3,7,8- Cl<sub>4</sub>DD, das die höchste Toxizität besitzt.

Zur Bestimmung des 2,3,7,8-Cl<sub>4</sub>DD Toxizitätsäquivalentes werden die Massenkonzentrationen aller anderen Kongenere entsprechend ihrer Toxizität mit Gewichtungsfaktoren, im weiteren als TE-Faktoren bezeichnet, multipliziert und anschließend summiert. Von den verschiedenen Modellen hat sich mittlerweile das von einer Arbeitsgruppe der NATO vorgeschlagene Modell durchgesetzt, das z.B. auch der 17.BImSchV zugrunde liegt (vergleiche Tabelle 2-2) [NATO 1988]. Auch für Polychlorierte Biphenyle (PCB) werden zur Zeit TE-Faktoren diskutiert [Ahlborg 1994].

Tabelle 2-2: TE-Faktoren nach NATO-CGMS [NATO 1988].

PCDD Kongener	TE-Faktor	PCDF Kongener	TE-Faktor
2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> DD	1.0	2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> DF	0.1
1,2,3,7,8-Cl <sub>5</sub> DD	0.5	1,2,3,7,8-Cl <sub>5</sub> DF	0.05
1,2,3,4,7,8-Cl <sub>6</sub> DD	0.1	2,3,4,7,8-Cl <sub>5</sub> DF	0.5
1,2,3,6,7,8-Cl <sub>6</sub> DD	0.1	1,2,3,4,7,8-Cl <sub>6</sub> DF	0.1
1,2,3,7,8,9-Cl <sub>6</sub> DD	0.1	1,2,3,6,7,8-Cl <sub>6</sub> DF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-Cl <sub>7</sub> DD	0.01	1,2,3,7,8,9-Cl <sub>6</sub> DF	0.1
Cl <sub>8</sub> DD	0.001	2,3,4,6,7,8-Cl <sub>6</sub> DF	0.1
		1,2,3,4,6,7,8-Cl <sub>7</sub> DF	0.01
		1,2,3,4,7,8,9-Cl <sub>7</sub> DF	0.01
		Cl <sub>8</sub> DF	0.001

Häufig sind nur Summenkonzentrationen, nicht aber die Konzentrationen der einzelnen Kongenere bekannt. In diesem Fall können die Toxizitätsäquivalente aus den Summenwerten der PCDD- und PCDF-Konzentrationen mit den folgenden Näherungsgleichungen bestimmt werden [Vogg 1989]:

$$TE = 0.01 \cdot \sum PCDD + 0.02 \cdot \sum PCDF \quad \text{für } PCDF/PCDD > 1.5 \quad (\text{Gl. 2-1})$$

$$TE = 0.005 \cdot \sum PCDD + 0.02 \cdot \sum PCDF \quad \text{für } PCDF/PCDD < 1.5 \quad (\text{Gl. 2-2})$$

Für den Fall, daß nur die Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsstufen gemessen wurden, schlug Birmingham [Birmingham 1990] ein Modell zur Abschätzung der Toxizitätsäquivalente vor.

Es soll an dieser Stelle betont werden, daß die Angabe von PCDD und PCDF Konzentrationen in Toxizitätsäquivalenten für eine toxikologische Bewertung erforderlich, für grundlegende wissenschaftliche Untersuchungen aber hinderlich ist, da sie zu einer Verschlüsselung der beobachteten Meßwerte führt. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher auf die Berechnung von Toxizitätsäquivalenten verzichtet.

#### 2.1.4 Quellen für PCDD und PCDF

Bei den Quellen, die zu einer Belastung der Umwelt führen, wird zwischen Primär- und Sekundärquellen unterschieden. Primärquellen führen zu einem realen Neueintrag in die Umwelt. Dagegen handelt es sich bei Sekundärquellen um Schadstoffreservoirs, wie beispielsweise Altlasten, die ihre Fracht an die Umwelt abgeben.

Die Primärquellen lassen sich im wesentlichen in zwei durch die verschiedenen Entstehungsprozesse unterscheidbare Gruppen unterteilen. PCDD und PCDF werden in Spuren bei verschiedenen thermischen Prozessen, wie z.B. großtechnischen Feuerungen oder Metallverarbeitung, sowie als Nebenprodukte bei bestimmten Produktionsprozessen der chemischen Industrie gebildet. Ein Vergleich der aus Messungen abgeschätzten Gesamtdeposition in der Bundesrepublik Deutschland von 2-10 kg TE/a, sowie der Summe der bekannten oder abschätzbaren Emissionen von 0.8-1.2 kg TE/a zeigt jedoch, daß entweder entscheidende Emissionsquellen noch gar nicht erkannt sind und/oder die Bedeutung einzelner Emittenten zur Zeit falsch eingeschätzt wird [Wintermeyer 1994].

Aufgrund der zahlreichen Untersuchungen an Abfallverbrennungsanlagen ist deren Beitrag zur Gesamtbelastung mit PCDD und PCDF relativ genau bekannt. Durch die Nachrüstung gemäß 17. BImSchV werden die luftseitigen Emissionen bis 1996 von ca. 400 g TE/a auf ca. 4 g TE/a verringert. Der Beitrag von Abfallverbrennungsanlagen wird dann gegenüber anderen Emissionsquellen vernachlässigbar sein. Schatowitz et al. berechneten z.B. allein aus Holzfeuerungen für die Schweiz Emissionen zwischen 6.9 bis 43.8 g TE/a [Schatowitz 1994]. Mengenmäßig wird der Hauptanteil der Emissionen jedoch bereits jetzt vor allem von metallverarbeitenden Betrieben, z.B. Sinteranlagen, verursacht [Rappe 1992, Bröker 1994]. In einer Untersuchung in Berlin wurde der Anteil von Stahlwerken an den Gesamtemissionen auf 35%, der von Aluminium- und Buntmetallindustrie auf zusammen 22% geschätzt [Jager 1994].

Nach den vorläufigen Ergebnissen der bereits erwähnten Studie der EPA ist die Situation in den USA anders [Johnson 1995]. Danach wird der Hauptanteil der Emissionen thermischer Verfahren (insgesamt 55%) durch 6400 Klinikmüllverbrennungsanlagen verursacht, die meist diskontinuierlich unter relativ ungünstigen Feuerungsbedingungen betrieben werden. Weitere 32% stammen aus den 171 kommunalen Abfallverbrennungsanlagen. Von diesen Anlagen besitzen nur etwa ein Fünftel eine Rauchgasreinigung gemäß dem Stand der Technik. Angesichts der Erkenntnisse aus Europa zur Bedeutung anderer Emissionsquellen (z.B. Sinteranlagen) ist allerdings zu fragen, ob

diese immens hohen Anteile der Müllverbrennung an den Gesamtemissionen nicht revidiert werden müssen.

Bei einer Rauchgasreinigung nach dem Stand der Technik sind bei Abfallverbrennungsanlagen lediglich die relativ großen Mengen an Dioxinen und Furanen in den Filterstäuben problematisch, schätzungsweise einige Kilogramm TE/Jahr. Diese Schadstoffmengen werden zwar sicher abgeschieden und ausgeschleust. Die Möglichkeit des Einsatzes von Endreinigungstechniken ist aber keine ausreichende Begründung, auf die Entwicklung verbesserter Primärtechniken zu verzichten, durch die die Bildung unerwünschter Schadstoffe möglichst weitgehend vermieden wird [Vogg 1991]. Solche Maßnahmen ermöglichen es, den Anfall von hochbelasteten Reststoffen, die selbst ein Problem darstellen, zu vermeiden, und mit relativ geringem Aufwand Verbesserungen des Stands der Technik zu ermöglichen. Vor allem dieser ökonomische Aspekt wurde in der Vergangenheit nicht ausreichend berücksichtigt.

### 2.1.5 Bildungsmechanismen

#### 2.1.5.1 Ursprüngliche Theorien zur Bildung

Nach der Entdeckung von PCDD und PCDF im Rauchgas von Müllverbrennungsanlagen im Jahr 1977 [Olie 1977] wurden zunächst zwei Möglichkeiten für das Auftreten dieser Verbindungen diskutiert:

- PCDD und PCDF sind bereits im Input der Verbrennungsanlage vorhanden und werden im Feuerraum nur teilweise zerstört.
- PCDD und PCDF aus dem Müllinput werden im wesentlichen zerstört, in (radikalischen) Gasphasenreaktionen im Feuerraum werden sie jedoch erneut gebildet.

Aufgrund von Messungen an Großanlagen zeigte sich relativ schnell, daß die erste Möglichkeit zur Erklärung ausscheidet. Um die in der Praxis gemessenen Konzentrationen an PCDD und PCDF in den Rauchgasreinigungsrückständen und den Emissionen zu erreichen, müßten die Konzentrationen in kommunalem Hausmüll über 10000 µg (TE)/t liegen. Solche Konzentrationen liegen weit über den in der Praxis gemessenen Werten. Beispielsweise wurden in den experimentellen Untersuchungen zum bundesweiten Dioxinmeßprogramm PCDD und PCDF Konzentrationen in kommunalem Hausmüll zwischen 11-255 µg (TE)/t gefunden [Johnke 1991]. Zudem ist mittlerweile bekannt, daß PCDD und PCDF zwar eine relativ hohe thermische Stabili-



tät in der Gasphase besitzen, jedoch in heterogenen Reaktionen bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen abgebaut werden (siehe Kapitel 2.1.2).

Für die Gasphase wurden dagegen Mechanismen diskutiert, bei denen im Hochtemperaturbereich des Feuerraumes kleinere organische Radikale (z.B. Methyl-, Ethinyl-, Ethylradikale) organische Kohlenwasserstoffe bilden, die wiederum mit Sauerstoff und Chlorradiikalen zu aromatischen Vorläuferverbindungen wie polychlorierten Phenolen (PCP) oder polychlorierten Benzolen (PCBz) reagieren. Aus diesen werden dann polychlorierte Biphenyle (PCB), PCDD und PCDF durch Dechlorierungs-, Kondensations- und Umlagerungsreaktionen gebildet. Der Einfluß der Flugaschen wurde lediglich in der Rolle eines Transportmediums für die gebildeten, kondensierten Verbindungen gesehen.

Shaub und Tsang implementierten 1983 auf der Basis der damals bekannten Meßergebnisse ein kinetisches Modell, das die Untersuchung verschiedener postulierter Bildungsreaktionen für PCDD ermöglichte [Shaub 1983]. Dabei wurden die numerischen Daten für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten stets zugunsten einer Bildung von PCDD gewählt, d.h. das Modell ergibt die höchsten denkbaren PCDD-Konzentrationen. Die numerischen Simulationen ergaben unter den typischen Bedingungen, die in Verbrennungsanlagen vorzufinden sind, in jedem Fall eine sehr geringe PCDD-Bildung. So wäre bei einer Flammentemperatur von 900°C die PCDD-Bildung in der Gasphase unterhalb der Nachweisgrenze. Die in MVA auftretenden Konzentrationen waren so nicht zu erklären. Als überzeugendste Erklärung dieser Ergebnisse wurde die Möglichkeit erkannt, daß Reaktionen an heterogenen Oberflächen (Flugstäuben) oder eine Kombination solcher Reaktionen mit Gasphasenreaktionen zu der Bildung von PCDD in Verbrennungsanlagen führen. Shaub und Tsang folgerten daraus, daß Reaktionen in Anwesenheit von Flugasche genauer zu untersuchen seien.

#### **2.1.5.2 de-Novo Synthese von Chloraromaten**

In der Folgezeit wurden von verschiedenen Autoren heterogene Reaktionen an Flugstäuben beobachtet. Die Beziehung zu dem Auftreten von PCDD und PCDF in Verbrennungsprozessen wurde aber erst 1986 durch die Untersuchungen von Vogg und Stieglitz hergestellt [Vogg 1986].

Bei diesen Versuchen wurden Filterstaubproben aus einer großtechnischen MVA jeweils 2 Stunden unter normaler Luftatmosphäre auf Temperaturen zwischen 120°C und 600°C erhitzt. Dabei zeigte sich im Temperaturfenster um 300°C ein völlig unerwarteter Anstieg von PCDD und PCDF auf etwa die zehnfachen Konzentrationen gegenüber dem unbehandelten Staub (siehe Tabelle 2-3).

Tabelle 2-3: Konzentrationen [ng/g Filterstaub] an PCDD und PCDF in verschiedenen temperierten Filterstaubproben und im unbehandelten Filterstaub (=Ref.) [Vogg 1986].

Temp. [°C]	Ref.	120	200	300	400	500	600
PCDD partikelgebunden	395	325	310	3915	91	4.4	<0.1
PCDD in der Gasphase	-	-	-	1.6	280	9	<0.1
Summe PCDD	395	325	310	3916	370	13.5	<0.1
PCDF partikelgebunden	358	318	372	4577	448	18	0.4
PCDF in der Gasphase	-	-	-	1	390	95	15
Summe PCDF	358	318	372	4518	1603	256	27

Weitere Untersuchungen führten zur Feststellung eines zweiten Bildungsmaximums bei 470°C, vor allem für PCDF [Schwarz 1992]. Hierin spiegelt sich die höhere Stabilität der PCDF wider, die auch den Versuchsergebnissen zwischen 400°C und 600°C in Tabelle 2-3 zu entnehmen ist. Bei Messungen an großtechnischen Abfallverbrennungsanlagen werden dementsprechend im Rohgas nach Kessel meistens PCDF/PCDD Verhältnisse von zwei und größer gefunden. Da zudem die Maxima der Kongenerenverteilungen für PCDF bei den niedrig chlorierten und toxischeren, für PCDD bei den hoch chlorierten und weniger toxischen Kongeneren liegen, wird die TE-Fracht vor allem von den PCDF verursacht [Birnbaum 1995a]. Abbildung 2-2 zeigt schematisch die Konzentrationen an PCDD und PCDF in Flugaschen als Funktion der Temperatur.

Demnach werden PCDD und PCDF nach ihrer Zerstörung im Feuerraum im Nieder-temperaturbereich des Kessels bei Temperaturen unterhalb 500°C neu gebildet. Verschiedene Messungen an Großanlagen, bei denen simultan der Hochtemperaturbereich und der Nieder-temperaturbereich des Kessels beprobt wurden, bestätigen diesen Sachverhalt [NITEP 1985, Löffler 1987, Goldfarb 1989, Hiraoka 1989, Yamamoto 1989, Mariani 1990, Johnke 1991].

Weitere Untersuchungen in den Folgejahren führten zur Aufklärung der Mechanismen, die der „de-Novo Synthese“ zugrunde liegen [Vogg 1987, Hagenmaier 1987a, Hagenmaier 1987b, Hagenmaier 1987c, Stieglitz 1989, Jay 1991, Stieglitz 1992]. Demnach werden durch oxidativen Abbau des partikulären Kohlenstoffs der Flugstäube als Hauptprodukt CO<sub>2</sub> in Spuren jedoch auch aromatische Verbindungen, wie z.B. PCBz, PCP, PCDD und PCDF gebildet.

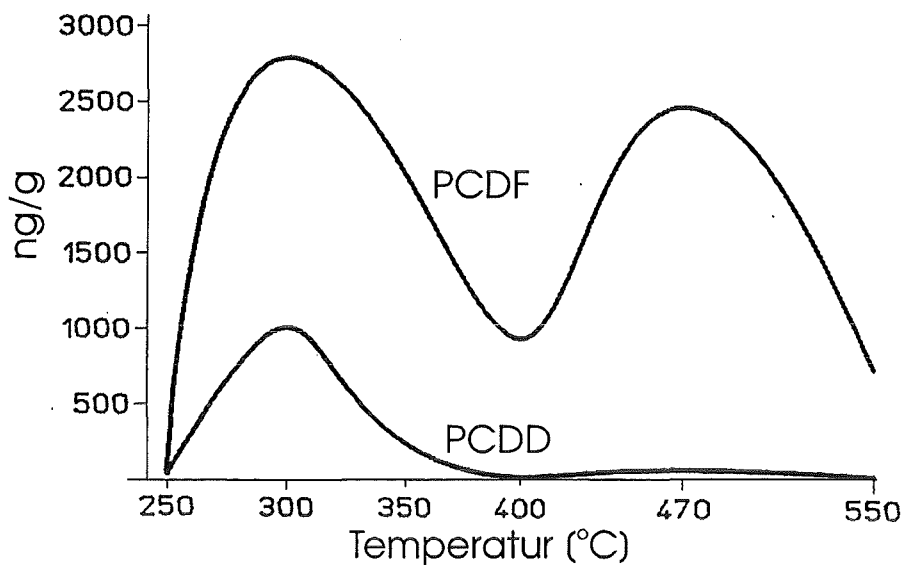
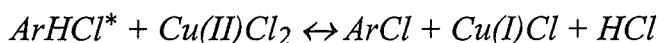
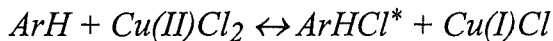


Abbildung 2-2: Temperaturabhängigkeit der Konzentrationen an PCDD und PCDF in Flugaschen [Vogg 1994a].

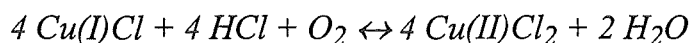
Es konnte eine lineare Abhängigkeit zwischen den Konzentrationen an PCDD und PCDF und dem Kohlenstoffgehalt der Flugasche festgestellt werden. Die Chlorierung der aromatischen Verbindungen erfolgt nach einem Vorschlag von Stieglitz durch metallkatalysierten, direkten Ligandentransfer auf das Kohlenstoffgerüst.



mit Ar aromatischer Rest

ArHCl\* Zwischenprodukt

Das dabei reduzierte Kupfer (I) wird anschließend reoxydiert.



Hagenmaier konnte experimentell unter „Sauerstoffmangel“ eine Dechlorierungs-Hydrierungsreaktion beobachten, die durch Filterstaub katalysiert wird. Unter solchen Bedingungen werden PCDD bereits bei 300°C innerhalb kurzer Zeit praktisch vollständig zersetzt [Hagenmaier 1987a, Hagenmaier 1987b, Hagenmaier 1987c].

Eine zusätzliche katalytische Wirkung besitzt auch Eisen (III). Zwar ist die katalytische Aktivität deutlich geringer als die von Kupfer, aufgrund der höheren Konzentrationen von Eisen gegenüber Kupfer in Flugaschen könnte sie von einer gewissen Bedeutung sein. Allerdings gelang es nicht, die Konzentrationen an PCDD und PCDF mit

dem Eisengehalt der Flugstäube zu korrelieren, was beim Kupfer möglich war [Hinton 1991].

Bildungsvorgänge bei Temperaturen unterhalb 250°C lassen sich nach den Ergebnissen der Laboruntersuchungen nicht mit Hilfe der de-Novo Synthese erklären.

Von mehreren Arbeitsgruppen [z.B. Dickson 1987, Dickson 1992] wird nach wie vor die Precursor-Theorie verfolgt. Demnach sollen sich PCDD und PCDF nicht wie bei der de-Novo Synthese durch Oxychlorierung aus partikulärem Kohlenstoff, sondern durch oberflächenkatalysierte Reaktion aus sogenannten Vorläufer- oder Precursor-Verbindungen, wie z.B. PCP bilden. Die Möglichkeit solcher Reaktionen läßt sich im Labormaßstab nachweisen und besteht sicherlich auch in großtechnischen Prozessen. Da PCP oder PCBz ebenso wie PCDD und PCDF ebenfalls unter den Bedingungen im Feuerraum zerstört werden, müssen auch diese Verbindungen im Kesselbereich neu gebildet werden [Shaub 1983]. Die Untersuchungen zur de-Novo Synthese lassen darauf schließen, daß diese Bildungsvorgänge solcher Precursorverbindungen analog zu der Bildung von PCDD und PCDF verlaufen.

## 2.2 Grundlagen zur Rauchgasreinigung

Die Rauchgasreinigung dient der Abtrennung der Schadstoffe aus den Rauchgasen. Insgesamt müssen HCl/HF, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, Staub, Quecksilber und gasförmige, organische Schadstoffe aus dem Rauchgas entfernt werden.

Die anorganischen Schadgase können prinzipiell durch nasse, quasitrockene oder trockene Verfahren abgeschieden werden, die mit katalytischen (SCR) oder nichtkatalytischen (SNCR) Verfahren zur Stickoxidreduktion gekoppelt sind.

Die Abscheidung der gasförmigen, organischen Schadstoffe und - außer bei den nassen Verfahren - von Quecksilber erfolgt in Flugstromgewebefiltern oder Aktivkoksadsorbentien. Für nähere Informationen zu den vielfältigen Möglichkeiten, die entsprechenden Aggregate zu kombinieren, sei auf die Literatur verwiesen [z.B. Baumbach 1990, Thomé 1990, Maier-Schwinning 1993].

Die Staubabscheidung ist bei der Abfallverbrennung von besonderem Interesse, da die Stäube eine erhebliche Toxizität aufgrund von kondensierten Schwermetallen, insbesondere Cadmium, Zink und Blei und zusätzlich von adsorbierten, schwerflüchtigen, organischen Verbindungen, wie PCDD und PCDF besitzen. Tabelle 2-4 zeigt Anhaltswerte für die Schwermetall-, PCDD- und PCDF-Konzentrationen in Filterstäuben, die auf umfangreichen eigenen Messungen und Literaturangaben beruhen. Um diese

Schadstoffe gezielt ausschleusen zu können, erfolgt in Deutschland bei etwa 70% der installierten Rauchgasreinigungslinien (91 von 127, Stand 1992) die Abtrennung des Filterstaubes in einem eigenen Staubabscheider direkt hinter dem Kessel. In den restlichen Anlagen wird der Filterstaub zusammen mit den Salzen aus der HCl- und SO<sub>x</sub>-Abscheidung abgeschieden.

*Tabelle 2-4: Konzentrationen von Schwermetallen und organischen Verbindungen in Filterstäuben aus Abfallverbrennungsanlagen.*

Element	Bereich [ppm]	Verbindungen	Bereich [ng/g]
Zn	5000-100000	PCDD	50-10000
Pb	2500-25000	PCDF	50-1300
Sn	500-6000	PCP	50-4000
Cu	500-3000	PCBz	50-4000
Cr	300-2000	PAH	50-200
Sb	150-2500	PCB	10-40
Cd	100-1400		
As	40-200		

Als Staubabscheider werden sowohl Elektrofilter als auch Gewebefilter eingesetzt. Zyklone kommen aufgrund ihrer schlechten Abscheidegrade seltener und dann meist nur als Vorabscheider zum Einsatz. Für eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweisen der verschiedenen Abscheider sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [z.B. White 1963, Löffler 1988, Stieß 1994]. Elektrische Abscheider weisen gegenüber Gewebefiltern eine Reihe von Vorteilen auf. Sie sind unempfindlich gegen Steigerungen der Rauchgastemperatur, wie sie z.B. gegen Ende der Kesselreisezeit auftreten. Gleichzeitig haben sie aufgrund des niedrigeren Druckverlustes und der einfachen Abreinigung durch mechanische Klopfwerke einen geringeren Energieverbrauch. Zuletzt sind die Wartungskosten niedriger und vor allem die Betriebssicherheit deutlich höher [Löffler 1988, White 1963]. Besonders für die Staubabscheidung direkt nach dem Kessel werden daher bevorzugt elektrische Abscheider eingesetzt. Tabelle 2-5 zeigt die Verbreitung verschiedener Staubabscheider als Entstaubungsaggregat nach Abhitzekeessel, vor dem Eintritt in die Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen (Stand 1992) [Birnbäum 1995b]. Angesichts der intensiven Umrüstungsmaß-

nahmen in den letzten Jahren dürften sich diese Zahlen verschoben haben. Vor allem gewinnen Gewebefilter zunehmend an Bedeutung [Hiraoka 1994].

*Tabelle 2-5: Anzahl der Rauchgasreinigungslinien in Abfallverbrennungsanlagen mit unterschiedlicher Staubabscheidung zwischen Abhitzeessel und dem Eintritt in die Rauchgasreinigung für die Bundesrepublik Deutschland (Stand 1992).*

<b>Linien insgesamt</b>	<b>Keine Entstaubung nach Kessel</b>	<b>Zyklon</b>	<b>E-Filter</b>	<b>Gewebefilter</b>	<b>Zyklon+ E-Filter</b>
127	36	12	67	4	8

Deutlich ist der bevorzugte Einsatz von Elektrofiltern als erste Staubabscheider nach Kessel zu erkennen. Gewebefilter werden aufgrund ihrer sehr guten Feinstaubabscheidung bevorzugt am Ende der Rauchgasreinigung verwendet.

## **2.3 Ergebnisse anderer Forschungsarbeiten zum Einfluß elektrischer Abscheider auf PCDD und PCDF**

### **2.3.1 Arbeiten von Vogg und Mitarbeitern**

Erstmals wurde von Vogg und Stieglitz 1985 [Vogg 1985] danach gefragt, welche Rolle die elektrischen Abscheider in Bezug auf das Auftreten von PCDD und PCDF in den Rauchgasen von Abfallverbrennungsanlagen spielen. Grundlage waren die bereits in Kapitel 2.1.5.2 vorgestellten Ergebnisse. Vogg und Stieglitz äußerten die Vermutung, daß eine Bildung von PCDD und PCDF in den Staubabscheidern nach Kessel, die häufig bei Temperaturen über 250°C betrieben werden, nicht auszuschließen sei. Ergebnisse von entsprechenden Messungen an Großanlagen fehlten zu dieser Zeit.

Über die Ergebnisse von Messungen an einer großtechnischen Anlage in Deutschland wurde 1989 berichtet [Vogg 1989]. Erstmals wurde die Veränderung des Verhältnisses von PCDF zu PCDD im Elektrofilter einer MVA (Rostfeuerung, 22 t/h pro Linie) beobachtet. Die deutliche Verschiebung von PCDF/PCDD-Verhältnissen im Rohgas zwischen vier und fünf zu Werten im abgeschiedenen Staub von etwa eins deutet auf eine bevorzugte PCDD Bildung im Elektrofilter hin. Desweiteren fand man eine Verschiebung zu den höher chlorierten PCDD und PCDF Kongeneren. Die Betriebstemperatur des elektrischen Abscheiders lag bei 320°C (!); eine relativ schlechte Verbrennung führte zu Restkohlenstoffgehalten von ca. 4 Gew.% im Filterstaub. Der Ab-

scheidegrad für PCDD und PCDF lag aufgrund dieses hohen C-Gehaltes zwischen 70% und 90%. Aufgrund der Verbesserung der Feuerungstechnik in den letzten Jahren, sind im Vergleich zu heute jedoch große Unterschiede zu erwarten.

Die (weltweit) ersten Bilanzierungsexperimente, bei denen simultan sämtliche Input- und Outputströme beprobt wurden, führten Vogg und Mitarbeiter 1990 durch [Vogg 1990]. Die Versuche fanden an dem Elektrofilter der Linie 1 des Heizkraftwerkes Mannheim statt (Rostfeuerung, 20 t/h). Die Abscheidetemperatur des Elektrofilters lag bei  $240 \pm 2^\circ\text{C}$ . Bei allen Versuchen wurde eine Zunahme der PCDD und PCDF Konzentrationen beobachtet. Die aus dem Elektrofilter ausgetragene Fracht erhöhte sich gegenüber dem Eintrag um das 2- bis 4-fache. Im Reingas wurden stark schwankende Konzentrationen gemessen, die Autoren vermuteten dahinter in Übereinstimmung mit bereits 1986 publizierten Ergebnissen von Hanai (siehe Kapitel 2.3.2) den Einfluß des elektrischen Sprühstromes. Auch konnten in diesen Versuchen die Chlorbilanzen nicht geschlossen werden, nach Ansicht der Autoren weist dieser Sachverhalt unter Umständen auf eine Chlorfreisetzung aus den Filterstäuben hin.

In weiteren Versuchsreihen an dem Elektrofilter des Heizkraftwerkes Mannheim wurden PCDD und PCDF Bilanzen aufgestellt, wobei die Sprühstromstärke in den beiden Feldern des Abscheiders und in einem Versuch die Abscheidetemperatur des Filters variiert wurden [Vogg 1992a, Vogg 1992b]. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Versuchsparameter und -ergebnisse zeigt Tabelle 2-6. Bei Temperaturen um  $240^\circ\text{C}$  ergab sich für die PCDD-Konzentrationen im Rauchgas zwischen Elektrofiltereingang und -ausgang eine Verringerung um etwa 50%. PCDF wurden praktisch überhaupt nicht abgeschieden. Zurückzuführen war dies auf den sehr guten Ausbrand der Flugstäube (Kohlenstoffgehalt um 1%) und die höheren Dampfdrücke der PCDF. Bei Berücksichtigung des Staubaustrages aus dem Elektrofilter ergaben sich allerdings Zunahmen an PCDD bis zum 6.9-fachen, an PCDF bis zum 3.8-fachen. Insgesamt wurde eine bevorzugte Bildung von PCDD gegenüber PCDF beobachtet, ein Einfluß des Stromes auf diesen Sachverhalt konnte nicht festgestellt werden. Eine Absenkung der Abscheidetemperatur auf  $215^\circ\text{C}$  führte zu keiner Verbesserung. Es wurde festgestellt, daß „ausreagierte“ Stäube mit hohen Eingangskonzentrationen an PCDD und PCDF weniger zur Bildung von PCDD und PCDF neigen und umgekehrt.

Bei einer Reduktion der Sprühstromstärke im zweiten Feld des Elektrofilters schienen die Reingaskonzentrationen stärker zu steigen, als es aufgrund der etwas schlechteren Staubabscheidung zu erwarten war. Eventuell finden Zerstörungsreaktionen in der Gasphase unter dem Einfluß des elektrischen Stromes nicht mehr statt.

Tabelle 2-6: Versuchsparmeter und PCDD und PCDF Summenwerte bei den Bilanzierungsexperimenten am Elektrofilter I des HKW Mannheim von Vogg et al. in den Jahren 1990/91 [Vogg 1992b].

<b>Strom Feld 1 (E1) und Feld 2 (E2) sowie Temperatur</b>												
Versuch	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
Strom E1 [mA]	900	600	900	600	900	900	400	400	900	900	0	900
Strom E2 [mA]	900	900	900	900	900	900	900	400	900	900	900	0
Temp.[°C]	240	245	238	243	236	215	246	261	251	251	247	247
<b>Rohgas Summenkonzentrationen</b>												
PCDD [ng/Nm <sup>3</sup> ]	18	20	57	69	28	50	121	53	125	50	137	37
PCDF [ng/Nm <sup>3</sup> ]	46	51	49	64	68	77	111	96	166	90	122	98
<b>Bunker Summenkonzentrationen</b>												
PCDD [ng/Nm <sup>3</sup> ]	111	93	121	106	59	79	94	144	34	102	67	92
PCDF [ng/Nm <sup>3</sup> ]	56	48	34	36	26	30	46	96	27	59	36	25
<b>Reingas Summenkonzentrationen</b>												
PCDD [ng/Nm <sup>3</sup> ]	14	2	6	26	10	20	39	151	36	40	59	66
PCDF [ng/Nm <sup>3</sup> ]	36	7	39	103	65	73	108	273	183	192	180	206

Weitere grundlegende Arbeiten zur Bildung von Chloraromaten wurden 1994 von Hunsinger veröffentlicht [Hunsinger 1994]. Abbildung 2-3 zeigt den von ihm verwendeten Versuchsaufbau. Er besteht aus insgesamt drei parallelen Probenahmestrecken.

In den Strecken A und B erfolgt die Staubabscheidung jeweils durch ein Gewebefilter, in der Strecke C durch eine Reihenschaltung eines Zyklons und eines Gewebefilters. Während in der als Referenzmessung betriebenen Probenahmestrecke A die Abscheidetemperatur stets 180°C betrug, wurde die Abscheidetemperatur in den Strecken B und C zwischen 150°C und 240°C variiert.

Die mittlere Verweilzeit der Stäube im Filter lag für alle Versuche bei 90 min. Sicherlich ist sie neben der Temperatur eine wesentliche Einflußgröße. Aus versuchstechnischen Erfordernissen konnte sie jedoch nicht verändert werden.



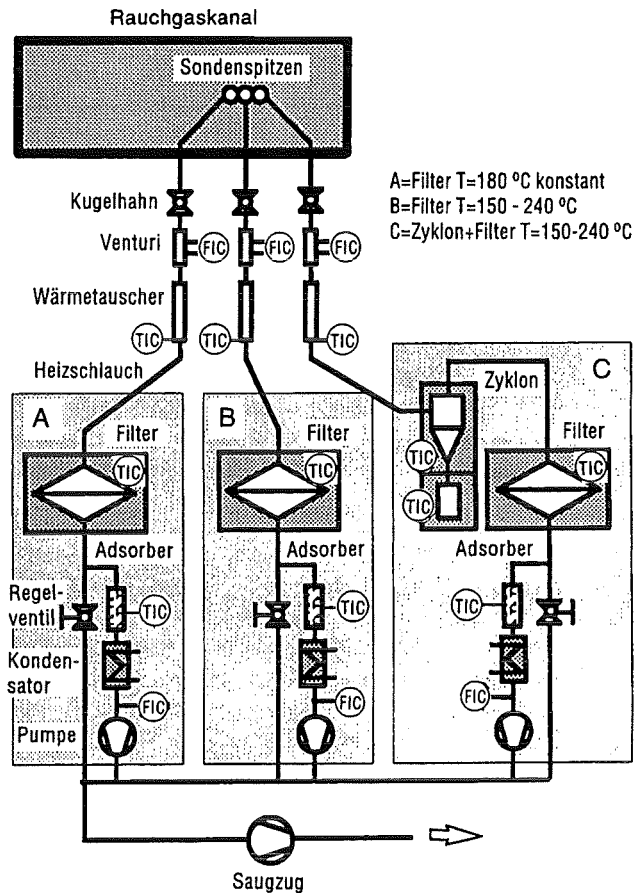


Abbildung 2-3: Versuchsaufbau bei den Vergleichsversuchen von Hunsinger [Hunsinger 1994].

In Abbildung 2-4 ist das Verhältnis der Austräge (Gasphase+Partikelphase) aus dem Filter der Strecke B und aus dem Referenzfilter der Strecke A über der Filtrations-temperatur in der Strecke B aufgetragen. Es zeigt sich oberhalb einer Temperatur von 200°C eine ausgeprägte Bildung von PCDD und PCP, und weniger ausgeprägt, aber immer noch signifikant, von PCDF und PCBz.

Durch eine mechanische Vorabscheidung konnten zwar die Kohlenstoffgehalte des Filterstaubes in der Strecke C verringert werden, auf die Bildung von Chloraromaten war aber kein signifikanter Einfluß zu beobachten. Dies deutet auf eine größere Bedeutung des Feinstaubes hin. Auch eine kongenerenspezifische Betrachtung zeigt keine signifikanten Unterschiede.

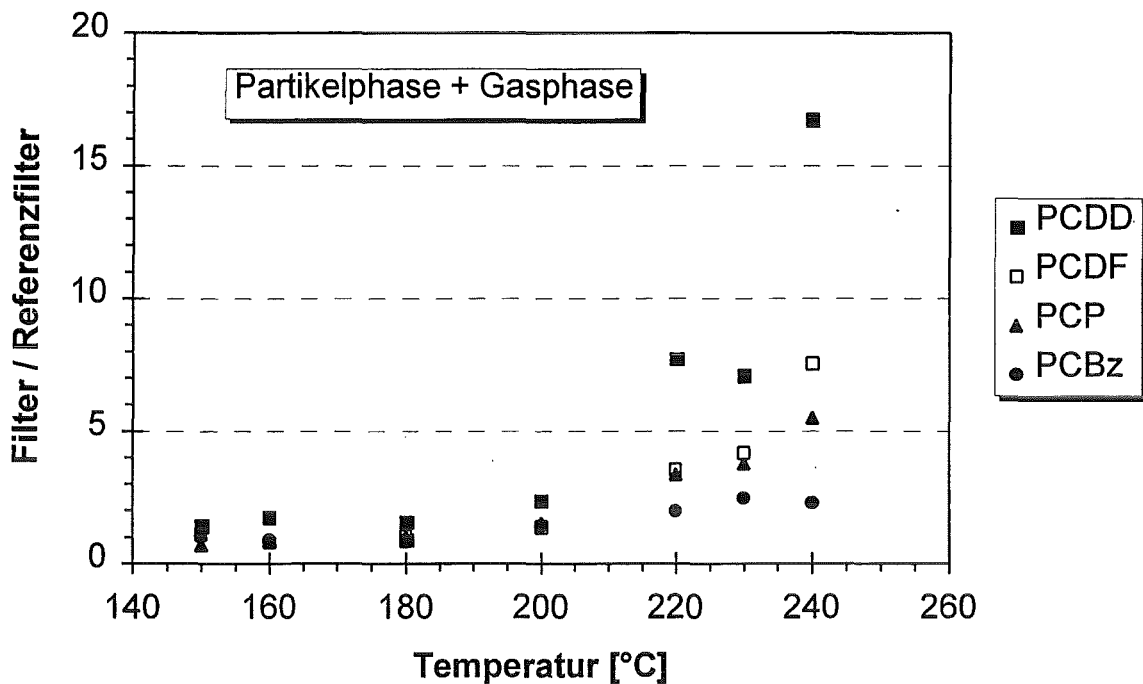


Abbildung 2-4: Verhältnis der Austräge (Gasphase+Partikelphase) aus dem Filter der Strecke B und dem Referenzfilter der Strecke A [Hunsinger 1994].

### 2.3.2 Arbeiten zum Einfluß des elektrischen Stromes in Elektrofiltern

Als erste Arbeitsgruppe berücksichtigten Hanai und Mitarbeiter [Hanai 1986] den Einfluß des elektrischen Stromes auf die Bildung von Chloraromaten in Elektrofiltern von Abfallverbrennungsanlagen.

Sie publizierten Ergebnisse von Messungen an einer großtechnischen MVA (Wirbelschichtverbrennung, 60 t/d in zwei Verbrennungslinien). Die Resultate zeigten, daß in dieser Anlage die chlororganischen Verbindungen, wie PCDD, PCDF, PCBz und PCP nicht in der Feuerung sondern im wesentlichen im nachgeschalteten Elektrofilter gebildet wurden. Die Betriebstemperatur des Elektrofilters lag bei 300°C; für diese Temperatur war in den Untersuchungen von Vogg und Stieglitz die maximale PCDD- und PCDF-Bildungsgeschwindigkeit beobachtet worden. Für ein besseres Verständnis der Bildungsreaktionen führte Hanai mit den Elektrofilterstäuben eine Reihe von Laborexperimenten durch. Beim Erhitzen von Filterstäuben in Anwesenheit von Sauerstoff wurde eine signifikante Abhängigkeit der Bildung chlorierter Verbindungen ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ , Tri- bis Hexachlorbenzole) von der Temperatur beobachtet. Bereits bei 200°C wurde zudem eine Bildung von Trichlorphenolen gefunden, die durch Kondensation in  $\text{Cl}_4\text{DD}$  übergehen können. Die Steigerung eines ange-

legten Entladungsstromes führte bei konstanter Versuchsdauer zu einer deutlichen Zunahme der meisten untersuchten Chlorverbindungen (siehe Tabelle 2-7). In einer weiteren Versuchsreihe wurde bei konstantem Entladestrom eine stetige Zunahme der Konzentrationen bis zur maximalen Versuchszeit von 60 Minuten gefunden.

*Tabelle 2-7: Gebildete Menge an chlorierten Verbindungen bei 300°C in Abhängigkeit des angelegten Entladestroms für eine Versuchsdauer von 20 Minuten [Hanai 1986].*

Strom	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> HCl <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
[µA]	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]
0	1100	360	51	26	30	43	93
20	1400	1000	140	30	80	64	120
40	1700	2900	410	160	100	84	110
60	880	6200	480	530	440	150	130

Itaya et al. [Itaya 1989] verglichen die PCDD und PCDF Austräge aus einem großtechnischen Elektrofilter und einem im Bypass geschalteten Gewebefilter in Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur im Gewebefilter. Die gesamten Austräge aus dem Gewebefilter (Betriebstemperatur zwischen 150-240°C) waren niedriger als aus dem Elektrofilter (Betriebstemperatur konstant 300°C). Die Autoren berichten auch, daß eine Erhöhung des Koronastromes zu einer erhöhten Bildung von chlorierten, aromatischen Verbindungen führt. Die Ursache sehen sie in einer verstärkten Chlorfreisetzung durch Dissoziation von HCl.

Dransfeld [Dransfeld 1991] publizierte 1991 Ergebnisse, nach denen dem elektrischen Sprühstrom in Elektrofiltern eine entscheidende Rolle bei der Bildung von chlorierten, aromatischen Verbindungen zukommt. Bei abgeschaltetem Sprühstrom in einem großtechnischen Elektrofilter fiel die Zunahme der PCDD und PCDF Konzentrationen deutlich geringer aus als beim Betrieb an der Überschlagsgrenze. Das würde auf Bildungsreaktionen unter dem Einfluß des elektrischen Stromes hindeuten.

Sierhuis [Sierhuis 1994, Sierhuis 1995] bilanzierte das Elektrofilter am Kesselaustritt der MVA Amsterdam. Dabei fand er bei eingeschaltetem Strom eine von der Temperatur unabhängige Bildung um etwa einen Faktor von  $2.7 \pm 0.2$  bei Temperaturen zwischen 197°C und 225°C. Bei ausgeschaltetem Strom wurden dagegen Verhältnisse

zwischen aus- und eingetragenen PCDD und PCDF von 1.2 bzw. 1.5 gefunden. Die Autoren vermuten, daß diese Erscheinung durch die hohe Spannung von 50 kV in dem Elektrofilter verursacht wird. Der Mechanismus, über den die hohe Spannung die Bildung fördern soll, ist noch ungeklärt. Nicht diskutiert wurde von Sierhuis, daß beim Abstellen des Elektrofilters auch die Verweilzeit, besonders der katalytisch aktiven Feinstäube, mit beeinflußt wird. Die Temperaturunabhängigkeit der Bilanzierung, wie sie auch von Vogg gefunden wurde [Vogg 1992b], kann in Großanlagen auf Memoryeffekten beruhen.

Bei der gemeinsamen Bilanzierung des nachgeschalteten Sprühadsorbers und zweiten Elektrofilters fand Sierhuis bei zwei von sieben Versuchen eine Zunahme um etwa 80% bei einer Abscheidetemperatur im Elektrofilter von 150°C. Auch hier zieht er zur Erklärung den elektrischen Strom heran. Bei einer kritischen Begutachtung erscheint diese Interpretation nicht ausreichend durch die Meßwerte gestützt zu werden.

Im Rahmen der Forschungen zum Elektronenstrahlverfahren für die Reinigung von Abgasen untersuchte Fengler die Vorgänge bei der Bestrahlung simulierter Rauchgase aus MVA [Fengler 1996]. Einzelheiten zum Elektronenstrahlverfahren finden sich z.B. bei Paur [Paur 1992].

In synthetischer Luft von 150°C mit einer Feuchte von 0.2 Vol.% konnte er bei einer Bestrahlungsdosis von 6 kGy (=kJ/kg) einen Cl<sub>4</sub>DD-Abbau von über 99% und einen Trichlorphenolabbau von über 95% messen. In Rauchgas mit einer Feuchte von 10 Vol.% wurde bereits bei einer Bestrahlungsdosis von 1 kGy ein Trichlorphenolabbau von 87% erzielt.

Fengler konnte zeigen, daß es sich bei den Abbaureaktionen um Reaktionen pseudoerster Ordnung handelt, die durch die bei der Bestrahlung gebildeten OH-Radikale initiiert werden. Für den Abbau von Trichlorphenol konnte er einen Mechanismus formulieren, der zu den beobachteten Abbauprodukten Ameisensäure, Essigsäure, Chloressigsäure und Oxalsäure führt.

Abbildung 2-5 zeigt den Cl<sub>4</sub>DD-Abbau in Abhängigkeit der Bestrahlungsdosis in synthetischer Luft mit 0.2 Vol.% Feuchte bei 80°C, die Eingangskonzentration an Cl<sub>4</sub>DD betrug 138 ng/Nm<sup>3</sup>. Aufgetragen sind die Versuchsdaten und die Ergebnisse von Modellrechnungen für verschiedene, angenommene Geschwindigkeitskonstanten.

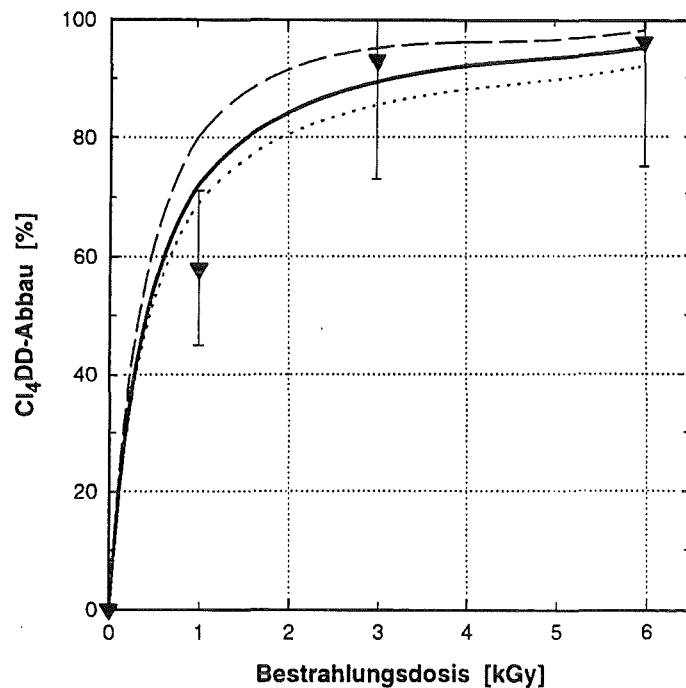


Abbildung 2-5:  $Cl_4DD$ -Abbau in Abhängigkeit der Bestrahlungsdosis. Versuchsdaten und Ergebnisse von Modellrechnungen für verschiedene Geschwindigkeitskonstanten. Trägergas: Synthetische Luft; 0.2 Vol.% Feuchte;  $80^\circ C$ ; Eingangskonzentration an  $Cl_4DD$   $138 \text{ ng/Nm}^3$  [Fengler 1996].

### 2.3.3 Weitere Messungen an Großanlagen

Über die in Kapitel 2.3.1 und 2.3.2 beschriebenen Forschungsarbeiten hinaus, wurden in den vergangenen Jahren eine ganze Reihe von Großanlagen durch verschiedene Arbeitsgruppen untersucht. Die Ergebnisse sind jedoch oft unzureichend dokumentiert und größtenteils nur für eine Beschreibung des jeweiligen Zustandes der betreffenden Anlage von Interesse. Mit Ausnahme der Arbeit von Kilgroe (siehe unten) ergeben sich auch keine über die bereits vorgestellten Ergebnisse hinausgehenden Sachverhalte.

Als erste publizierten Hanai und Mitarbeiter 1988 die Ergebnisse von Messungen an dem Elektrofilter einer großtechnischen MVA [Hanai 1988]. Darin geben sie eine Schwellentemperatur von  $250^\circ C$  an, ab der es zu einer deutlichen Zunahme der Konzentrationen an PCBz in Elektrofilterstäuben kommt.

Damle [Damle 1990] berichtet für die RESCO Anlage in Pinellas County (Florida, USA) von einem Anstieg der  $Cl_4DD$  und  $Cl_4DF$  Konzentrationen über das Elektrofilter. Nähere Angaben fehlen in diesem Report.

Mariani et al. [Mariani 1990] bilanzierten die MVA in Figino bei Mailand (Italien) und stellten eindeutig eine Neubildung von PCDD und PCDF nach dem Verbrennungsraum fest, Hauptort der Neubildung war dabei das bei 270°C betriebene Elektrofilter. Die Autoren beobachteten auch eine Verschiebung zu höher chlorierten Kongeneren und eine bevorzugte Bildung von PCDD gegenüber PCDF.

In der MVA City of Red Wing (Minnesota) wurde über das Elektrofilter eine Zunahme des Massenstromes an PCDD und PCDF von 0.54 auf 6.65 µg/s im Gasweg bei „hoher“ Temperatur gemessen [Idzorek 1991].

Hiraoka [Hiraoka 1991] bilanzierte den elektrischen Abscheider einer Anlage mit einem Durchsatz von 200 t/d bei einer Betriebstemperatur von 270°C vollständig. Die Abscheidewirkung für PCDD und PCDF war gering - auf der Gasseite lagen die Konzentrationen am Austritt aus dem Elektrofilter nur 10% unter dem Eingangswert. Insgesamt nahm die Konzentration um den Faktor 4.82 zu. Vergleiche mit dem parallel geschalteten Gewebefilter sind wenig aussagekräftig, da dieses bei lediglich 150°C betrieben wurde.

Interessant sind die Messungen an der Anlage Mountgomery County South in Dayton (Ohio, USA), die im Rahmen des National Incinerator Testing and Evaluation Program (NITEP) durchgeführt wurden [Kilgroe 1991]. Insgesamt wurden sechs Versuche bei verschiedenen Temperaturen mit und ohne Sorbens-Eindüsung durchgeführt (siehe Tabelle 2-8).

*Tabelle 2-8: Konzentrationen von PCDD und PCDF als US-EPA Toxizitätsäquivalent nach Elektrofilter bezogen auf die Eingangskonzentrationen an der MVA Mountgomery County South in Dayton (Ohio, USA) [Kilgroe 1991].  
FI - Furnace injection of sorbent / DI - Duct injection of sorbent*

Versuch Nr.	Sorbens	Temp. [°C]	Gas EIN [Bezug]	Gas AUS [normiert]
1		300	1.0	79.2
2		287	1.0	90.8
3		203	1.0	31.0
4	FI	199	1.0	25.0
5	FI	148	1.0	58.0
6	DI	152	1.0	1.3

Neben den erwarteten Zunahmen von Chloraromaten bei Temperaturen oberhalb 250°C, die durch das Einsetzen der de-Novo Synthese zu erklären sind, wurden auch für niedrigere Temperaturen massive Zunahmen gefunden. So wurde für Abscheidetemperaturen um 200°C (Versuche 3 und 4) eine Zunahme der Toxizitätsäquivalente (Basis US-EPA) um Faktoren von 25 bzw. 31 gemessen. Bei Versuch 5, mit einer Abscheidetemperatur von nur 148°C, ergab sich dennoch eine Zunahme um einen Faktor 58. Eine schlüssige Erklärung für diese beobachteten Werte konnte nicht gefunden werden.

Schließlich bilanzierte 1993 Funcke [Funcke 1993] ein Elektrofilter bei Temperaturen zwischen 280°C und 300°C. Für PCDD, PCDF PCBz und PCP stellte er eine Zunahme im Rauchgas zwischen Elektrofiltereingang und -ausgang fest. PCB und PAH zeigten dagegen einen anderen Trend. Auch Funcke fand eine Verschiebung der Kongenerenmuster der einzelnen Verbindungsklassen zu höheren Chlorierungsgraden. Für gemischte bromierte/chlorierte Verbindungen wurden ähnliche Tendenzen ausgemacht.

#### **2.3.4 Zusammenfassung der Forschungsergebnisse**

Insgesamt lassen sich die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse anderer Forschungsarbeiten wie folgt zusammenfassen:

- Der Zusammenhang zwischen einer mechanischen Vorabscheidung, der damit zusammenhängenden Veränderungen der Staubcharakteristik und dem Verhalten von PCDD und PCDF bei der Staubabscheidung in Elektrofiltern ist unklar.
- Es findet eine temperaturabhängige Bildung von Chloraromaten in Elektrofiltern statt, einige Autoren finden auch unter 200°C noch eine Bildung; einige Autoren sehen bei 200°C einen Schwellenwert, unterhalb dessen keine Bildung mehr auftritt.
- Im allgemeinen wird das Gewebefilter günstiger als das Elektrofilter eingestuft; systematische, unter möglichst identischen Bedingungen durchgeführte Vergleiche hinsichtlich des Verhaltens von PCDD, PCDF und anderer Chloraromaten in diesen Abscheidern fehlen jedoch völlig.
- Der Einfluß des elektrischen Stromes ist nicht eindeutig. Sowohl eine zerstörende als auch eine die Bildung promovierende Wirkung des Stromes werden vermutet. Eventuell ist die Wirkung des Stromes in der Partikelphase auf den Niederschlags Elektroden anders als in der Gasphase.

Trotz einer Vielzahl von Untersuchungen sind die wesentlichen Sachverhalte also nach wie vor völlig ungeklärt. Ein Mechanismus der ablaufenden Vorgänge ist daher auch nicht bekannt.

### 3 Versuchsanlagen und Methoden

Für die experimentellen Untersuchungen ist eine halbtechnische Versuchsanlage an einer großtechnischen Verbrennungsanlage erforderlich. Dadurch besitzt man die Möglichkeit, Messungen unter praxisnahen Bedingungen durchzuführen und trotzdem definierte Versuchsbedingungen einzustellen. Daher wurde am Heizkraftwerk Nord der Mannheimer Versorgungs- und Verkehrsgesellschaft (MVV) die Testanlage zum Dioxinverhalten in Elektrofiltern der Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen (TADERA) errichtet.

Zusätzlich wurde ein mobiles Rohrelektrofilter (MRE) für Versuche an der halbtechnischen Testanlage zur Müllverbrennung, Abgasreinigung, Rückstandsverwertung, Abwasserbehandlung (TAMARA) des Forschungszentrums Karlsruhe konstruiert. Mit dem MRE wurden auch eine Reihe von Laborversuchen durchgeführt.

In den Kapiteln 3.1 bis 3.5 werden diese Anlagen sowie die eingesetzten Probenahme-systeme beschrieben. In Kapitel 3.6 wird kurz auf die Analysen- und Aufschlußverfahren eingegangen, die verwendet wurden.

#### 3.1 Beschreibung des HKW Mannheim

In dem Heizkraftwerk Nord der MVV wird im Auftrag der Stadt Mannheim das gesamte nicht anderweitig wiederverwertbare Restmüllaufkommen der Stadt thermisch verwertet. Die Anlage verbrennt jährlich ca. 230.000 t Abfall in insgesamt drei Feuerungslinien. Im Rahmen eines regionalen Zweckverbandes wird zur Zeit die Kapazität um eine weitere Linie auf insgesamt 410.000 t/a erhöht. Zusätzlich verfügt die Anlage über drei ölbefeuerte Kessel. Die Versuchsanlage TADERA ist am Austritt aus dem Kessel der Müll-Feuerungsline I im Bypass zum Rauchgaskanal angeordnet. Alle im weiteren vorgestellten Versuche am HKW Mannheim wurden an dieser Stelle ausgeführt.

Die Müll-Feuerungsline I besitzt einen zweibahnigen Vorschubrost der Firma EVT / Stuttgart mit je fünf Luftzonen. Die Primärluftverteilung auf die einzelnen Rostfelder und die Vorschubgeschwindigkeit der Roststäbe läßt sich entsprechend der Müllqualität einstellen. Die Müllaufgabe erfolgt über einen stufenlos regelbaren Wanderrost, die Schlacke wird über einen Naßentschlacker mit einem Förderkettenentschlacker ausgetragen. Der Rostdurchfall wird nicht zurückgeführt, sondern der Schlacke zugeschlagen.



Der Feuerraum ist als Mittelstromfeuerung ausgeführt. In dem anschließenden dreizügigen Vertikalkessel mit Naturumlauf und einer Leistung von 50 t/h wird Dampf mit einem Nenndruck von 120 bar bei 500°C erzeugt. Diese Dampfparameter sind die höchsten, die in einer deutschen MVA erreicht werden.

Abbildung 3-1 zeigt eine schematische Darstellung der Anlage. Das Rauchgas wird direkt nach dem Austritt aus dem Kessel im ersten zweifeldrigen Elektrofilter<sup>(7)</sup> entstaubt. Die Rauchgase aller Feuerungsanlagen werden über Sammelschienen auf zwei baugleiche Rauchgaslinien verteilt. In diesen wird zunächst in einem Sprühtrockner<sup>(10)</sup> das Abwasser aus der zweistufigen Naßwäsche eingedampft. Die Salze werden in einem weiteren Elektrofilter<sup>(11)</sup> abgeschieden. Es folgen Halogenwäscher<sup>(14)</sup>, Schwefeldioxidwäscher<sup>(15)</sup> sowie eine katalytische Entstickung<sup>(17)</sup> und eine Feinreinigung in einem Aktivkohlefilter<sup>(19)</sup>.

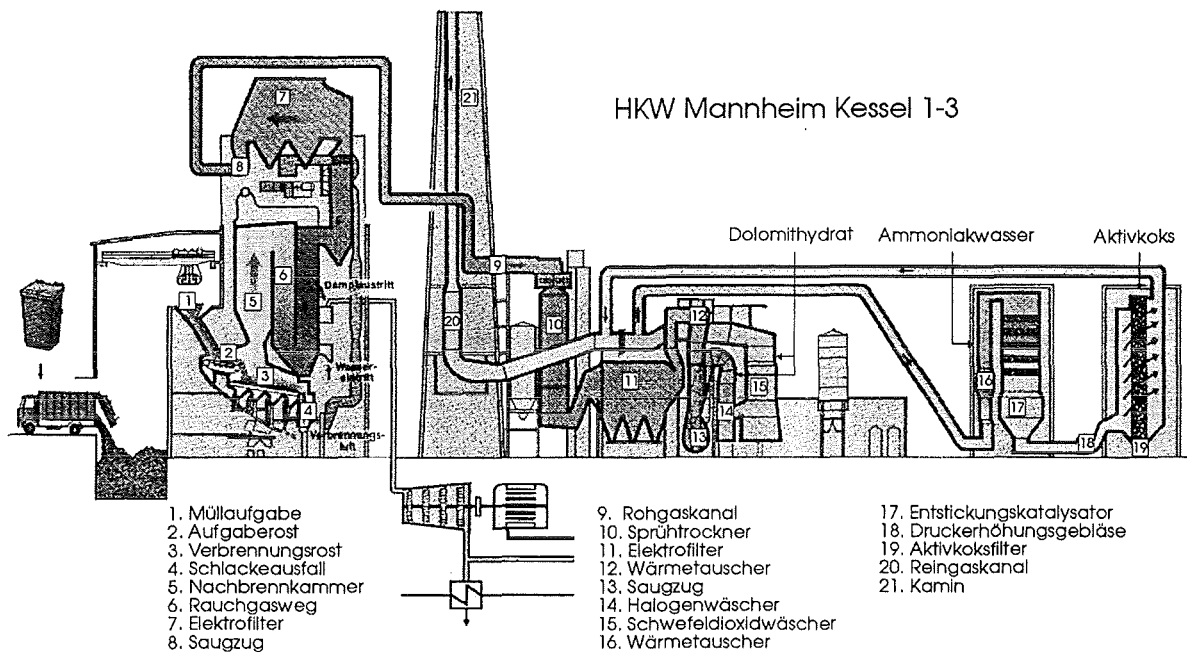
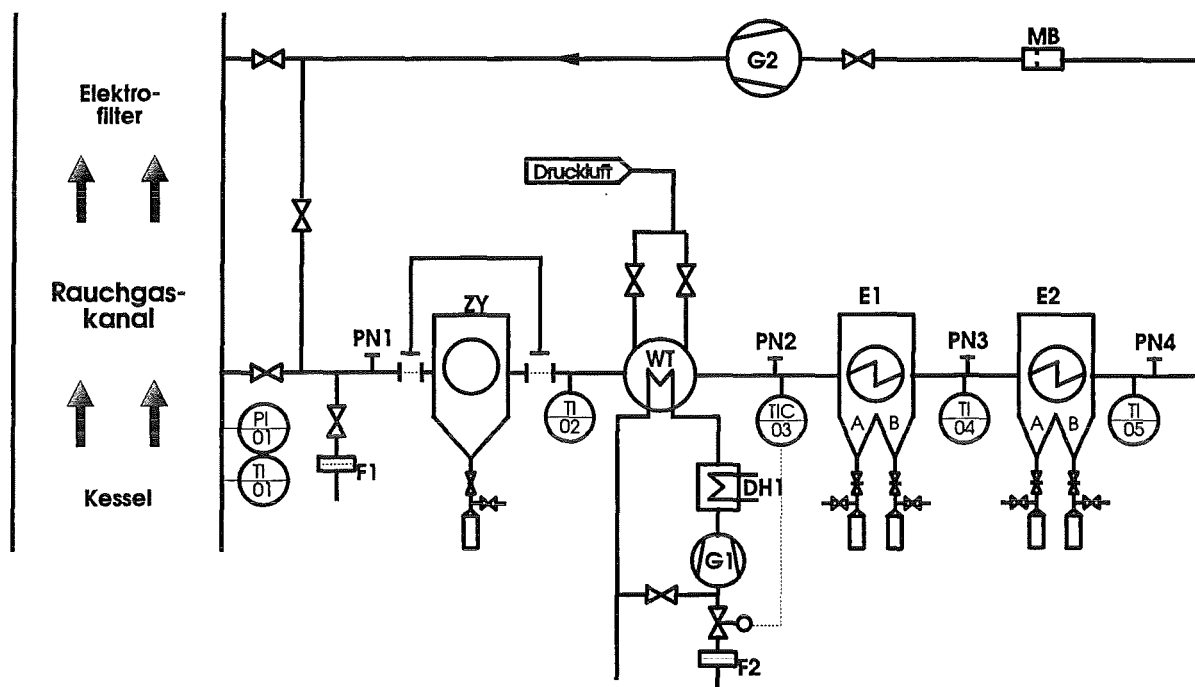


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des HKW Mannheim [MVV 1994].

### 3.2 Beschreibung der Versuchsanlage TADERA

Abbildung 3-2 zeigt ein Schema der Versuchsanlage TADERA. Über das Saugzuggebläse G2 wird aus dem Rauchgaskanal des Müllkessels 1 unmittelbar vor dem Eintritt in den ersten elektrischen Staubabscheider ein einstellbarer Volumenstrom von etwa  $400 \pm 50 \text{ Nm}^3/\text{h}$  entnommen. Die Untergrenze ergibt sich aus der Notwendigkeit, eine

eine Ablagerung von Flugstaub zu verhindern. Die Obergrenze wurde durch den Wunsch nach einer möglichst langen Verweilzeit im Elektrofilter vorgegeben.



DH1	Elektr. Durchflußerhitzer	E1/2	Elektrofilter 1 und 2
F1/2	Ansaugfilter	G1/2	Kühlluft- / Saugzuggebläse
MB	Meßblende	PI	Druckanzeige
PN	Probenahmeflansche	TI	Temperaturanzeige
TIC	Temperaturregler	WT	Wärmetauscher
ZY	Zyklon		

Abbildung 3-2: Schematische Darstellung der Versuchsanlage TADERA.

Die erste verfahrenstechnische Einheit zur Staubabscheidung stellt der Zyklon ZY dar, der optional auch umfahren werden kann. Dazu wird die Rohrleitungsführung entsprechend geändert. Auf den Einbau von Klappen wurde verzichtet, um unerwünschte Staubablagerungen in Toträumen zu verhindern. Die Strömungsgeschwindigkeit in den Rohrleitungen lag bei allen Versuchen bei ca. 10 m/s.

Der folgende Wärmetauscher WT kann sowohl zum Abkühlen des Rauchgases auf Temperaturen bis zu 170°C als auch mit Hilfe des elektrischen Durchflußerhitzers DH1 zum Aufheizen auf bis zu 270°C verwendet werden. Es handelt sich um einen luftgekühlten Rohrbündelwärmetauscher. Zur Minimierung von Staubablagerungen ist der Wärmetauscher senkrecht aufgestellt und wird rohrseitig vom staubbeladenen Rauchgas durchströmt. Nach Versuchsende kann zusätzlich der Wärmetauscher mit Druckluft von verbleibenden Staubablagerungen befreit werden. Die Temperatur-

regelung erfolgt automatisch über den Regler TIC3, der sowohl den Durchflußerhitzer als auch ein Stellventil, zur Regelung der Frischluftansaugung über das Filter F2 anspricht. Tabelle 3-1 faßt einige wichtige Auslegungs- und Leistungsdaten zusammen.

Bei den anschließenden einfeldrigen Elektrofiltern E1 und E2 handelt es sich um horizontal durchströmte Plattenelektrofilter mit einem mechanischen Klopfwerk. Jedes der Elektrofilter besitzt zwei Staubbunker (E1A und E1B bzw. E2A und E2B). An den Bunkern E1A, E1B und E2A sind Unwuchtmotoren angebracht. Durch die Vibrationen kann ein problemloser Staubaustrag aus den Bunkern gewährleistet werden. Die Staubsammelbehälter sind isolierte Glasgefäße, die mit einer Argon-Inertgasatmosphäre beaufschlagt werden können. Die elektrischen Abscheider sind so ausgelegt, daß sie von ihrem Aufbau mit den in der Praxis verwendeten Elektrofiltern vergleichbar sind. Die wesentlichen geometrischen Abmessungen sowie einige Kenndaten der Hochspannungsumsetzanlage finden sich in Tabelle 3-2. Alle elektrischen Betriebsgrößen (Abscheidenspannung bzw. Abscheidestromstärke, regelungstechnische Behandlung von Überschlügen u.a.) sowie Klopfintervalle und Klopfdauer lassen sich frei einstellen.

Die gesamte Versuchsanlage ist isoliert und mit elektrischen Begleitheizungen versehen. Die Temperatur des Rauchgases wird an fünf Meßstellen (TI01-TI05) sowie an den vier Probenahmestellen (PN1-PN4) gemessen. Zusätzlich wird die Wandtemperatur der Anlage an neun Positionen erfaßt.

Die Meßstrecken an den Probenahmestellen PN1-PN4 sind gemäß den Anforderungen der VDI-2066 (Staubmessungen in strömenden Gasen) ausgeführt [VDI 2066]. Die Probenahmesonden sind so eingebaut, daß Rastermessungen über den Rohrquerschnitt möglich sind. Die Rasterpunkte werden dazu ebenfalls nach der VDI-2066 festgelegt.

Eine „Kurzschlußleitung“ zwischen Absaugung und Rückführung in den Rauchgaskanal ermöglicht einen Kreislaufbetrieb zum An- und Abfahren der Anlage. Dadurch wird eine Säuretaupunktsunterschreitung verhindert und ein stationärer Versuchsbetrieb überhaupt erst ermöglicht. Im Betrieb mit Rauchgas wird die „Kurzschlußleitung“ mit einer Klappe gesperrt.

Tabelle 3-1: Leistungsdaten der verschiedenen Aggregate in TADERA.

<b>Kühlluftgebläse G1</b>		
Volumenstrom	950 m <sup>3</sup> /h	
Drehzahl	3100 U/min	
Temperatur	120°C	35°C
Druckdifferenz	5000 Pa	6380 Pa
Leistungsbedarf	1.9 kW	4.4 kW
<b>Saugzuggebläse G2</b>		
Volumenstrom	900 m <sup>3</sup> /h	
Drehzahl	3480 U/min	
Temperatur	250°C	35°C
Druckdifferenz	5000 Pa	8570 Pa
Leistungsbedarf	1.39 kW	3.3 kW
<b>Durchflußerhitzer DH1</b>		
Nennleistung	11 kW	
Volumenstrom	900 m <sup>3</sup> /h	
max. Temperatur	400°C	
Anschlußwerte	400 V	15.9 A
<b>Zyklon ZY</b>		
Radius Außen	400 mm	
Radius Tauchrohr	150 mm	
Druckverlust	1000 Pa	
Einlauf	86 * 176 mm	
<b>Wärmetauscher W1</b>		
Temp. (min./max.)	170°C	250°C
Innenrohre	16 * 1.25 * 1680 mm, 145 Stück	
Austauschfläche	12.26 m <sup>2</sup>	

Tabelle 3-2: Wichtigste Daten der Elektrofilter E1 und E2.

<b>Geometrische Abmessungen von E1 und E2</b>	
Gassenbreite $2s$	200 mm
Anzahl der Gassen $n_G$	4
Anzahl der Bunker $n_B$	2
Abstand der Sprühelektroden $d$	100 mm
Länge Niederschlagselektroden $L_{NE}$	1400 mm
Höhe Niederschlagselektroden $h_{NE}$	600 mm
Durchmesser der Sprühelektroden $r_{SE}$	1 mm
<b>Hochspannungsumsetzanlage</b>	
Anschlußleistung	0.7 kW
Scheitelwert Leerlaufgleichspannung	70 kV
Scheitelwert Widerstandslast	64 kV
arith. Mittelwert bei Widerstandslast	40 kV
Nennausgangsstrom	10 mA

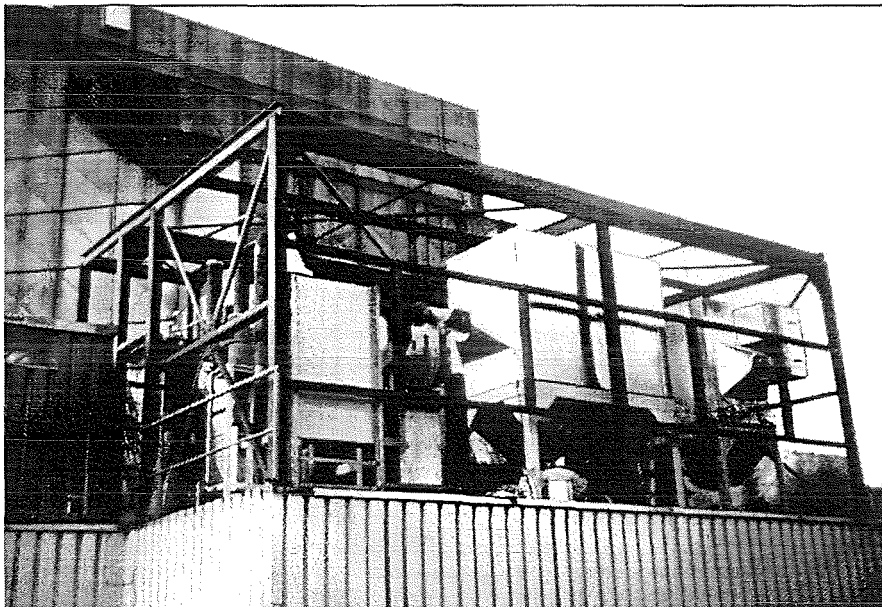
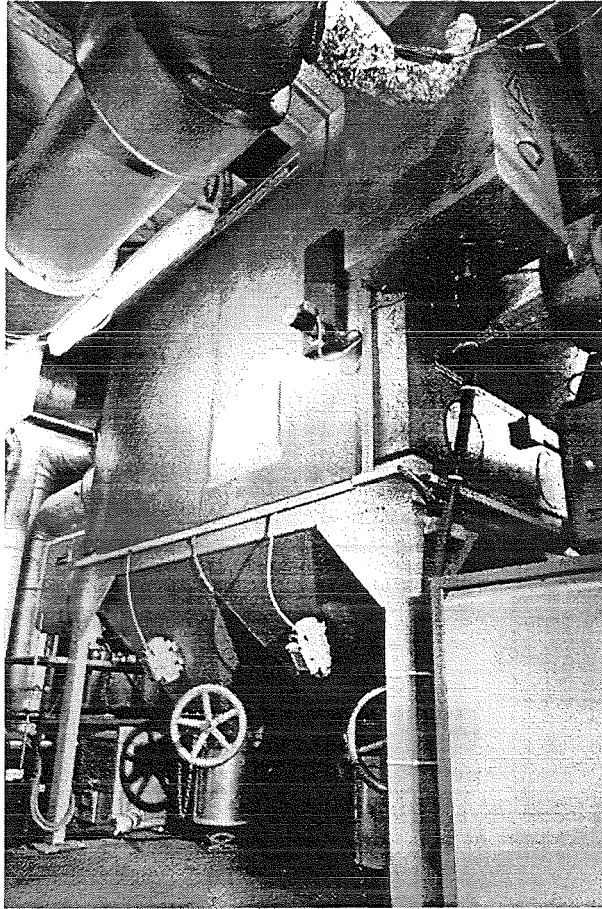


Abbildung 3-3: Gesamtansicht der Versuchsanlage TADERA während des Aufbaus.  
Zu erkennen sind die beiden Elektrofilter sowie der Wärmetauscher.



*Abbildung 3-4: Ansicht des Elektrofilters E1. Zu erkennen sind die Unwuchtmotoren an den Bunkern, der Antrieb für das mechanische Klopfwerk und die Hochspannungszuführung.*

Einen Eindruck von den Dimensionen und dem Aussehen der Versuchsanlage vermitteln die Abbildungen 3-3 und 3-4. Sie zeigen eine Ansicht der Anlage während des Aufbaus ohne Verkleidung des Housings und eine Ansicht des Elektrofilters E1.

### **3.3 Beschreibung der Versuchsanlage TAMARA**

Neben Messungen am HKW Mannheim wurden auch Experimente an der halbtechnischen Abfallverbrennungsanlage TAMARA im Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt. TAMARA besteht aus allen wesentlichen Komponenten einer Großanlage. Sie besitzt jedoch einen deutlich größeren Betriebsbereich, kann flexibel den Erfordernissen des jeweiligen Versuchsbetriebes angepaßt und im Gegensatz zu einer Großanlage konstant unter definierten Bedingungen gefahren werden. Die Anlage ist ausgelegt auf einen Mülldurchsatz von 200 kg/h

und eine thermische Leistung von 450 kW. Abbildung 3-5 zeigt eine Verfahrensskizze der Versuchsanlage.

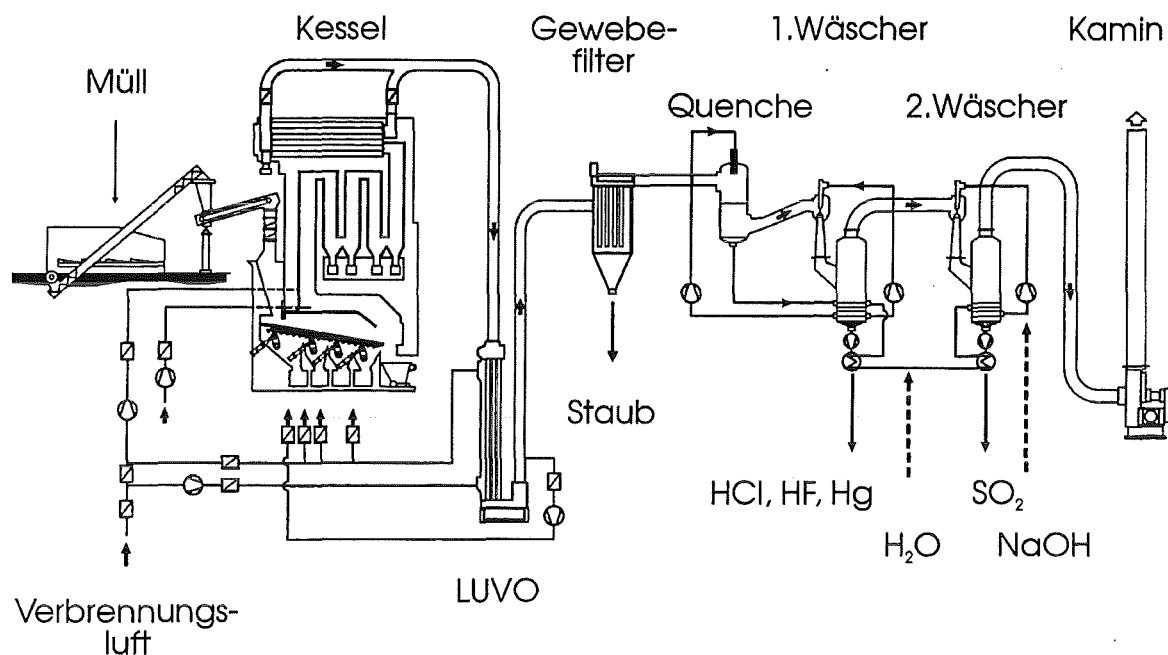


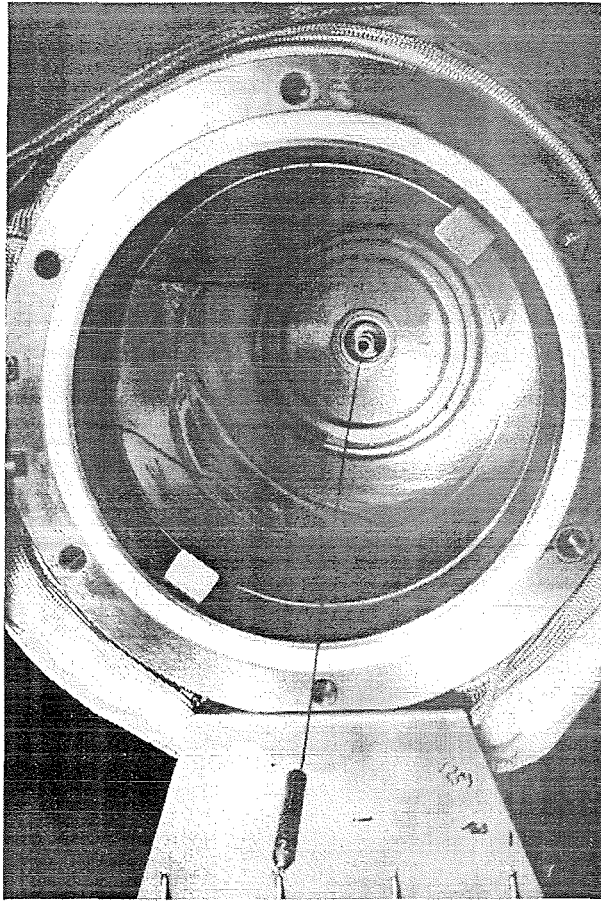
Abbildung 3-5: Schematische Darstellung der Versuchsanlage TAMARA.

Vorteilhaft ist bei TAMARA die Möglichkeit, an nahezu jeder beliebigen Stelle der Anlage messen zu können. Zusätzlich werden sämtliche Betriebsdaten online kontinuierlich erfaßt.

Bei der Versuchsdurchführung und Interpretation der Ergebnisse sind einige Besonderheiten von TAMARA im Vergleich zu großtechnischen Anlagen zu beachten. Aufgrund des relativ homogenen, vorzerkleinerten Mülls und der definierten Feuerungsbedingungen erreicht man in TAMARA einen hervorragenden Ausbrand sowohl in der Schlacke als auch im Filterstaub. Die Filterstaubkonzentrationen liegen zusätzlich mit ca. 500 mg/Nm<sup>3</sup> relativ niedrig. Infolge dessen liegen über 95% der PCDD und PCDF in der Gasphase vor. Der Anteil an partikelgebundenen, organischen Verbindungen ist gegenüber der Gasphase vernachlässigbar. Bei Versuchen an Großanlagen ist dies nicht der Fall.

### 3.4 Beschreibung des Labor-Rohrelektrofilters

Wie bereits ausgeführt, wurde für experimentelle Untersuchungen an der halbertechnischen Anlage TAMARA des Forschungszentrums Karlsruhe und für Laborversuche ein mobiles Rohrelektrofilter (MRE) gebaut.



*Abbildung 3-6: Innenansicht des Rohrelektrofilters mit Sprühelektrode und herausziehbarer Niederschlagslektrode.*

Abbildung 3-6 zeigt eine Innenansicht des MRE. Es handelt sich um ein horizontal angeordnetes, einstufiges und einfeldriges Rohrelektrofilter. Ausgelegt ist es auf eine Durchsatzleistung von 1-5 Nm<sup>3</sup>/h. Über einen elektrischen Heizmantel können Temperaturen bis 500°C eingestellt werden. Ein Staubaustrag im Betrieb ist nicht möglich. Um den Filterstaub nach Versuchsende schnell aus dem heißen Gehäuse entfernen zu können, ist die Niederschlagslektrode als eingelegtes zylindrisches Blech ausgeführt. Mittels geeigneter Vorrichtungen kann die Niederschlagslektrode mit dem abgeschiedenen Staub auch bei Filtertemperaturen um 500°C innerhalb weniger Minuten ausgebaut werden. Die wichtigsten geometrischen Abmessungen und Auslegungsdaten des MRE sind in Tabelle 3-3 aufgeführt. Die Hochspannungsversorgung ermöglicht eine stufenlose Regelung der Spannung bis maximal 60 kV sowie die Fahrweise an der Überschlagsgrenze.



Tabelle 3-3: Geometrische Abmessungen und Auslegungsdaten des Rohrelektrofilters.

Durchmesser Niederschlagselektrode $2 r_{NE}$	200 mm
Länge Niederschlagselektrode $L_{NE}$	500 mm
Durchmesser Sprühelektrode $2 r_{SE}$	1 mm
Anschlüsse	KF DN 16
Maximaler Volumenstrom	5 Nm <sup>3</sup> /h
Maximale Auslegungstemperatur	500°C

### 3.5 Beschreibung der Probenahmesysteme

Die Probenahmesysteme müssen eine Reihe von Anforderungen erfüllen. Zunächst sind Unterschiede zwischen den Probenahmesystemen besonders bei Bilanzierungsexperimenten unbedingt zu vermeiden. Daher müssen an allen Meßstellen die gleichen Probenahmebedingungen vorliegen, was durch die Verwendung einheitlicher Systeme erreicht werden kann. Weiterhin muß besonders auf der Rohgasseite der Staubabscheider eine isokinetische Probenahme zur Gewinnung einer repräsentativen Staubprobe gewährleistet sein. Zudem ist es erwünscht, einen möglichst großen Anteil der Stäube schnell aus dem Gasstrom zu entfernen. Dadurch kann einer Artefaktbildung durch Adsorption gasförmiger Komponenten am Staub entgegengewirkt werden. Eine getrennte Erfassung von Partikelphase und Gasphase ergibt schließlich Informationen über die Verteilung von PCDD und PCDF auf die verschiedenen Aggregatzustände. Im Hinblick auf technische Minderungsmaßnahmen in Staubabscheidern kommt dieser Information eine fundamentale Bedeutung zu [Vogg 1994a].

Verwendet wurde daher das im Forschungszentrum Karlsruhe entwickelte, modular aufgebaute Langzeit-Probenahmesystem (LPS, siehe Abbildung 3-7). Es ermöglicht eine isokinetische Absaugung eines Teilstromes aus einem Abgasstrom. Dabei werden zur strengen Einhaltung der Isokinetik von Haupt- und Teilstrom alle Systemdrücke, die Temperatur und die Hauptbestandteile des Abgases kontinuierlich erfaßt und die Absauggeschwindigkeit entsprechend geregelt (Regelabgleich einmal pro Sekunde). Die Stäube werden bei 180°C auf einem Planfilter abgeschieden, rohgasseitig wird ein Zyklon zur Grobstaubabscheidung vorgeschaltet (siehe Abbildung 3-8 und Abbildung 3-9).

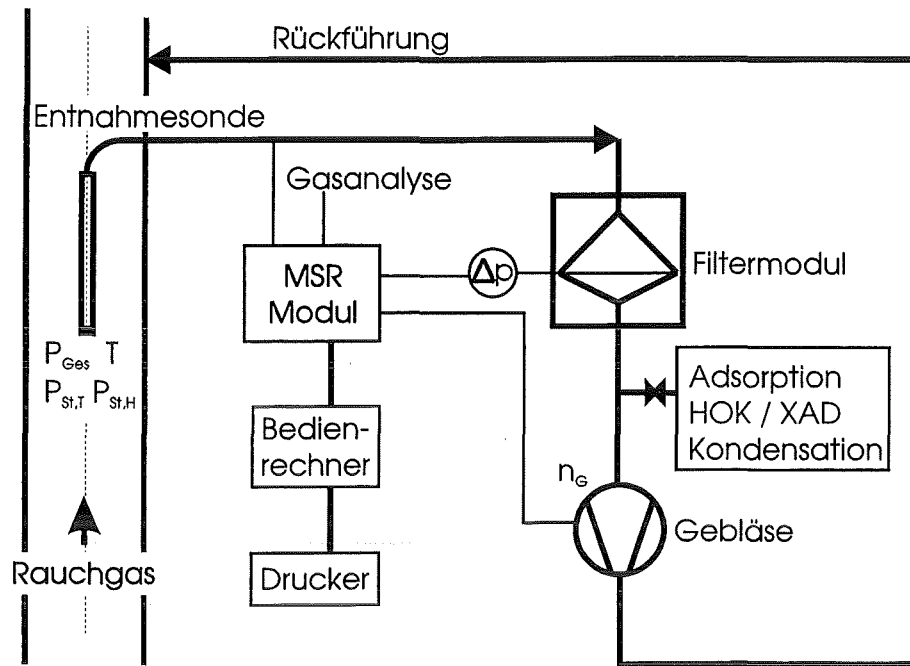


Abbildung 3-7: Verfahrensfließbild des Langzeitprobenahmesystems LPS.

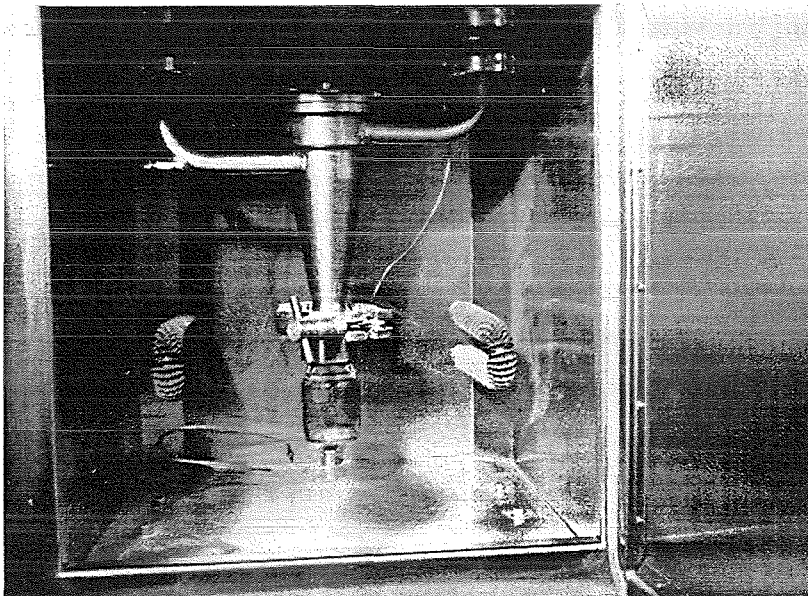


Abbildung 3-8: Ansicht des Zyklonmodules des Langzeitprobenahmesystemes.



Abbildung 3-9: Ansicht des Filtermodules des Langzeitprobenahmesystemes.

Aufgrund der stark korrosiven Rauchgase sind sämtliche metallischen Oberflächen, die mit dem Rauchgas in Berührung kommen, gemäß VDI 3499 in Titan ausgeführt. Für Schlauchverbindungen wird PTFE verwendet, als Planfilter kommen PTFE-Membranfilter zum Einsatz. Grundlage dieser Materialwahl sind Untersuchungen von Hunsinger [Hunsinger 1994]. Er konnte zeigen, daß die Verwendung von Teflonschläuchen anstelle von Silikonschläuchen und von PTFE-Membranfiltern anstelle von Quarzfaserfiltern zu reproduzierbar höheren PCDD- und PCDF-Meßwerten führt.

Aus dem abgesaugten Gasstrom wird nach der Staubabscheidung ein kleinerer Nebenstrom von 0.7-1.0 Nm<sup>3</sup>/h abgezweigt, der zur Messung der gasförmigen Anteile an PCDD und PCDF dient. Die Beprobungstechnik baut auf den Untersuchungen im Forschungszentrum Karlsruhe auf [Kreisz 1994]. Das Rauchgas wird dazu zunächst auf 110°C abgekühlt und die Aromaten auf Herdofenkoks oder Amberlite XAD16 adsorbiert. Entgegen den Empfehlungen der VDI 3499 wurden keine Polyurethanschäume oder Amberlite XAD2-Harze verwendet, da diese für die Beprobung von PCBz ungeeignet sind. Nach der Adsorptionsstufe wird die Feuchte auskondensiert und das Rauchgas in einer Kieselgelschüttung getrocknet, bevor es einen elektronischen Massendurchflußmesser durchströmt. Die Beprobungsdauer lag bei den Versuchen im allgemeinen bei drei bis vier Stunden. Eine Ansicht der Gasbeprobungsstrecke zeigt Abbildung 3-10.

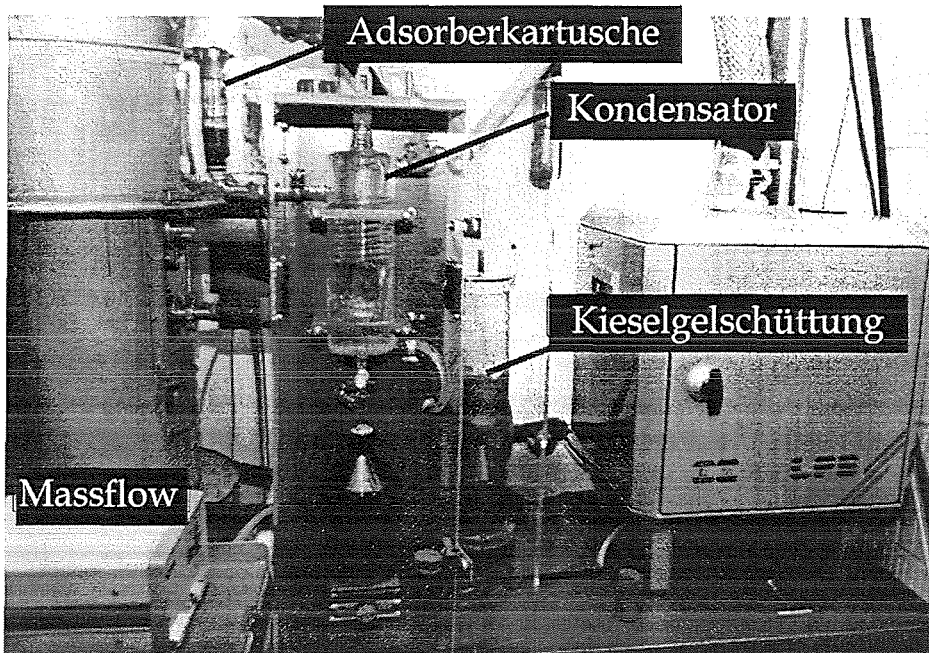


Abbildung 3-10: Ansicht einer Gasbeprobungsstrecke im Anschluß an die Staubabscheidung in Zyklon- und Filtermodul.

### 3.6 Beschreibung der verwendeten Analytik

#### 3.6.1 Probenvorbereitung und anorganische Analysen

In geringen Mengen anfallende Stäube, wie z.B. die Rohgasstäube, wurden in einer Pistillmühle mit Mahlbecher und Pistill aus Achat gemahlen und anschließend in Rotationsprobenteilern auf Probengröße geteilt. Die in größeren Mengen anfallenden Stäube, wie z.B. die Elektrofilterausträge, wurden zunächst in Riffelteilern auf einige Hundert Gramm geteilt, in einer Planetenkugelmühle mit Mahlbechern und Mahlkörpern aus Achat gemahlen und schließlich ebenfalls in Rotationsprobenteilern auf Probengröße geteilt.

Für die Bestimmung der Metallgehalte wurden Staubproben von 100-300 mg bei 200°C in PTFE-Autoklaven mit einer Mischung aus HNO<sub>3</sub>/HCl/HF aufgeschlossen. Angewandt wurde die Total Reflektierende Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA). Details zu diesem Analysenverfahren finden sich in [Prange 1991].

Zur Anionenanalyse wurden die Feststoffproben mit überkritischem Dampf aufgeschlossen. Die Analyse selbst erfolgte durch Ionenchromatographie [Weiß 1983].

Die Bestimmung des TOC-Gehaltes der Feststoffproben erfolgte durch Verbrennung in einer Sauerstoffatmosphäre und IR-Detektion des entstandenen CO<sub>2</sub>.

### 3.6.2 PCDD und PCDF Analytik

Die Methoden zur PCDD und PCDF Analytik beruhen auf den von VDI und EPA [VDI 3499, EPA 1990] vorgegebenen Standardmethoden.

#### 3.6.2.1 Feststoffproben

Die homogenisierten Filterstäube werden mit 10-12%iger Salzsäure aufgeschlossen. Der Rückstand wird durch Zentrifugieren abgetrennt, gefriergetrocknet und unter Rückfluß im Soxhlett mit Toluol extrahiert. Die HCl-Phase wird zweimal mit n-Hexan im Scheidetrichter ausgeschüttelt, die wässrige Phase verworfen und das n-Hexan mit dem Toluol-Extrakt aus der Rückstandsextraktion vereinigt.

Anschließend werden die PCP durch Ausschütteln mit alkalischer  $K_2CO_3$ -Lösung als Phenolate in die wässrige Phase überführt, mit Essigsäureanhydrid acetyliert, mit Dichlormethan rückextrahiert und eingengt.

PCBz, PCDD und PCDF werden säulenchromatographisch getrennt. Zur Analyse werden zwei separate GC/MS Bestimmungen durchgeführt. Die derivatisierten PCP werden zusammen mit den PCBz durch GC/MSD (Gaschromatographie/niedrig auflösende Massenspektrometrie) bestimmt. Die PCDD und PCDF werden mit einem  $C_{13}$ -markierten Ausbeutestandard versetzt und entweder durch GC/MSD oder GC/HRMS (Gaschromatographie/hochauflösende Massenspektrometrie) bestimmt.

Die Identifizierung der Substanzen erfolgt sowohl über die Retentionszeit, als auch über das Verhältnis zweier m/z-Peaks (Masse/Ladung) im Massenspektrum. Innerhalb bestimmter Fehlergrenzen müssen beide Kriterien erfüllt sein.

Die Quantifizierung erfolgt über die Integrale im Einzelionenchromatogramm.

#### 3.6.2.2 Adsorberproben

Die als Adsorber verwendeten Materialien (XAD Harze und Kohle) werden mit  $C_{13}$  markierten, internen Standards versetzt und in einem Heißdampf-Soxhlett mit Dichlormethan extrahiert. Das Extrakt wird anschließend eingengt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt auf dem gleichen Wege wie bei den Feststoffproben, der nächste Schritt ist das Ausschütteln mit  $K_2CO_3$ -Lösung.

#### 3.6.2.3 Materialien und Geräte

Die XAD Harze wurden vor der Probenahme jeweils mit Methanol, Aceton und Dichlormethan im Soxhlett unter Rückfluß gereinigt, getrocknet und im Kühlschrank aufbewahrt.

Sowohl für die Reinigung der XAD Harze, als auch die Aufarbeitung der Proben wurden ausschließlich Reagentien und Lösungsmittel der Reinheitsgrade „zur Rückstandsanalyse“ oder „zur Spektroskopie“ eingesetzt.

Die Injektion der Proben in die HRGC/MSD bzw. HRGC/HRMS erfolgte mit einem Autosampler. Die verwendeten Geräte und Säulen sind in Tabelle 3-4 zusammengefaßt.

Tabelle 3-4: *Verwendete Geräte und Säulen für die organische Analytik.*

	HRGC/MSD	HRGC/HRMS
GC	HP 5890 CG	HP 5890 CG
MS	HP 5979 MSD	VG-Autospec
Säule	Firma J&W Scientific: DB5 (5% Phenyl- in Methylpolysiloxan), 30 m * 0,25 mm id; 0,2 µm Filmdicke	Firma Supelco: SP2331, (polare Säule) 60 m * 0,25 mm id; 0,2 µm Filmdicke
Methode	Selective ion monitoring	Selective ion monitoring

## 4 Experimentelle Untersuchungen

Aus Gründen der Vertraulichkeit werden in den folgenden Ausführungen die Namen der jeweils untersuchten Anlagen verschlüsselt. Sie werden nur dann genannt, wenn sie bereits an anderer Stelle publiziert worden sind bzw. wenn es sich um Messungen handelt, die im Rahmen dieser Arbeit an dem HKW Mannheim durchgeführt wurden.

### 4.1 Charakterisierung von Filterstäuben

#### 4.1.1 Allgemeines

Die Filterstäube haben, wie bereits ausgeführt, eine zweifache Bedeutung. Einerseits besitzen sie ein erhebliches toxisches Potential. Die Ursache dafür ist die Kondensation von Schwermetallen wie z.B. Cadmium und Blei auf den Stäuben und die Adsorption von schwerflüchtigen organischen Verbindungen wie z.B. PCDD und PCDF (siehe Tabelle 2-4). Darüberhinaus sind die Filterstäube aber auch aktiv an der Bildung von PCDD, PCDF und anderen chlorierten Kohlenwasserstoffen nach der de-Novo Synthese beteiligt (siehe Kapitel 2.1.5).

Trotz dieser Bedeutung der Filterstäube in der Abfallverbrennung finden sich erstaunlicherweise in der Literatur kaum umfassende Angaben zu ihrer Charakterisierung. In der Regel wird nur die chemische Zusammensetzung angegeben [z.B. *Griepink 1987, Clapp 1988, Borchers 1989, Reimann 1990*]. Relativ häufig untersucht ist auch das Elutionsverhalten solcher Stoffe im Hinblick auf eine Inertisierung, Deponierung oder Wiederverwendung [*Gruber 1984, Cernuschi 1990, Kirby 1994, Eighmy 1995*], besonders im Zusammenhang mit der Entwicklung des im Forschungszentrums Karlsruhe entwickelten 3R-Verfahren [*Vogg 1988b, Vehlow 1990*]. Vereinzelt finden sich auch Angaben zu physikalischen Eigenschaften, wie BET-Oberflächen und Partikelgrößenverteilungen [*Ontiveros 1989, Hoffmann 1990*]. Zusammenhänge zwischen dem Kohlenstoffgehalt und der spezifischen BET-Oberfläche, sowie die Verteilung von einzelnen Elementen über der Partikelgröße sind bekannt, werden aber nur selten anhand von Meßdaten belegt [*Zink 1988, Vehlow 1992*]. Unterschiede zwischen den Ergebnissen von Laboruntersuchungen und Messungen an Großanlagen zeigen, daß auch der Vorgeschichte der Filterstäube, z.B. Alter und Verweilzeiten in verschiedenen Temperaturbereichen, eine erhebliche Bedeutung für die Aktivität der Flugstäube zukommt. Auf den Zusammenhang dieser Aspekte mit den Flugstaubeigenschaften wird in der Literatur nicht eingegangen.

Es war daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit zunächst erforderlich, den Stand der Kenntnis zu physikalischen und chemischen Eigenschaften zusammenzufassen und zusätzlich mit umfassenden eigenen Ergebnissen zu ergänzen.

#### 4.1.2 Morphologie und Partikelgrößenverteilungen

Bei Filterstäuben aus MVA handelt es sich überwiegend um weiß/gelbliche bis graue Stäube mit einzelnen schwarzen, hauptsächlich aus Kohlenstoff bestehenden Partikeln. Für diese kohlenstoffhaltigen Partikel wird besonders im Zusammenhang mit der de-Novo Synthese von PCDD und PCDF häufig der Begriff „partikulärer Kohlenstoff“ verwendet.

Die Kohlenstoffpartikel zeigen ein flaches/plättchenartiges oder flockenartig/körniges Aussehen. Untersuchungen mit Hilfe von Lichtmikroskop und REM ergaben, daß sich in den Filterstäuben aller Anlagen drei Grundstrukturen identifizieren ließen (siehe Abbildung 4-1).

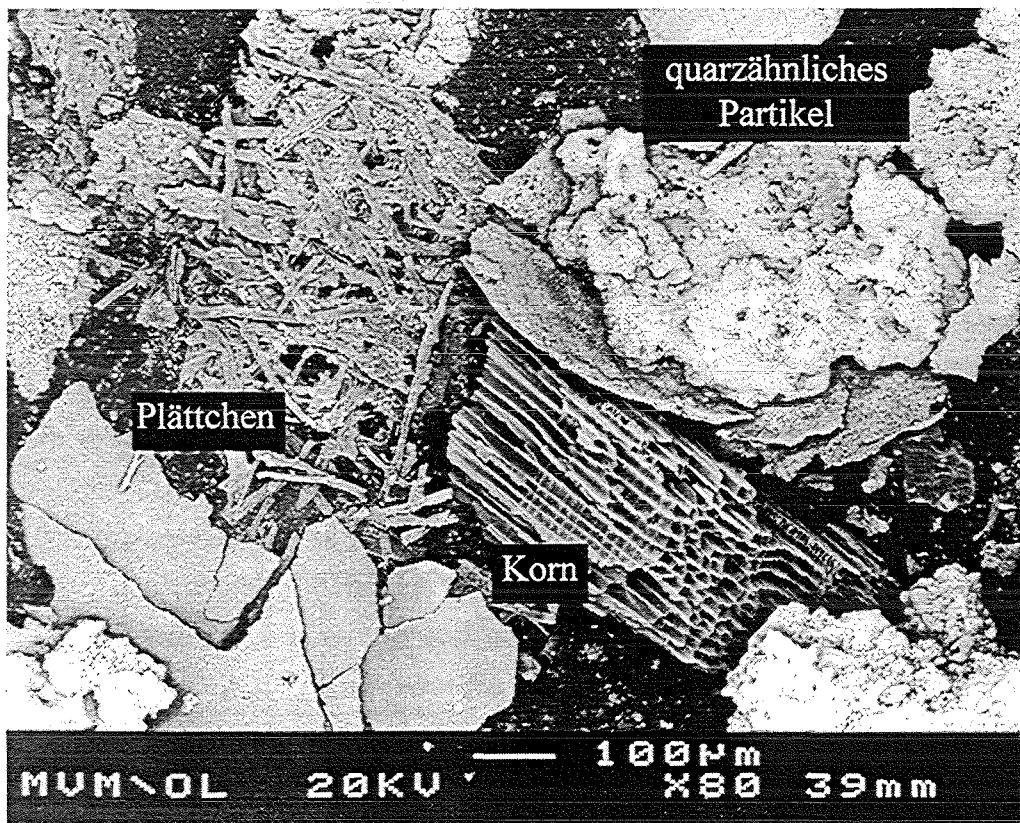


Abbildung 4-1: REM Aufnahme von Flugstaub der MVA G, Siebfraktion 300-800 µm; Vergrößerung 80fach.

Die flachen/plättchenartigen Kohlenstoff-Partikel besitzen eine fasrige Struktur, während die flockenartig/körnigen Partikel eine wabenförmige Struktur aufweisen. Die



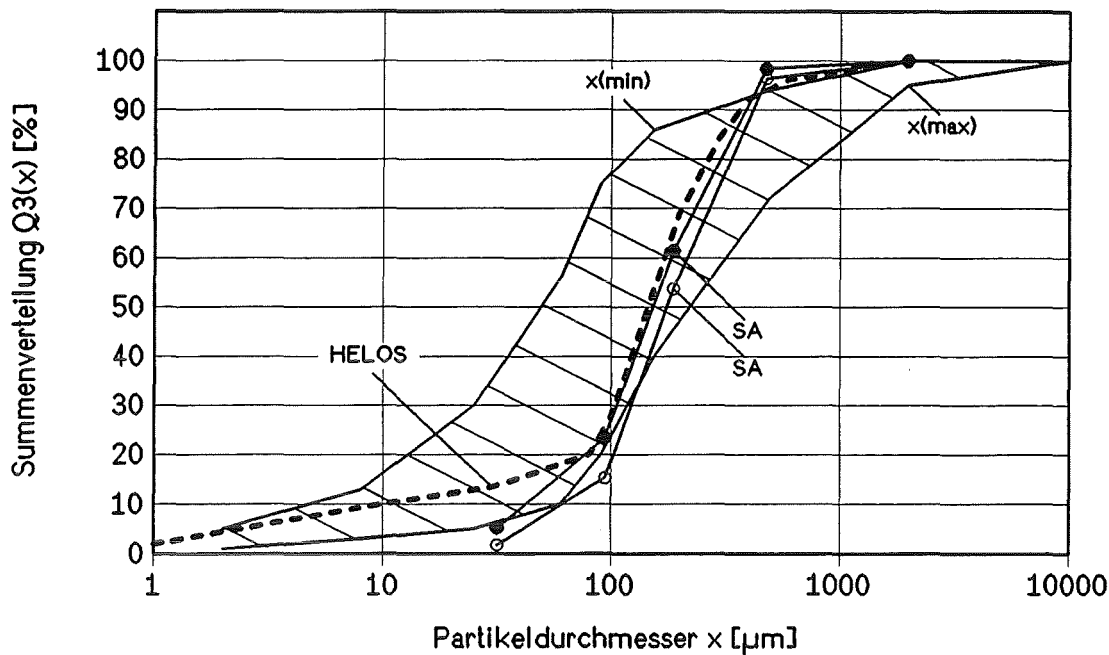
überwiegende Zahl der Partikel besitzt jedoch erwartungsgemäß eine quarzähnliche Struktur.

Das Ursprungsmaterial der „Körner“ ist aufgrund der Struktur sehr wahrscheinlich Holz. Das Ausgangsmaterial der fasrigen „Plättchen“ läßt sich dagegen sicher auf Papier zurückführen. Erstens wurden Partikel gefunden, auf denen noch deutlich Buchstaben zu erkennen waren. Zweitens wurden zusätzlich Färbeversuche nach Herzberg an einzelnen Fasern durchgeführt. Bei diesem Verfahren werden einzeln aus dem Partikel herauspräparierte Fasern mit 0.1 m Natronlauge aufgequollen und dann mit Chlorzinkjodlösung angefärbt [Harders 1974]. Diese Versuche ergaben eindeutig, daß es sich bei den Fasern tatsächlich um Papier- oder Pappefasern handelt [Birnbäum 1995c].

Die Stäube sind aufgrund der hohen Chloridkonzentrationen sehr stark hygroscopisch und neigen zur Agglomeration. Dementsprechend ist ihre Schüttdichte empfindlich abhängig von den Umgebungsbedingungen und der Behandlung der Probe. Die Partikeldichte liegt im Bereich von Quarz, für die kohlenstoffhaltigen Partikel deutlich niedriger.

Abbildung 4-2 zeigt die Ober- und Untergrenzen für Partikelgrößenverteilungen von Filterstäuben, wie sie von Hartlen und Elander angegeben wurden [Hartlen 1986]. Es handelt sich um breite Verteilungen zwischen ca. 1 µm bis über 1000 µm. Die Partikelgrößenverteilungen streuen dabei sehr stark. Einzelne Partikel, z.B. unvollständig verbrannte Textilreste, können Abmessungen von mehreren Millimetern erreichen. Dabei handelt es sich allerdings nicht um Äquivalentdurchmesser.

Ebenfalls eingetragen sind die Minimal- und Maximalwerte der Verteilungen, die über einen Zeitraum von 11 Wochen am HKW Mannheim gemessen wurden. Die Anlage wurde in diesem Zeitraum bei konstanter Last betrieben. Es ist zu erkennen, daß diese Werte in den von Hartlen und Elander angegebenen Bereich fallen, jedoch wesentlich steiler sind und im Vergleich wenig streuen. Im Bereich unter 100 µm zeigen die mit Siebanalyse und Laserbeugungsspektroskopie gemessenen Partikelgrößenverteilungen deutliche Unterschiede.



- x(min) Untergrenze der Partikelgrößenverteilung nach [Hartlen 1986]  
 x(max) Obergrenze der Partikelgrößenverteilung nach [Hartlen 1986]  
 SA Filterstaub des HKW Mannheim (1995) gemessen durch Siebanalyse  
 HELOS Filterstaub des HKW Mannheim (1995) gemessen mit Laserbeugungs-  
 spektroskopie

Abbildung 4-2: Partikelgrößenverteilungen für Filterstäube. Aufgetragen sind die Grenzen nach [Hartlen 1986] sowie eigene Messungen über einen Zeitraum von 11 Wochen an dem HKW Mannheim.

#### 4.1.3 Chemische Zusammensetzung

Von großer Bedeutung für die Staubabscheidung und die de-Novo Synthese ist die Tatsache, daß die einzelnen Substanzen nicht homogen über sämtliche Partikelgrößen verteilt sind. Schwermetalle werden im allgemeinen als flüchtige Chloride aus dem Feuerraum ausgetragen und kondensieren im kälteren Teil der Anlage auf dem Flugstaub [Brunner 1986, Schneider 1986]. Hierbei ist die äußere Oberfläche entscheidend, so daß es zu einer ausgeprägten Anreicherung dieser Substanzen im Feinstaub kommt [Zink 1988, Ontiveros 1989, Buchholz 1993]. Dagegen wird der partikuläre Kohlenstoff vor allem durch Entrainment mitgerissen und ist in den Grobstäuben angereichert.

Tabelle 4-1 zeigt die Konzentrationen an Kupfer, Chlorid und Kohlenstoff in den Staubausträgen der Serienschaltung von Zyklon und anschließendem Planfilter im

Langzeitprobenahmesystem. Der Zyklon dient dabei zur Abscheidung des Grobstaubes. Die Kupferkonzentrationen liegen in den feineren Planfilterstäuben um einen Faktor 5 bis 15, die Chloridkonzentrationen (mit zwei Ausnahmen) um einen Faktor 4 bis 9 höher als in den Zyklonstäuben. Auch die Anreicherung des Kohlenstoffes in den Grobfractionen ist sehr deutlich zu erkennen.

*Tabelle 4-1: Konzentrationen an Kupfer, Chlorid und Kohlenstoff in den Staubausträgen einer Serienschaltung aus Zyklon und Planfilter.*

	Messung 1		Messung 2		Messung 3		Messung 4	
	Zyklon	Filter	Zyklon	Filter	Zyklon	Filter	Zyklon	Filter
Kupfer [ppm]	617	3812	491	3626	572	3354	546	3397
Chlorid [%o]	40	228	44	201	113	228	40	234
Kohlenstoff [%o]	14,1	0,4	15,4	0,4	16,2	0,3	15,2	0,7

	Messung 5		Messung 6		Messung 7		Messung 8	
	Zyklon	Filter	Zyklon	Filter	Zyklon	Filter	Zyklon	Filter
Kupfer [ppm]	446	4473	463	3525	776	4900	372	5643
Chlorid [%o]	55	184	21	197	26	233	42	288
Kohlenstoff [%o]	13,9	1,9	14,8	1,7	14,9	1,4	12,7	0,4

	Messung 9		Messung 10		Messung 11		Messung 12	
	Zyklon	Filter	Zyklon	Filter	Zyklon	Filter	Zyklon	Filter
Kupfer [ppm]	565	4295	368	3634	398	2865	573	2905
Chlorid [%o]	41	274	39	276	44	282	34	259
Kohlenstoff [%o]	15,8	0,4	16,8	0,2	14,9	0,2	14,4	1,9

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Darstellung der Kupferkonzentrationen in verschiedenen Siebfraktionen von Elektrofilterstäuben aus Müllverbrennungsanlagen. Abbildung 4-3 zeigt die Kupferkonzentrationen in Siebfraktionen aus Filterstaub der MVA B aus dem Jahr 1994 und aus Staub des HKW Mannheim vom 14.3.1995. Deutlich ist die Anreicherung des Kupfers in den Feinfraktionen zu erkennen. Zu beachten ist auch, daß Feinpartikel durch Agglomeration in gröbere Siebfraktionen verschleppt

werden. Die tatsächlichen Unterschiede in den Kupferkonzentrationen zwischen Feinfraktionen und Grobfraktionen liegen daher noch höher, als aus den aufgetragenen Meßwerten hervorgeht.

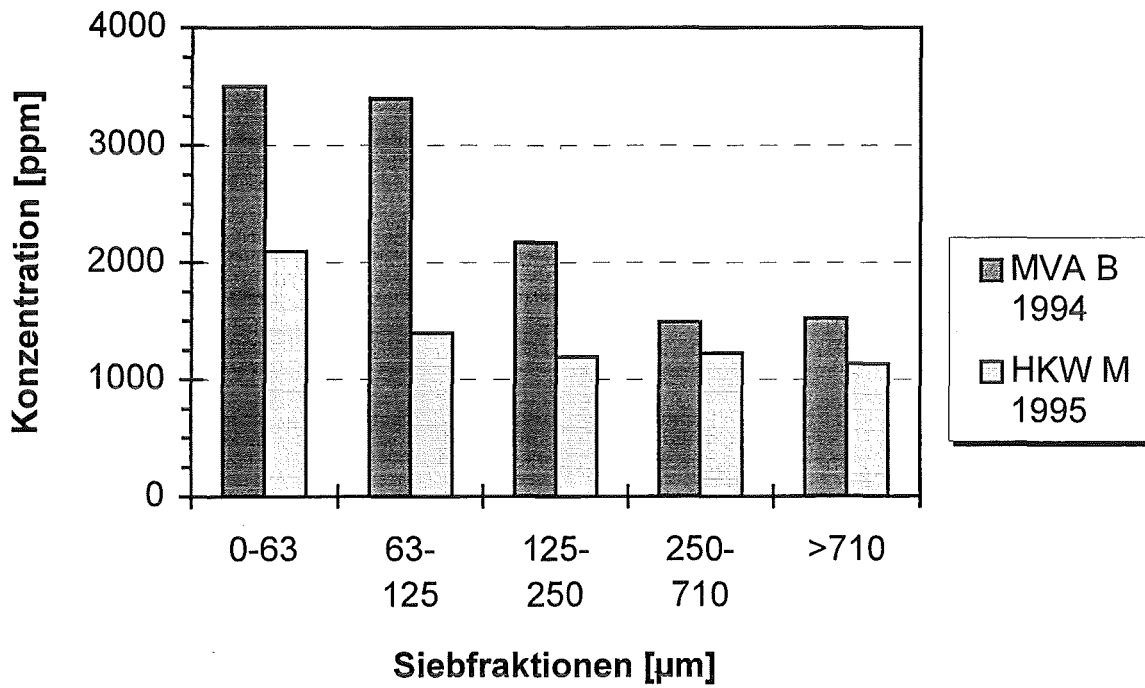


Abbildung 4-3: Kupferkonzentrationen in Siebfraktionen aus Staub der MVA B von 1994 und aus Staub des HKW Mannheim (HKW M) vom 14.3.1995.

Zur elementaren Zusammensetzung von Filterstäuben finden sich in der Literatur eine ganze Reihe von Angaben, die teilweise erheblich streuen. Die Ursachen dafür sind der schwankende Abfallinput, aber auch die Problematik einer repräsentativen Probenahme und Probenteilung, welche häufig nicht ausreichend beachtet wird [IAWG 1994].

Tabelle 4-2 zeigt die in der Literatur aufgeführten Konzentrationsbereiche. Ebenfalls angegeben sind die Ergebnisse aus der wöchentlichen Beprobung der Verbrennungsanlage in Mannheim über einen Zeitraum von 11 Wochen. Man erkennt, daß die Schwankungsbreiten der einzelnen Konzentrationen in einer Anlage bei konstanter Fahrweise mit wenigen Ausnahmen etwa bei einem Faktor 2 liegen. Sie sind meist deutlich kleiner, als die in der Literatur zu findenden Bereiche.

*Tabelle 4-2: Konzentrationen einzelner Elemente in Filterstäuben aus Literaturangaben sowie aus wöchentlichen Messungen am HKW Mannheim (HKW M) über einen Zeitraum von 11 Wochen (n.a. = nicht analysiert).*

Element	Literatur [ppm]	HKW M [ppm]
Al	25000-120000	n.a.
As	40-200	150-1420
Ca	40000-340000	130000-170000
Cd	100-1400	270-550
Cl	30000-200000	44200-87000
Cr	300-2000	470-1000
Cu	50-5000	860-1900
F	100-3000	n.a.
Fe	10000-60000	17600-23000
Hg	1-10	n.a.
K	30000-160000	34700-63300

Element	Literatur [ppm]	HKW M [ppm]
Mg	10000-20000	n.a.
Mn	400-4000	920-1430
Na	15000-80000	n.a.
Ni	100-1000	180-430
Pb	2500-25000	4500-18455
S	10000-50000	27900-47300
Sb	150-2500	580-1430
Si	40000-200000	n.a.
Sn	500-6000	1020-2150
Ti	3000-20000	6690-10200
Zn	5000-100000	18800-32200

Durch eine ständige Verbesserung der Feuerung in Abfallverbrennungsanlagen wurden die Restkohlenstoffgehalte in den Filterstäuben in den letzten Jahren deutlich gesenkt. Tabelle 4-3 zeigt die gemessenen Kohlenstoffkonzentrationen von Filterstäuben verschiedener Anlagen aus den Jahren 1986 bis 1994. Die Messung an den Stäuben aus den Jahren 1986 und 1990 erfolgte an Rückstellproben aus bereits abgeschlossenen Forschungsprojekten. Heute werden in den meisten Fällen Konzentrationen um 1 Gew.% oder sogar darunter erreicht. An dem HKW Mannheim (siehe Tabelle 4-4) wurden im Zeitraum zwischen dem 31.1.95 und 4.4.95 Konzentrationen zwischen 0.7 und 1.2 Gew.% mit einem mittleren Wert von 0.92 Gew.% gemessen. In diesem Zeitraum wurde die Anlage bei konstanter Dampfplast gefahren.

*Tabelle 4-3: Kohlenstoffkonzentrationen in verschiedenen Filterstäuben aus den Jahren 1986-1995.*

	Kohlenstoff [Gew.%]
MVA B 1986	4.1
MVA G 1986	1.6
MVA M 1990	1.0
MVA B 1994	0.6

*Tabelle 4-4: Kohlenstoffkonzentrationen in Filterstaub des HKW Mannheim (HKW M) vom 31.1.-4.4.95.*

	Kohlenstoff [Gew.%]
HKW M 31.1.95	0.9
HKW M 15.2.95	1.1
HKW M 28.2.95	0.7
HKW M 14.3.95	1.2
HKW M 4.4.95	0.7

#### 4.1.4 BET Oberfläche und Porenradialverteilungen

Aufgrund der katalytischen Wirkung von Filterstäuben bieten sich für deren nähere Charakterisierung Meßmethoden an, die allgemein zur Untersuchung von Katalysatoren eingesetzt werden. Eine wichtige Größe ist die spezifische Oberfläche, die neben der (sehr kleinen) äußeren Partikeloberfläche auch die innere Oberfläche in den Poren des Feststoffes erfaßt. Die Bestimmung erfolgt in der Regel nach der BET-Methode [DIN 66131]. Bei den eigenen Messungen wurde auch das sogenannte Einpunktverfahren nach Haul und Dümbgen verwendet [DIN 66132].

In Tabelle 4-5 sind BET-Oberflächen von Filterstäuben aus verschiedenen Anlagen aufgeführt. Die Werte liegen zwischen 2 und 10 m<sup>2</sup>/g. Die Messungen an dem HKW Mannheim vom 31.1.-14.3.95 zeigen, daß für eine großtechnische Anlage bei konstanter Fahrweise mit relativ konstanten Werten zu rechnen ist.

Eine Abhängigkeit der BET-Oberflächen von dem Kohlenstoffgehalt der Filterstäube ist naheliegend. Abbildung 4-4 zeigt die gemessenen BET-Oberflächen verschiedener Filterstäube und Filterstaubfraktionen in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt. In der Abbildung sind Daten aus der Literatur und Meßwerte aus eigenen Untersuchungen dargestellt.

Tabelle 4-5: BET-Oberflächen von Filterstäuben aus verschiedenen Anlagen; die Werte für Chicago und Toronto stammen aus [Eiceman 1983, Hoffmann 1990].

Anlage	BET [m <sup>2</sup> /g]
MVA G 1986	3.9
MVA M 1990	7.1
TADERA 1994	4.2
MVA B 1994	1.9
Chicago	7.9
Chicago	9.6
Toronto	2.6

Anlage	BET [m <sup>2</sup> /g]
HKW M 31.1.95	3.2
HKW M 15.2.95	3.2
HKW M 28.2.95	2.9
HKW M 14.3.95	2.9

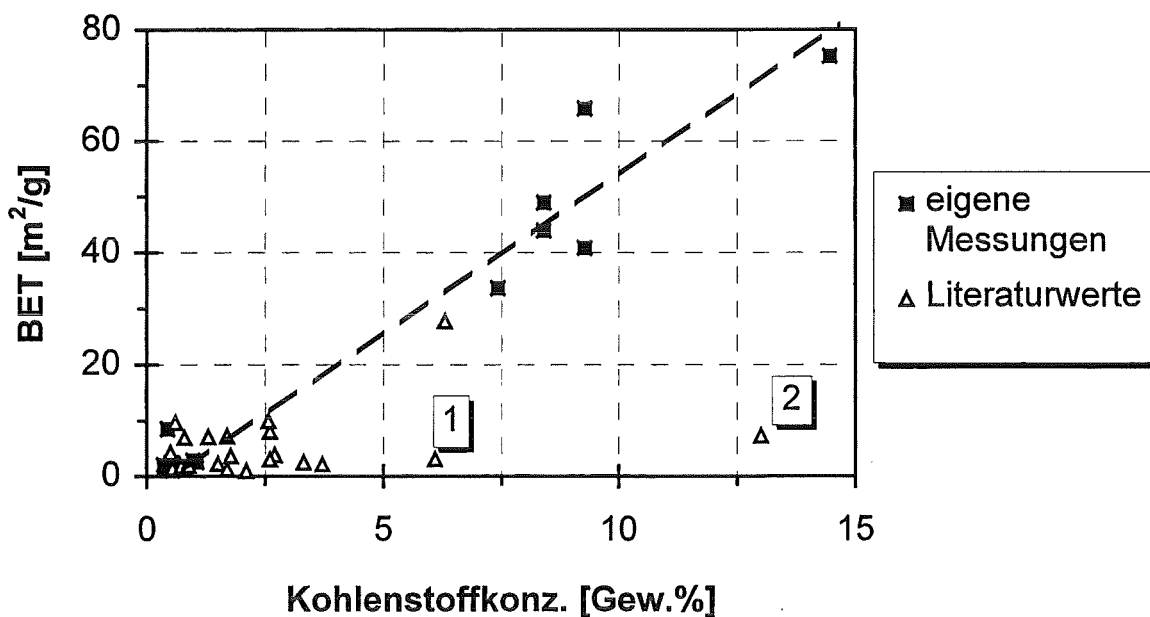


Abbildung 4-4: Spezifische Oberfläche (BET) über dem C-Gehalt für verschiedene Filterstäube und Filterstaubsiebfractionen [Birnbaum 1995c].

Aus der Abbildung ist zu entnehmen, daß die BET-Oberflächen mit dem Kohlenstoffgehalt zunehmen. Im Bereich mit Kohlenstoffgehalten von 0 bis 4 Gew.% läßt sich keine direkte Korrelation zwischen der Kohlenstoffkonzentration und der spezifischen Oberfläche ableiten. Die Oberflächenwerte schwanken zwischen 1 und 10 m<sup>2</sup>/g

(vergleiche auch Tabelle 4-5). Für Kohlenstoffgehalte von mehr als 5 Gew.% wurden Oberflächen von bis zu  $75 \text{ m}^2/\text{g}$  gemessen. Messungen an manuell aussortierten Kohlenstoffpartikeln ergaben BET-Oberflächen bis zu  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ . Extrapoliert man die Ausgleichsgerade durch die eigenen Meßpunkte auf Kohlenstoffkonzentrationen von 90-100% so erhält man BET-Oberflächen in dieser gemessenen Größenordnung. Sie liegen im Bereich schwach aktivierter Aktivkohlen. Diese Sachverhalte bestätigen den Zusammenhang zwischen BET-Oberfläche und Kohlenstoffkonzentration. Der Beitrag der restlichen Filterstaubanteile an der spezifischen BET-Oberfläche ist vernachlässigbar.

Besonders bei den niedrigen Kohlenstoffkonzentrationen zeigt sich die Problematik der Auswertung von Literaturdaten. Im allgemeinen sind die Vorgehensweise bei der Probenahme, Probenaufbereitung und anschließenden Messung nicht ausreichend dokumentiert. Erfahrungsgemäß werden besonders Glühverlustmessungen und Bestimmungen des TOC-Gehaltes nicht klar voneinander unterschieden. Die Meßpunkte 1 und 2 sind z.B. angesichts der eigenen Meßpunkte nicht nachvollziehbar.

Neben der spezifischen Oberfläche sind zur Charakterisierung von Feststoffen auch die Porositäten und Informationen über die Struktur des Porenraumes von Bedeutung. Entsprechende Informationen erhält man aus den Porenradienverteilungen, die einen Teil des Porenvolumens bestimmten Porendurchmessern zuordnen. Nach Vorgaben der IUPAC ist zwischen Mikroporen ( $d_p < 20 \text{ \AA}$ ), Mesoporen ( $20 \leq d_p \leq 500 \text{ \AA}$ ) und Makroporen ( $d_p > 500 \text{ \AA}$ ) zu unterscheiden. Für die Bestimmung der Porenradienverteilungen wurden Sorptionsmessungen durchgeführt und ausgewertet. Die Grundlagen dieser Meßtechnik sind z.B. in [Seifert 1987] erläutert. Im Blickpunkt der eigenen Untersuchungen stand dabei der Mesoporenbereich.

Die folgende Abbildung 4-5 zeigt die Porenradienverteilung für verschiedene Filterstaubproben aus dem HKW Mannheim.

Die vier in Abbildung 4-5 dargestellten Porenradienverteilungen zeigen einen ähnlichen Verlauf. Im Bereich von  $40 \text{ \AA}$  liegt ein ausgeprägtes Maximum. Außerdem ist eine Abhängigkeit der Kurvenverläufe vom Kohlenstoffgehalt der Filterstaubprobe festzustellen. Die absolute Höhe des Maximums in den Meßkurven nimmt mit ansteigendem Kohlenstoffgehalt immer größere Werte an.



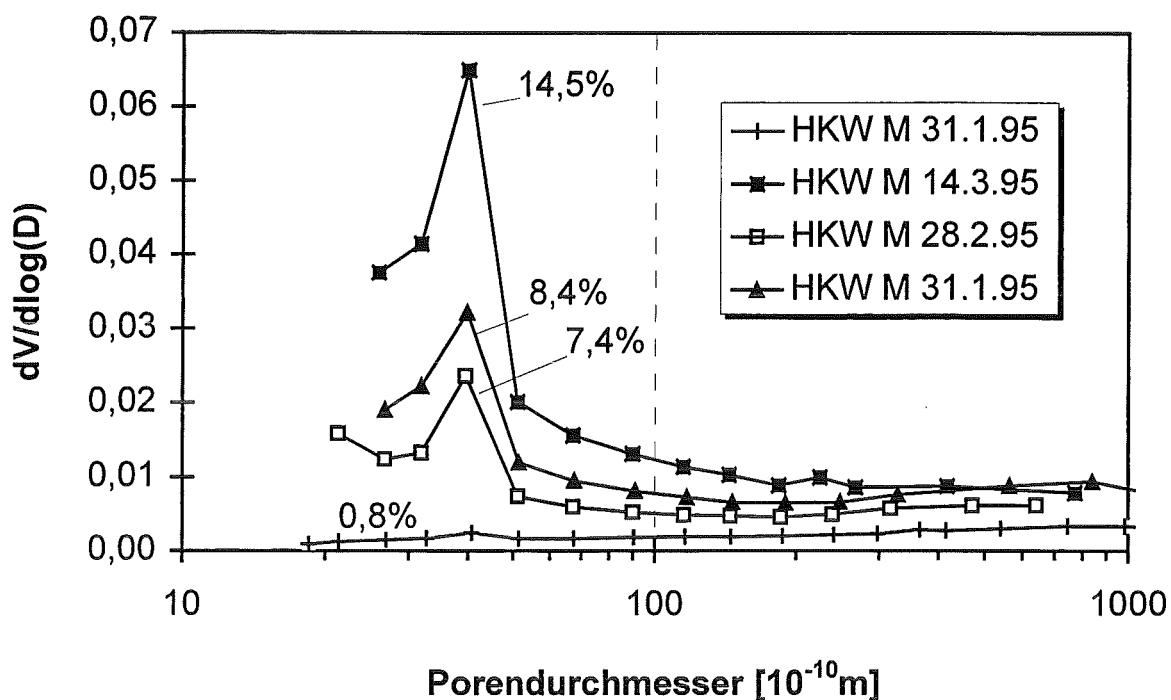


Abbildung 4-5: Porenradienverteilung für Filterstaubproben aus dem HKW Mannheim. Eingezeichnet sind auch die Kohlenstoffkonzentrationen der Staubproben in Gew. %.

Weitere Messungen ergaben, daß der für die Staubproben des HKW Mannheim gemessene Kurvenverlauf auch bei Filterstaubproben aus anderen Müllverbrennungsanlagen gefunden wird. Abbildung 4-6 zeigt Porenradienverteilungen für Filterstäube der MVA G und der MVA B.

Auch hier tritt bei ca. 40 Å ein Maximum in der Porenradienverteilung auf. Es zeigt sich wieder ein Zusammenhang zwischen dem Kohlenstoffgehalt der Probe und der Höhe des Maximums. Wie bei den Filterstaubproben aus dem HKW Mannheim nimmt die Höhe des Maximums mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu. In Abbildung 4-6 ist die Porenradienverteilung für die Siebfraktion >710 µm vom Filterstaub der MVA B doppelt enthalten. Die fast identischen Kurvenverläufe zeigen die gute Reproduzierbarkeit der Messungen.

Besondere Bedeutung kommt bei den Untersuchungen dem Alter der Filterstäube zu. Die Staubprobe aus der MVA B stammt aus dem Jahr 1994. Bei der Filterstaubprobe aus der MVA G handelt es sich um eine neun Jahre alte Probe aus dem Jahr 1986. Trotz dieser Unterschiede im Alter und der verschiedenen Anlagen, aus denen die Filterstäube stammen, weisen sie ähnliche Strukturen auf. Aufgrund der Messungen kann davon ausgegangen werden, daß ein Maximum von 40 Å in der Porenradien-

verteilung, dessen Höhe mit dem Kohlenstoffgehalt korreliert, typisch für Filterstäube aus Müllverbrennungsanlagen ist.

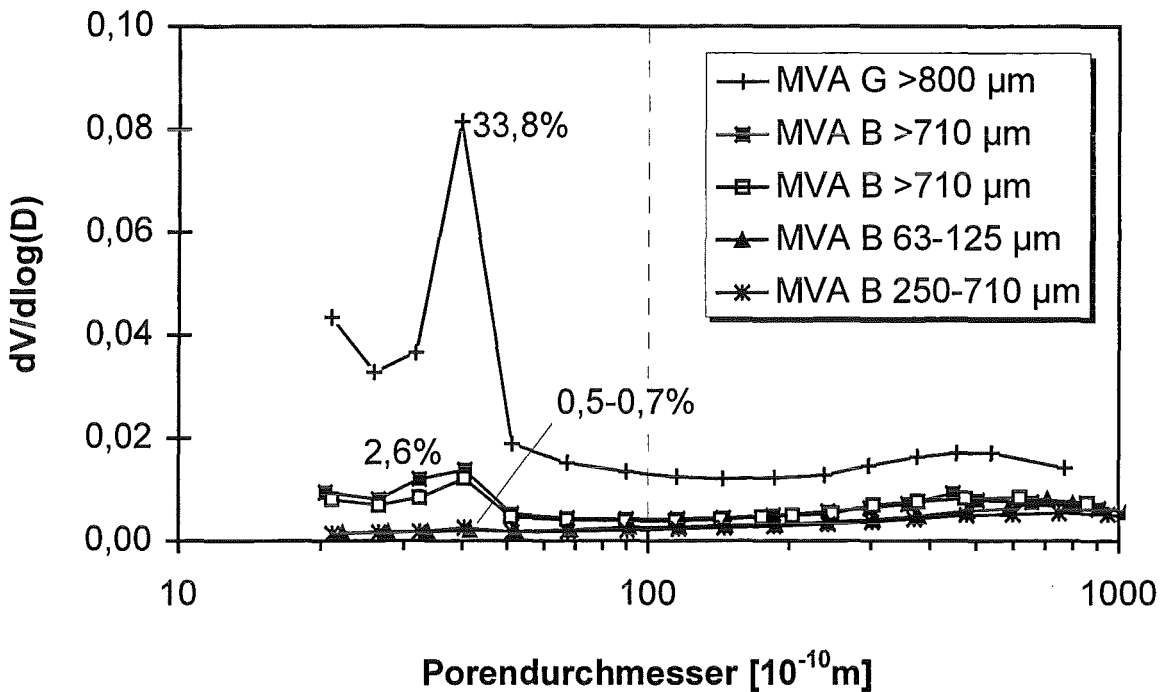


Abbildung 4-6: Porenradienverteilungen für Filterstäube aus den MVA G (1986) und MVA B (1994). Eingetragen sind auch die Kohlenstoffkonzentrationen der Staubproben in Gew. %.

Weitere Sorptionsmessungen wurden an manuell aussortierten kohlenstoffhaltigen Partikeln aus den Siebfractionen  $>710 \mu\text{m}$  durchgeführt [Birnbaum 1995c].

Die Proben „C Plättchen“ und „C Körner“ stammen aus Stäuben des HKW Mannheim. Die Proben „C MVA B“ sind aus Stäuben der MVA B aussortiert worden. Vergleicht man die Porenradienverteilung dieser aussortierten Partikel mit den Porenradienverteilungen der Filterstäube, so ist festzustellen, daß das Maximum der Porenradienverteilungen ebenfalls bei  $40 \text{ \AA}$  liegt.

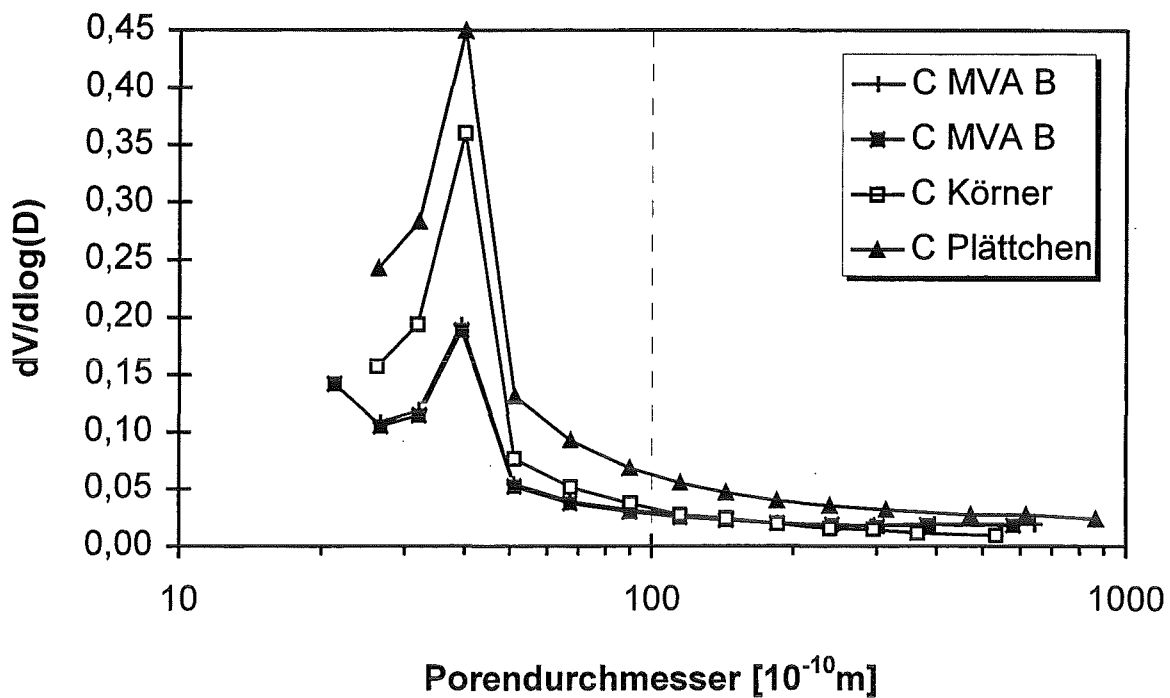


Abbildung 4-7: Porenradienverteilungen für kohlenstoffhaltige Partikel, die aus den Fraktionen  $> 710 \mu\text{m}$  verschiedener Anlagen manuell aussortiert wurden.

Insgesamt kann daraus auch gefolgert werden, daß die Ergebnisse aus Laboruntersuchungen an einem bestimmten Filterstaub durchaus auch auf andere Anlagen übertragen werden können. Unter den in Verbrennungsanlagen typischen Bedingungen bilden sich in verschiedenen Anlagen physikalisch ähnliche Kohlenstoffstrukturen aus. Daran haben auch die großen Verbesserungen in der Feuerungstechnik in den letzten Jahren nichts geändert. Diese haben zwar zu einer deutlichen Verbesserung des Ausbrandes und damit zu einer Absenkung des Gehaltes an partikulärem Kohlenstoff im Filterstaub geführt. Die Charakteristik des Kohlenstoffs und damit sein Einfluß auf die de-Novo Synthese hat sich nicht geändert. Dies ist besonders angesichts der Ergebnisse von Eichberger [Eichberger 1994, Eichberger 1995] von Interesse. Eichberger hat die Rolle des Kohlenstoffes als Reaktionspartner in der heterogenen Gas-Feststoffreaktion der de-Novo Synthese untersucht. Dazu hat er Laborexperimente an Modellstäuben mit unterschiedlichen Aktivkohlen durchgeführt und die sich einstellenden Produktausbeuten und Produktverteilungen betrachtet. Als Ergebnis fand er einen eindeutigen Zusammenhang zwischen den Oberflächenstrukturen der verwendeten Aktivkohlen und den Bildungsraten chlorierter organischer Spurenstoffe. Demnach

sinken erstaunlicherweise bei einer Zunahme der funktionellen Gruppen an der Oberfläche die Bildungsraten der untersuchten Spurenstoffe.

## **4.2 Einfluß einer mechanischen Vorabscheidung**

### **4.2.1 Allgemeines**

Aufgrund der Untersuchungen zur de-Novo Synthese von PCDD und PCDF (vergleiche Kapitel 2.1.5.2) wird häufiger die Frage diskutiert, ob eine mechanische Vorabscheidung der Grobfraktionen aus den Flugaschen durch Zyklone oder geeignete Umlenksichter vor dem eigentlichen Staubabscheider (Gewebefilter oder Elektrofilter) zu einer Verringerung der PCDD und PCDF Niveaus führen könnte. Eine solche Vorabscheidung führt zu einer relativ schnellen Ausschleusung großer Mengen an katalytisch wirksamen Flugstäuben aus dem Rauchgas. Gleichzeitig wird die chemische Zusammensetzung des verbleibenden Staubes verändert, da wie bereits in Kapitel 4.1 ausgeführt wurde, Komponenten wie Kupfer, Chloride und Kohlenstoff nicht homogen über alle Partikelgrößen verteilt sind. Aus der Untersuchung des Einflusses einer mechanischen Vorabscheidung auf die sich einstellenden Niveaus von Chloraromaten erhält man daher auch Hinweise auf den Einfluß der Staubzusammensetzung auf die ablaufenden Mechanismen, die zur Bildung von Chloraromaten führen.

### **4.2.2 Vorabscheidung vor einem Elektrofilter**

An der Versuchsanlage TADERA wurden je eine Serie von Experimenten mit und eine ohne vorgeschalteten Zyklon gefahren. Der abgesaugte Volumenstrom war in allen Fällen konstant. Das Elektrofilter E1 wurde bei allen Versuchen an der Überschlagsgrenze betrieben, die Einstellungen aller Betriebsparameter zur regelungstechnischen Behandlung der Überschläge wurden konstant gehalten. Die Abreinigung der Niederschlagselektroden durch das mechanische Klopfwerk erfolgte bei sämtlichen Versuchen im Abstand von 10 min. Die Abscheidespannung wurde während des Klopfens auf 28 kV (40% der maximalen Leerlaufgleichspannung) begrenzt, um das Abreinigen des Staubes zu erleichtern.

Die mittlere Verweilzeit des Staubes im Abscheideraum ist allerdings nicht nur von der Einstellung des Klopfwerkes, sondern auch von den Eigenschaften und der Menge des Staubes abhängig. Der spezifische Filterstaubwiderstand beeinflusst maßgeblich die elektromechanische Haftkraft, die die Festigkeit und somit das gesamte Ablöseverhalten der Staubschicht bestimmt [McLean 1977]. Zudem steigt bei konstanter Belastung der Abreinigungsgrad mit wachsender Kuchenhöhe und abnehmender Dichte des

Kuchens. Abhängig von der Partikelgrößenverteilung werden auch mehr oder weniger große Anteile allein aufgrund der Schwerkraft abgeschieden. Aus diesen Gründen ist eine genaue Angabe der mittleren Verweilzeit nicht möglich. Sie dürfte bei den Versuchen mit einer mechanischen Vorabscheidung etwas höher liegen.

In einer eigenen Versuchsserie wurde versucht, den Einfluß der Verweilzeit auf die Bildung von chlorierten, aromatischen Verbindungen zu quantifizieren. Es konnte jedoch entgegen aller Erwartungen auch bei einer Erhöhung der Verweilzeiten um mehr als das 2-fache kein Einfluß auf die Konzentrationen an Chloraromaten festgestellt werden. Ein Grund dafür könnten die deutlich unterschiedlichen Konzentrationsniveaus an PCDD und PCDF im Rohgas sein, die bei den Versuchen beobachtet wurden. Insgesamt konnte jedoch unter den eingestellten Versuchsbedingungen die Verweilzeit nicht als entscheidende Einflußgröße identifiziert werden.

Auf das Auftreten von PCDD und PCDF haben auch andere Parameter einen Einfluß, die durch den Müllinput und die Verbrennungsführung bestimmt werden. Dazu gehören besonders die Feuchte im Rauchgas und der Restsauerstoffgehalt [Vogg 1987, Takeshita 1990, Vogg 1991]. Um diese Einflüsse zu minimieren, wurde die Anlage während aller Versuche bei konstanter Last gefahren. Darüberhinaus war aber keine weitergehende Beeinflussung möglich. Der Restsauerstoffgehalt am HKW Mannheim lag während sämtlicher Versuchskampagnen zwischen 8.5% und 9.5%, die Feuchte ungefähr zwischen 120-150 g/Nm<sup>3</sup>. Solche Schwankungen sind in Großanlagen unvermeidlich. Eine systematische Untersuchung der Einflußfaktoren Rauchgasfeuchte und Sauerstoffkonzentration wurde nicht durchgeführt.

Variiert wurde die Abscheidetemperatur im ersten Elektrofilter E1 (vergleiche Abbildung 3-2) zwischen 175°C und ca. 265°C. Dadurch erhält man je zwei Versuche auf dem gleichen Temperaturniveau, einen Versuch mit und einen Versuch ohne mechanische Vorabscheidung im Zyklon (siehe Tabelle 4-6).

*Tabelle 4-6: Versuchsparameter bei der Kampagne zum Einfluß einer mechanischen Vorabscheidung, sowie Staubkonzentrationen am Eintritt des Filters E1.*

<b>Versuch MA94-</b>	01	02	03	04	05	06	07
<b>Zyklon vorgeschaltet</b>	nein	nein	nein	nein	ja	ja	ja
<b>Temperatur [°C]</b>	175	175	221	266	175	221	263
<b>Staubkonz. vor E1 [mg/Nm<sup>3</sup>]</b>	3042	2505	2436	2120	646	511	480

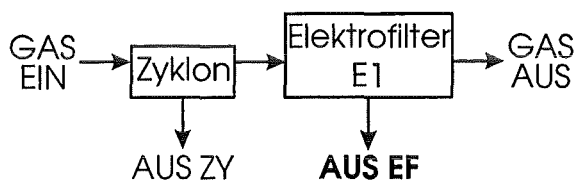
Durch die mechanische Abscheidung des Grobstaubes wurde eine Verringerung der absoluten Staubmenge im Elektrofilter um ca. 75-80 Gew.% erreicht. Die Staubkonzentrationen am Eintritt des Elektrofilters lagen bei etwa 500-650 mg/Nm<sup>3</sup> gegenüber 2000-3000 mg/Nm<sup>3</sup> ohne eine Vorabscheidung.

Im folgenden werden zunächst die sich einstellenden Konzentrationen betrachtet, da dies Rückschlüsse auf die ablaufenden Mechanismen erlaubt. Die tatsächlich auftretenden Frachten werden im darauf folgenden Abschnitt eingehend untersucht.

#### 4.2.2.1 Auswirkungen auf die Konzentrationen in den Filterstäuben

Wie erwartet, wurde eine erhebliche Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Filterstaubes beobachtet. Von besonderem Interesse waren dabei die für die de-Novo Synthese wichtigen Komponenten Chlorid, Kupfer und partikulärer Kohlenstoff. Tabelle 4-7 zeigt die entsprechenden Konzentrationen im Elektrofilterstaub der Versuchsanlage mit bzw. ohne Vorabscheidung im Zyklon.

*Tabelle 4-7: Konzentrationen von Chlorid, Kupfer und Kohlenstoff im Elektrofilterstaub mit und ohne mechanische Vorabscheidung (die Angaben beziehen sich nur auf den Austrag AUS EF - siehe Skizze). Höhere Werte begünstigen die de-Novo Synthese.*



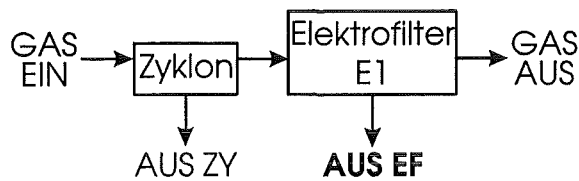
	Versuche ohne Zyklon				Versuche mit Zyklon		
	01	02	03	04	05	06	07
Kohlenstoff [%o]	13.9	13.9	14.2	11.4	5.8	5.2	2.3
Chlorid [%o]	61	69	70	80	158	155	155
Kupfer [ppm]	914	964	857	1066	2360	2721	4441

Die Kohlenstoffkonzentrationen im Elektrofilterstaub wurden durch die Vorabscheidung fast auf ein Drittel von ca. 14 %o auf ca. 5 %o abgesenkt. Die niedrigeren Werte von 11.4 %o bei Versuch 04 und 2.3 %o bei Versuch 07 spiegeln den verstärkten Kohlenstoffabbau bei höheren Temperaturen wider (siehe auch Kapitel 4.3).

Gleichzeitig stiegen die Kupfer und Chloridkonzentrationen deutlich an. Die Chloridkonzentrationen erhöhten sich um das 2- bis 2.5-fache. Die Kupferkonzentrationen stiegen sogar um das 2.5- bis 4-fache. Die erhöhte Konzentration bei Versuch 07 zeigt das Problem des variablen Eintrages besonders von Spurenelementen über den Müllinput in die Verbrennung.

Bezüglich der de-Novo Synthese verhalten sich also die Kohlenstoffkonzentration einerseits und die Kupfer- und Chloridkonzentrationen andererseits genau gegenläufig. Eine Antwort auf die Frage, welcher Effekt überwiegt, gibt Tabelle 4-8. Dargestellt sind die Konzentrationen an PCDD und PCDF im Elektrofilterstaub [in ng/g] wie sie bei den drei verschiedenen Temperaturniveaus jeweils ohne und mit vorgeschaltetem Zyklon gemessen wurden.

*Tabelle 4-8: Konzentrationen an PCDD und PCDF im Elektrofilterstaub (die Angaben beziehen sich nur auf den Austrag AUS EF - siehe Skizze) mit und ohne mechanische Vorabscheidung bei verschiedenen Temperaturen im Abscheider.*



Versuch	01	05	03	06	04	07
Temp. [°C]	175	175	221	221	266	263
Zyklon	nein	ja	nein	ja	nein	ja
PCDD [ng/g]	101	456	130	1090	764	7400
PCDF [ng/g]	50	262	57	372	229	1291

Die Konzentrationen in den Elektrofilterstäuben sind stets deutlich höher, wenn eine Abscheidung der Grobfraction durch den vorgeschalteten Zyklon erfolgt. So liegen die Konzentrationen bei 175°C mit Vorabscheidung für PCDD um das 4.5-fache höher (456 ng/g gegenüber 101 ng/g), für PCDF sogar um das 5.2-fache (262 ng/g gegenüber 50 ng/g).

Für steigende Temperaturen verstärkt sich dieser Unterschied noch. Bei ca. 265°C liegen die Werte im Elektrofilterstaub nach Vorabscheidung für PCDD fast um eine Größenordnung höher (7400 ng/g gegenüber 763 ng/g).

Bei dieser Betrachtung muß auch berücksichtigt werden, daß die feineren Filterstäube mit den geringeren Kohlenstoffgehalten auch über eine deutlich geringere adsorptive Oberfläche verfügen (vergleiche Kapitel 4.1.4). Die Tatsache der höheren Konzentrationen kann also nicht auf Adsorptionseffekte zurückgeführt werden. Daraus kann geschlossen werden, daß die nach einer Abscheidung der Grobfractionen verbleibenden Feinstäube ein deutlich höheres Bildungspotential für die de-Novo Synthese besitzen. Der partikuläre Kohlenstoff in den Grobpartikeln trägt wesentlich zum Kohlenstoffgehalt eines Filterstaubes bei, ist aber offensichtlich für die Bildung von PCDD und PCDF nur von untergeordneter Bedeutung. Insofern ist eine einfache Korrelation zwischen dem Kohlenstoffgehalt eines Filterstaubes und der de-Novo Synthese von Chloraromaten irreführend. Zu berücksichtigen ist auch die Verteilung des partikulären Kohlenstoffs über der Partikelgröße. Entscheidende Bedeutung für die de-Novo Synthese hat der Kohlenstoff in den Feinfraktionen mit ihren hohen Kupfer- und Chloridkonzentrationen.

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit Laboruntersuchungen ist nur bedingt zulässig. Bei Modelluntersuchungen im Labor arbeitet man zweckmäßigerweise mit möglichst homogenen Mischungen. Partikelgrößen- und verteilungsabhängige Effekte werden dadurch weitgehend unterdrückt. Außerdem ist das Bildungspotential von Modellstäuben, die meist auf einer Mg-Al-Silikatbasis aufgebaut sind, unterschiedlich zu realen Filterstäuben. Häufig werden in Laboruntersuchungen Konzentrationen bestimmter Komponenten eingestellt, die nicht den in realen Systemen vorliegenden Werten entsprechen.

Trotzdem können bei aller gebotenen Vorsicht die in dieser Arbeit gefundenen Aussagen durch die Ergebnisse von Stieglitz et al. [Stieglitz 1989] gestützt werden. Bei Versuchen an Modellstäuben wurde ein überproportionaler Einfluß der Kupferkonzentrationen auf die Bildung von PCDD und PCDF gefunden. Eine Erhöhung von 800 ppm auf 2400 ppm Kupfer(II) in einem Modellstaub mit 1 Gew.% Kohlenstoff führte zu einer Erhöhung der PCDD von 101 auf 770 ng/g (ca. Faktor 8) und der PCDF von 760 auf 3640 ng/g (ca. Faktor 5). Dagegen änderten sich bei konstanter Kupferkonzentration von 4000 ppm mit einer Verdoppelung der Kohlenstoffkonzentrationen die Konzentrationen von PCDD und PCDF nur um einen Faktor zwei. Bei geringeren Kupferkonzentrationen, wie sie im allgemeinen vorliegen (vergleiche Tabelle 4-2), dürfte der Einfluß des Kohlenstoffes noch geringer sein.

Die Ergebnisse an TADERA werden schließlich auch durch die Messung der PCDD und PCDF Konzentrationen in manuell aussortierten Kohlenstoffpartikeln gestützt. Abbildung 4-8 zeigt die PCDD-Konzentrationen in dem partikulären Kohlenstoff



sowie in dem zugehörigen Filterstaub. Während für die niedrig chlorierten Cl<sub>4</sub>DD und Cl<sub>5</sub>DD die Konzentrationen im Kohlenstoff höher liegen, sind sie bei den Cl<sub>7</sub>DD und Cl<sub>8</sub>DD deutlich niedriger. Diese Beobachtung ist nur dann nachzuvollziehen, wenn davon ausgegangen wird, daß die Bildung von Chloraromaten vor allem auf dem „Feinstaub“ erfolgt, der „Grobstaub“ jedoch eine größere adsorptive Wirkung besitzt (vergleiche dazu auch Kapitel 4.1.4).

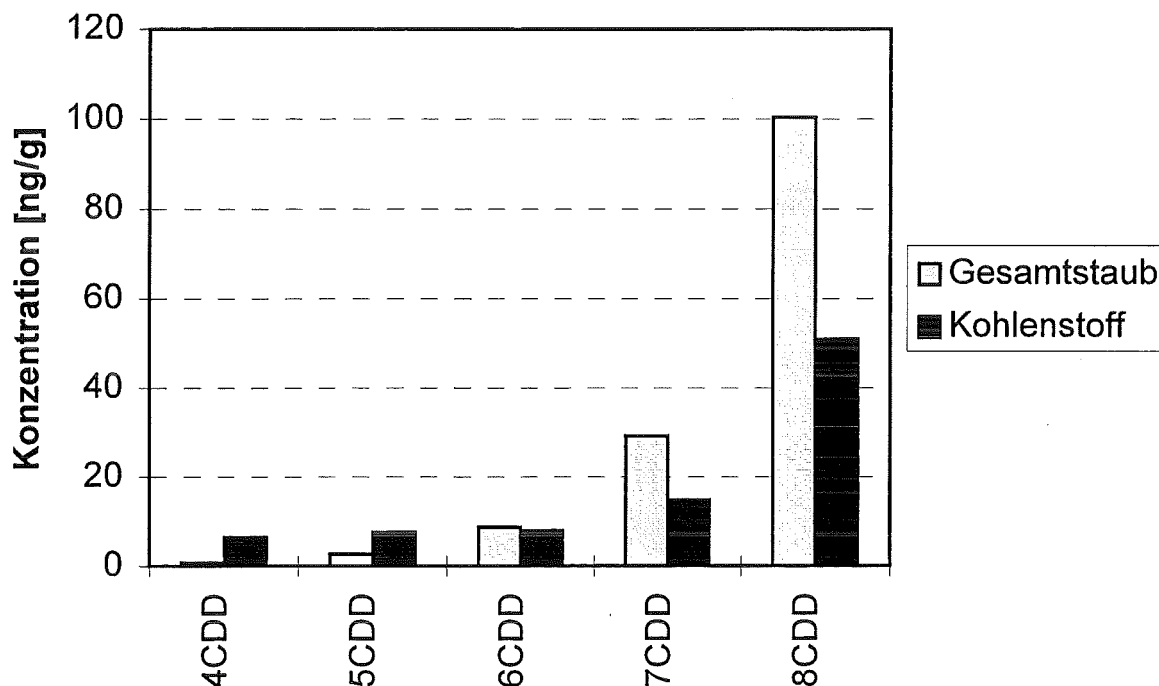


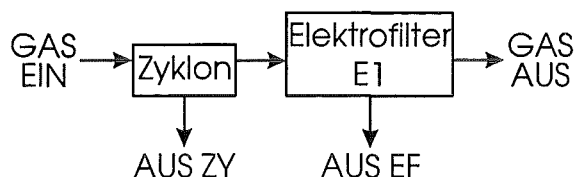
Abbildung 4-8: PCDD-Konzentrationen [ng/g] in einer Filterstaubprobe und in manuell aus diesem Staub aussortierten Kohlenstoffpartikeln.

#### 4.2.2.2 Auswirkungen auf die Frachten an Chloraromaten

Die Betrachtung der Konzentrationen in den Filterstäuben, wie sie im vorherigen Unterkapitel erfolgte, ist zur Aufklärung der ablaufenden Mechanismen von grundlegendem Interesse. Entscheidend für einen Vergleich zwischen einer Serienschaltung von Zyklon und Elektrofilter einerseits und lediglich einem Elektrofilter andererseits sind letztlich aber nicht die Konzentrationen in den Stäuben, sondern die Gesamtfrachten an toxischen Verbindungen in den Austrägen. Problematisch bei einem Vergleich der ausgetragenen Gesamtfrachten ist die Tatsache, daß die Experimente mit und ohne Zyklon nicht zeitgleich erfolgen konnten. Zunächst wurden die Versuche ohne vorgeschalteten Zyklon durchgeführt und in der darauf folgenden Woche die Versuche mit mechanischer Vorabscheidung. Die Konzentrationsniveaus von PCDD und PCDF

und anderen Chloraromaten im Rohgas können jedoch extrem schwanken. Aus diesem Grund ist sicherzustellen, daß nur solche Versuche verglichen werden, bei denen die Rohgaskonzentrationen an PCDD und PCDF in derselben Größenordnung liegen. Die entsprechenden Werte (GAS EIN) finden sich in Tabelle 4-9. Tendenziell lagen die Konzentrationsniveaus bei den Versuchen ohne mechanische Vorabscheidung niedriger. Für die Versuche 01 und 05 sowie 03 und 06 sind die Unterschiede noch akzeptabel. Lediglich bei den Versuchen 04 und 07 fällt der Unterschied etwas groß aus. Differenzen in den Frachten sind bei diesem Versuchspaar zurückhaltend zu bewerten. In Tabelle 4-9 finden sich auch die Austräge an PCDD und PCDF in den Staubausträgen von Zyklon (AUS ZY) und Elektrofilter (AUS EF) sowie im Reingas nach Elektrofilter (GAS AUS). Addiert man diese Austräge, so erhält man die insgesamt ausgetragenen Frachten (SUMME AUS).

*Tabelle 4-9: Konzentrationen an PCDD und PCDF in sämtlichen Ein- und Austrägen des Bilanzraumes um Zyklon und Elektrofilter bei den Versuchen mit und ohne vorgeschalteten Zyklon (GAS EIN und GAS AUS beinhalten sowohl die partikelgebundenen als auch die gasförmigen PCDD und PCDF).*



Versuch	01	05	03	06	04	07
Temp. [°C]	175	175	221	221	266	263
Zyklon	nein	ja	nein	ja	nein	ja
PCDD GAS EIN [ng/Nm <sup>3</sup> ]	177	128	196	91	293	131
PCDD AUS ZY [ng/Nm <sup>3</sup> ]	-	95	-	59	-	26
PCDD AUS EF [ng/Nm <sup>3</sup> ]	302	268	314	539	1604	3375
PCDD GAS AUS [ng/Nm <sup>3</sup> ]	28	41	102	45	542	1973
SUMME AUS [ng/Nm <sup>3</sup> ]	330	404	416	643	2146	5374
PCDF GAS EIN [ng/Nm <sup>3</sup> ]	267	140	317	119	391	131
PCDF AUS ZY [ng/Nm <sup>3</sup> ]	-	76	-	70	-	39
PCDF AUS EF [ng/Nm <sup>3</sup> ]	148	154	139	184	481	589
PCDF GAS AUS [ng/Nm <sup>3</sup> ]	103	65	168	131	464	1925
SUMME AUS [ng/Nm <sup>3</sup> ]	251	295	307	385	945	2553

Es ist zu erkennen, daß für die Temperaturniveaus von 175°C und 220°C die Vorabscheidung einen geringen Einfluß auf die Frachten hat. Die Austräge pro Normkubikmeter stimmen angesichts der nicht zeitgleichen Beprobung und der Fehlergrenzen bei der Bilanzierung erstaunlich gut überein. Signifikante Unterschiede ergeben sich lediglich bei der Temperatur von etwa 265°C. Hier wurde in Versuch 07 bei einer mechanischen Vorabscheidung deutlich mehr an PCDD und PCDF gefunden als im dazugehörigen Versuch 04 ohne mechanische Vorabscheidung. Eine Absenkung der PCDD und PCDF Niveaus durch die Vorabscheidung konnte auch bei diesen Versuchen nicht erreicht werden. Wie schon die Betrachtung der Rohgaskonzentrationen (GAS EIN) an PCDD und PCDF zeigte, unterscheiden sich die Eingangsbedingungen bei diesen beiden Versuchen relativ stark. So wurde bei Versuch 07 auch eine deutlich erhöhte Kupferkonzentration im Filterstaub beobachtet (siehe Tabelle 4-7).

#### 4.2.2.3 Auswirkungen auf die Verteilung zwischen Gas- und Partikelphase

Neben einer Betrachtung der allgemeinen Niveaus ist die Verteilung besonders der PCDD und PCDF zwischen der Gasphase und der Partikelphase des Rauchgases von Interesse, weil dadurch Auswahl und Auslegung nachgeschalteter Rauchgasreinigungssysteme maßgeblich beeinflusst werden [Vogg 1990, Vogg 1992b, Hunsinger 1994]. Die partikelgebundenen Schadstoffe werden im Staubabscheider aus dem Rauchgas ausgeschleust, während die Anteile in der Gasphase entweder durch Additivzudosierung vor dem Staubabscheider oder durch andere geeignete Maßnahmen abgeschieden werden müssen. Die Messung des Verteilungsgleichgewichtes zwischen den beiden Phasen ist allerdings problematisch, da Adsorptions- bzw. Desorptionsreaktionen während der Beprobung kaum vollständig zu vermeiden sind.

Eine Abschätzung, welchen Einfluß eine mechanische Vorabscheidung auf die Phasenverteilung hat, wird durch eine Betrachtung der Langmuir-Isotherme ermöglicht [Dransfeld 1991].

$$\frac{p_i}{\theta} = \sqrt{2 \cdot \pi \cdot \tilde{M}_i \cdot R \cdot T} \cdot \frac{k_B \cdot T}{N_A \cdot A_D \cdot h} \cdot \exp \left\{ -\frac{\Delta H_{ads}}{R \cdot T} \right\} \quad (\text{Gl. 4-1})$$

mit  $p_i$       Partialdruck der betrachteten Komponente  $i$  [Pa]

$\theta$           Bedeckungsgrad [-]

$\tilde{M}_i$       Molmasse der betrachteten Komponente  $i$  [kg mol<sup>-1</sup>]

R	Allgemeine Gaskonstante [8.314 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
T	Temperatur [K]
k <sub>B</sub>	Boltzmannkonstante [1.381 * 10 <sup>-23</sup> J K <sup>-1</sup> ]
N <sub>A</sub>	Avogadrokonstante [6.022 * 10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup> ]
A <sub>D</sub>	Oberflächenbedarf pro Molekül (ca. 80 * 10 <sup>-20</sup> m <sup>2</sup> /Molekül)
h	Plancksches Wirkungsquantum [6.626 * 10 <sup>-34</sup> J s]
ΔH <sub>ads</sub>	Adsorptionsenthalpie [J mol <sup>-1</sup> ]

Aufgelöst nach der Adsorptionsenthalpie ergibt sich

$$\Delta H_{ads} = -R \cdot T \cdot \ln \left\{ \frac{p_i}{\theta} \cdot \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \tilde{M}_i \cdot R \cdot T}} \cdot \frac{N_A \cdot A_D \cdot h}{k_B \cdot T} \right\} \quad (\text{Gl. 4-2})$$

Der Partialdruck  $p_i$  wird dabei unter Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes berechnet.

$$p_i = \frac{c_{i,Gas} \cdot R \cdot T}{\tilde{M}_i} \quad (\text{Gl. 4-3})$$

mit  $c_{i,Gas}$  Konzentration der betrachteten Komponente  $i$  in der Gasphase  
[ng/Nm<sup>3</sup>]

Der Bedeckungsgrad  $\theta$  läßt sich wie folgt abschätzen:

$$\theta = \frac{c_{i,Staub} \cdot N_A \cdot A_D}{\tilde{M}_i \cdot BET} \quad (\text{Gl. 4-4})$$

mit BET spezifische BET-Oberfläche des Staubes [m<sup>2</sup>/g]

$c_{i,Staub}$  Konzentration der betrachteten Komponente  $i$  im Staub [ng/g]

Aus den Gleichungen (4-3) und (4-4) läßt sich mit Gleichung (4-2) die Adsorptionsenthalpie aus Meßwerten abschätzen. Dabei handelt es sich dann allerdings um keine Adsorptionsenthalpie im konventionellen Sinn, sondern um einen Mittelwert für ein heterogenes Gemisch. Aus Gleichung (4-1) folgt dagegen mit Gleichung (4-4) bei konstanter Temperatur

$$p_i \propto \frac{c_{i,Staub}}{BET} \cdot \exp \left\{ - \frac{\Delta H_{ads}}{Konst.} \right\} \quad (\text{Gl. 4-5})$$

Gleichung (4-5) ermöglicht eine qualitative Abschätzung, welchen Einfluß eine mechanische Vorabscheidung auf den Partialdruck einer Komponente  $i$  hat. Letztlich treten bei konstanter Temperatur nur drei Einflußgrößen auf. BET-Oberfläche und Staubkonzentration  $c_{i,Staub}$  sind über Messungen zugänglich (siehe Kapitel 4.1.4 und 4.2.2.1), die Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{Ads}$  muß abgeschätzt werden.

Die Adsorptionsenthalpie läßt sich für eine solche Abschätzung in zwei Anteile zerlegen [Kast 1988]:

$$\Delta H_{ads} = \Delta H_v + \Delta H_B \quad (\text{Gl. 4-6})$$

mit  $\Delta H_v$  Verdampfungs- bzw. Kondensationsenthalpie [J/mol]

$\Delta H_B$  Bindungsenthalpie [J/mol]

Für die Enthalpie  $\Delta H_v$  folgen aus Werten ähnlicher Substanzen unter Anwendung der Troutonregel Werte zwischen 54 kJ/mol und 71 kJ/mol. Für die Abschätzung der Bindungsenthalpie lassen sich verschiedene Bindungsmechanismen von PCDD und PCDF an die Flugstauboberfläche postulieren. Denkbar sind Wasserstoffbrückenbindungen an die Etherbrücken von PCDD und PCDF, sowie die Ausbildung von Etherbrücken zwischen PCDD oder PCDF und der Oberfläche des Filterstaubes [Teller 1990]. Man erhält daraus Werte zwischen 38 kJ/mol und 67 kJ/mol. In Summe ergeben sich daraus Werte für  $\Delta H_{ads}$  zwischen 92 kJ/mol und 138 kJ/mol. Wie Tabelle 4-10 zeigt, unterscheidet sich die Verteilung zwischen Partikelphase und Gasphase für eine konstante BET-Oberfläche bei verschiedenen Werten der Adsorptionsenthalpie und unterschiedlichen Temperaturen um mehrere Größenordnungen.

Tabelle 4-10: Berechnete Gas-Fest-Verteilung für verschiedene Adsorptionsenthalpien und Temperaturen.

$\Delta H_{ads}$ [KJ/mol]	Verteilung bei verschiedenen Temperaturen [ng PCDD/m <sup>3</sup> Luft] / [ng PCDD/g Staub]				
	127°C	177°C	227°C	277°C	327°C
92	2,77E-02	6,12E-01	7,33E-00	5,61E+01	3,07E+02
108	2,39E-04	8,95E-03	1,63E-01	1,77E+00	1,29E+01
138	3,21E-08	3,24E-06	1,31E-04	2,71E-03	3,39E-02

Die Adsorptionenthalpie hängt unter anderem sicherlich von den physikalisch/chemischen Eigenschaften des jeweiligen Filterstaubes ab. Wesentlichen Einfluß dürfte dabei die Konzentration des partikulären Kohlenstoffes mit seinem Aktivkohle-ähnlichen Charakter haben. Tabelle 4-11 zeigt die aus dem gemessenen Verteilungsgleichgewicht berechneten Adsorptionenthalpien für verschiedene Kongenere bei Versuchen mit unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten in den Stäuben. Für den Versuch 90/06 mit seinem sehr niedrigen Kohlenstoffgehalt liegen die berechneten Adsorptionenthalpien deutlich tiefer als für die beiden anderen Versuche.

*Tabelle 4-11: Berechnete Adsorptionenthalpien [in kJ/mol] für verschiedene Kongenere bei Versuchen mit unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten.*

Kongener	Versuch 90/06 0,5 Gew.% C	Versuch 91/02 3,0 Gew.% C	Versuch 91/03 2,7 Gew.% C
Cl <sub>4</sub> DD	104	122	123
Cl <sub>5</sub> DD	103	124	125
Cl <sub>6</sub> DD	106	127	126
Cl <sub>7</sub> DD	109	128	129
Cl <sub>8</sub> DD	110	130	130
Cl <sub>4</sub> DF	102	119	120
Cl <sub>5</sub> DF	100	122	122
Cl <sub>6</sub> DF	104	126	123
Cl <sub>7</sub> DF	107		128

Zusammenfassend folgt, daß eine mechanische Vorabscheidung zu einer Absenkung der BET-Oberfläche der Filterstäube (siehe Kapitel 4.1.4), zu einer Erhöhung der spezifischen Konzentrationen im Staub  $c_{i,\text{Staub}}$  (siehe Kapitel 4.2.2.1) und zu einer Absenkung der Adsorptionenthalpien von PCDD und PCDF auf dem Filterstaub führt. Alle diese drei Effekte führen zu einer Erhöhung des Partialdruckes  $p_i$ , d.h. zu einer Verlagerung in die Gasphase.

Besonders gut zeigten Rohgasbeprobungen mit Hilfe des Langzeitprobenahmesystems LPS diese Tendenz. Bei diesen Versuchen erfolgte die Staubabscheidung einmal mit einer Serienschaltung von LPS-Zyklon und Planfilter und einmal mit einem Planfilter allein. Bei ungefähr gleichen Eingangsniveaus für die Serienschaltung von Zyklon und Planfilter wurden signifikant höhere Konzentrationen an gasförmigen PCDD und

besonders PCDF gefunden (siehe Tabelle 4-12). Beispielsweise liegen bei den Versuchen A-01 und A-02 die PCDF Konzentrationen in der Gasphase bei der Reihenschaltung von Zyklon und Filter um eine Größenordnung höher als bei der Staubabscheidung ohne vorgeschalteten Zyklon.

*Tabelle 4-12: Meßergebnisse von Rohgasbeprobungen mit dem LPS mit und ohne vorgeschalteten Meßzyklon [Merz 1995] (Z+F = Serienschaltung von LPS-Zyklon und Planfilter; F = Planfilter ohne vorgeschalteten Zyklon).*

Versuch	LPS	PCDD gesamt	PCDD Gas	PCDD Partikel	PCDF gesamt	PCDF Gas	PCDF Partikel
		ng/Nm <sup>3</sup>	ng/Nm <sup>3</sup>	ng/Nm <sup>3</sup>	ng/Nm <sup>3</sup>	ng/Nm <sup>3</sup>	ng/Nm <sup>3</sup>
A-01	Z+F	92	9	83	166	42	124
A-02	F	90	n.m.	90	182	4	178
B-01	Z+F	75	7	68	118	22	96
B-02	F	57	n.m.	57	128	7	121
C-01	Z+F	110	20	90	157	61	96
C-02	F	85	7	78	174	8	166

Eine Abschätzung der charakteristischen Zeit  $\tau$  für die Desorption/Adsorption in Abhängigkeit von der Temperatur und der zugrunde gelegten Adsorptionenthalpie zeigt zudem, daß die Zeit  $\tau$  wesentlich kleiner als die gängigen Verweilzeiten in technischen Staubabscheidern ist [Dransfeld 1991]. Die aus der Betrachtung der Gleichgewichte gezogenen Schlußfolgerungen werden daher nicht durch Effekte der Kinetik in Frage gestellt.

Die in diesem Kapitel vorgestellten experimentellen Befunde an elektrischen Abscheidern werden auch durch die Untersuchungen anderer Autoren zum Einfluß einer Staubvorabscheidung vor Gewebefiltern gestützt. Diese Ergebnisse sind im folgenden Abschnitt zusammengefaßt.

#### 4.2.3 Vorabscheidung vor einem Gewebefilter

In der in Kapitel 2.3.1 vorgestellten Arbeit hat Hunsinger auch den Einfluß einer mechanischen Vorabscheidung mit einem Zyklon vor einem Gewebefilter untersucht (zum Versuchsaufbau siehe Abbildung 2-3).

Die Vorabscheidung im Zyklon führte aufgrund der Anreicherung des Kohlenstoffs in den Grobfractionen zu einer deutlichen Absenkung der Kohlenstoffkonzentrationen in den Filterstäuben des nachfolgenden Gewebefilters im Vergleich zu den parallelgeschalteten Gewebefiltern ohne vorgeschalteten Zyklon. Zudem konnte durch die Vorabscheidung eine Erhöhung der Kupfer- und Chloridkonzentrationen im Gewebefilterstaub festgestellt werden.

Ein Vergleich der Summenkonzentrationen an PCDD, PCDF, PCBz und PCP in allen Austrägen (Gasphase + Filterstäube) ergab, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit durch den vorgeschalteten Zyklon die Konzentrationen dieser organischen Verbindungen nicht nennenswert beeinflußt werden. Auch eine kongenerenspezifische Betrachtung zeigte keine signifikanten Unterschiede zwischen den Strecken mit und ohne mechanische Vorabscheidung.

Der geringere Kohlenstoffgehalt der Filterstäube nach der Zyklonvorabscheidung führte jedoch auch hier oberhalb 200°C zu einer ausgeprägten Verschiebung von organischen Komponenten aus der Partikelphase in die Gasphase. Hier machen sich die adsorptiven Eigenschaften des Kohlenstoffs mit seiner spezifischen BET-Oberfläche von bis zu 500 m<sup>2</sup>/g [Birnbäum 1995c] bemerkbar.

Zu ähnlichen Ergebnissen kam auch Merz [Merz 1995]. Bei dem Vergleich von Rohgasbeprobungen an einer großtechnischen Abfallverbrennungsanlage mit einem Gewebefilter sowie mit einer Reihenschaltung von Zyklon und Gewebefilter ergab sich durch eine Vorabscheidung keine Verringerung der PCDD und PCDF Konzentrationen in den Austrägen (Gas + Partikelphase). Der Zyklon bewirkte auch hier gegenüber der Abscheidung in einem Gewebefilter ohne Vorabscheider eine deutliche Verkleinerung des Verhältnisses zwischen partikelgebundenen und gasförmigen PCDD und PCDF, d.h. eine Verlagerung in die Gasphase.

#### **4.2.4 Zusammenfassung der Auswirkungen einer Vorabscheidung**

Insgesamt läßt sich aus den Versuchen zur mechanischen Vorabscheidung folgern, daß für die de-Novo Synthese von Chloraromaten im wesentlichen die Feinstäube relevant sind. Dieser Sachverhalt zeigt sich in den höheren spezifischen Konzentrationen der Elektrofilterstäube nach einer Vorabscheidung. Der partikuläre Kohlenstoff in den Grobfractionen ist offensichtlich für die Bildung von Chloraromaten nur von untergeordneter Bedeutung. Bei weiteren Untersuchungen zur de-Novo Synthese wäre es wünschenswert, solche verteilungsabhängigen Effekte genauer zu untersuchen.



Eine schnelle Ausschleusung der Grobfractionen allein, wie sie durch mechanische Vorabscheider erreicht werden kann, führt unter den derzeit typischen Verhältnissen in Abfallverbrennungsanlagen zu keinerlei Absenkung der gesamten aus dem Elektrofilter ausgetragenen Frachten an PCDD und PCDF. Darüberhinaus ist bei einer mechanischen Vorabscheidung eine Verlagerung von PCDD und PCDF aus dem abgeschiedenen Staub in das Reingas zu erwarten.

Diese Verlagerung in die Gasphase kann auch durch eine ständige Verbesserung des Ausbrandes erreicht werden, die mit einer Absenkung des Kohlenstoffgehaltes in den Filterstäuben und der Konzentrationsniveaus organischer Verbindungen einhergeht. Sie führt zu einer zunehmenden Verlagerung der Organika in die Gasphase. Im Grenzfall ergibt ein immer besserer Ausbrand eine fast komplette Verschiebung in die Gasphase. An der Versuchsanlage TAMARA wird dieser Grenzfall weitgehend erreicht. Die gasförmigen Schadstoffe können dann nach geeigneter Additivzudosierung problemlos in den Entstaubern abgeschieden werden. Genau in diese Richtung immer besseren Ausbrandes zielen die Entwicklungsarbeiten in der Feuerungstechnik. Als Nebeneffekt aus dem verbesserten Ausbrand ist die Verschiebung des Verteilungsgleichgewichtes unproblematisch.

Dagegen ist eine Verschiebung des Verteilungsgleichgewichtes von der Partikel- hin zur Gasphase, die nicht auf eine Verbesserung des Ausbrandes sondern auf eine Veränderung der Filterstaubeigenschaften durch eine Vorabscheidung vor dem Entstauber zurückzuführen ist, kritisch zu werten. Man erzielt durch die Vorabscheidung keinerlei signifikanten Einfluß auf die PCDD- und PCDF-Frachten, sondern lediglich eine Verschiebung, die man durch Additivzudosierung vor dem nachfolgenden Entstauber oder andere Maßnahmen anschließend wieder rückgängig machen muß.

## **4.3 Temperatureinfluß**

### **4.3.1 Auswirkungen auf die Konzentrationsniveaus**

Der Einfluß der Abscheidetemperatur wurde in mehreren Versuchskampagnen untersucht. So wurde die Temperatur bei den in Kapitel 4.2.2 vorgestellten Messungen an TADERA zwischen etwa 175°C und 266°C variiert. In späteren Meßreihen wurden weitere Experimente bei Temperaturen von etwa 175°C und 245°C durchgeführt. Auch bei den in Kapitel 4.5 vorgestellten Vergleichsuntersuchungen zwischen Rohrelektrofilter und LPS-Planfilter war die Abscheidetemperatur der einzige variable Versuchsparameter. Vollständige Bilanzierungen, d.h. Messungen aller ein- und aus-

gehenden Stoffströme, wurden allerdings nur bei den Versuchen an TADERA vorgenommen. Diese Bilanzierungen sollen daher im folgenden näher beschrieben werden.

Die Beschreibung der Bilanzierungsexperimente erfolgt mit Hilfe des Bilanzfaktors. Dieser ist für jede betrachtete Komponente definiert als das Verhältnis der Masse der betrachteten Komponente  $j$  in allen  $n$  Austrägen zu der Masse der betrachteten Komponente  $j$  in allen  $m$  Einträgen.

$$\text{Bilanzfaktor} = \frac{\sum_{i=1}^n m_{j,AUS}}{\sum_{i=1}^m m_{j,EIN}} = \frac{\sum_{i=1}^n c_{j,AUS}}{\sum_{i=1}^m c_{j,EIN}} \quad (\text{Gl. 4-7})$$

Bilanzfaktoren größer als eins zeigen eine Bildung der entsprechenden Komponente im Bilanzraum, Werte unterhalb eins eine Zerstörung an.

Für den Bilanzraum Elektrofilter erfolgt der Eintrag von Verbindungen im Rohgas sowohl über die Partikel- als auch über die Gasphase. Der Austrag erfolgt über den Staubaustrag im Bunker, sowie die Partikel- und die Gasphase des Reingases am Filteraustritt (vergleiche Abbildung 4-9).

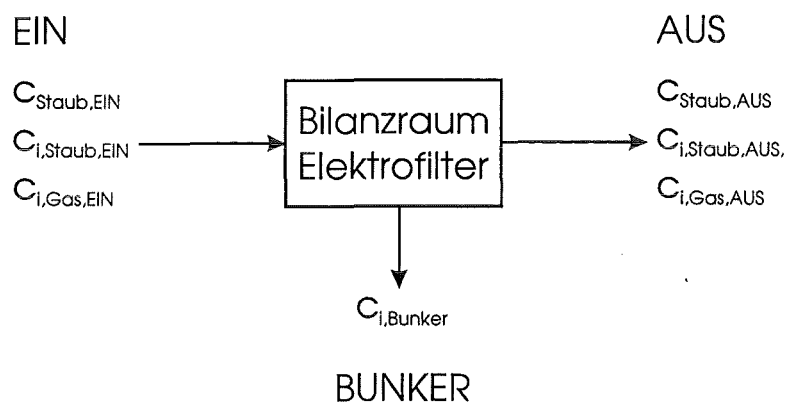


Abbildung 4-9: Schematische Darstellung des Bilanzraumes um das Elektrofilter E1 sowie der Bezeichnung der einzelnen Konzentrationen.

Für die Berechnung der Bilanzfaktoren werden sämtliche Konzentrationen in  $\text{ng}/\text{Nm}^3$  umgerechnet. Es gilt :

$$\sum_{i=1}^m c_{i,EIN} = c_{\text{Staub,EIN}} \cdot c_{i,\text{Staub,EIN}} + c_{i,\text{Gas,EIN}} \quad (\text{Gl. 4-8})$$

wobei  $c_{\text{Staub,EIN}}$  Staubkonzentration im Rohgas [ $\text{g}/\text{Nm}^3$ ]

$c_{i,Staub,EIN}$  Konzentration der Komponente i im Rohgasstaub [ng/g]

$c_{i,Gas,EIN}$  Konzentration der Komponente i im Rohgas [ng/Nm<sup>3</sup>]

Komponente i = Summe aller PCDD oder PCDF, Cl<sub>4</sub>DD, Cl<sub>4</sub>DF, PCBz, PCP, usw.

und

$$\sum_{i=1}^n c_{i,AUS} = c_{Staub,AUS} \cdot c_{i,Staub,AUS} + c_{i,Gas,AUS} + c_{i,Bunker} \cdot (c_{Staub,EIN} - c_{Staub,AUS}) \quad (Gl. 4-9)$$

wobei  $c_{Staub,AUS}$  Staubkonzentration im Reingas [g/Nm<sup>3</sup>]

$c_{i,Staub,AUS}$  Konzentration der Komponente i im Reingasstaub [ng/g]

$c_{i,Gas,AUS}$  Konzentration der Komponente i im Reingas [ng/Nm<sup>3</sup>]

$c_{i,Bunker}$  Konzentration der Komponente i im abgeschiedenen Staub [ng/g]

Wie aus den Gleichungen (4-8) und (4-9) hervorgeht, erfordert die Bestimmung der Bilanzfaktoren die Messung einer ganzen Reihe von Größen. Eine Abschätzung nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz zeigt, daß Bilanzfaktoren zwischen etwa 0.5 und 1.5 keine Veränderung anzeigen, sondern lediglich auf Meßfehlern beruhen können. Von signifikanten Effekten kann man erst bei Bilanzfaktoren größer zwei sprechen.

Aufgrund dieser Problematik wurden bei den vorliegenden Versuchen außer den Bilanzen für organische Verbindungen auch Bilanzen für ausgewählte anorganische Inhaltsstoffe aufgestellt. Für letztere können im Gegensatz zu organischen Verbindungen Bildungs- und Zerstörungsreaktionen ausgeschlossen werden, so daß man direkt die Qualität der Bilanzierung prüfen kann. Die Bilanzfehler für die Bilanzierungsexperimente an TADERA ohne mechanische Vorabscheidung zeigt Tabelle 4-13.

Wie zu erkennen ist, konnten die Massenbilanzen im wesentlichen geschlossen werden, die Fehler liegen unter 10%. Mit einigen Einschränkungen gilt das auch für das Titan als typisches Matrixelement. Die Fehler bei den im Feinstaub angereicherten Schwermetallen und dem Chlorid liegen zwar deutlich höher, aber mit einigen Ausnahmen doch unter 50%. Lediglich bei Versuch MA94-03 weisen die Bilanzfehler auf eine systematische Abweichung nach unten bei der Feinstaubbeprobung hin.

Die Fehler bei der Bilanzierung sind für Komponenten wie PCBz und PCP, die überwiegend in der Gasphase vorliegen, tendenziell geringer. Allerdings muß für diese Substanzen mit ihrem wesentlich höheren Dampfdruck besonderer Wert auf eine geeignete Probenahmetechnik gelegt werden. Problematisch ist auch der Vergleich von Bilanzfaktoren aus Experimenten mit sehr stark unterschiedlichen Rohgaskonzentrationen an PCDD und PCDF. Bei niedrigen Eingangskonzentrationen steigt die Empfindlichkeit des Bilanzfaktors gegenüber Meßfehlern durch die Quotientenbildung sehr stark an.

*Tabelle 4-13: Relativer Bilanzfehler (bezogen auf den gesamten Input) um das Elektrofilter E1 bei den Experimenten ohne mechanische Vorabscheidung.*

Versuch MA94-	Masse	Chlorid	Ti	Cd	Pb	Cu
01	-6,6%	-3,5%	1,0%	-36%	34%	-30,4%
03	-4,1%	-50,3%	-4,5%	-55,6%	-55,3%	-40,0%
04	-9,8%	-30,1%	4,3%	-51,8%	68,8%	-35,2%
08	7,2%	1,6%	23,4%	57,0%	-5,0%	3,9%
09	-1,1%	-8,8%	-8,6%	4,4%	-33,1%	-21,6%
10	-9,3%	-16,1%	16,6%	-37,4%	-45,7%	-31,5%
11	8,5%	-10,0%	81,1%	-22,1%	-19,9%	-16,9%
12	-1,2%	-12,1%	6,7%	-39,4%	-35,3%	-25,7%

Die Ergebnisse der Bilanzierungen aus drei verschiedenen Meßkampagnen sind in Abbildung 4-10 dargestellt. Aufgetragen sind die Bilanzfaktoren für PCDD, PCDF und PCBz als Funktion der Temperatur im Elektrofilter E1 (siehe Abbildung 4-9). Es handelt sich dabei ausschließlich um Bilanzierungsexperimente, bei denen keine mechanische Vorabscheidung des Grobstaubes erfolgte.

Es konnte eine Zunahme aller Verbindungen mit steigender Temperatur im Abscheider, signifikant ab 220°C, gefunden werden. Das gilt besonders für PCDD und PCBz, in schwachem Maße auch für PCDF. Tendenziell konnte auch bei den PCP eine Zunahme der Bilanzfaktoren mit der Temperatur gefunden werden. Die Zahl der vorliegenden Bilanzierungen ist allerdings für eine Darstellung in Abbildung 4-10 zu gering.

Für PCDF und PCBz gingen die Bilanzen bei Temperaturen im Abscheider um 180°C im Rahmen der Fehlergrenzen sehr gut auf. Die Bilanzfaktoren liegen nahe eins, d.h. es kommt zu keiner signifikanten Änderung der Konzentrationen dieser Verbindungen.

Bereits bei 220°C haben sich die Konzentrationen von PCBz dagegen verdoppelt. Bei Temperaturen um 200°C ist eine geringe Bildung an PCBz nicht auszuschließen. Eine sichere Schwellentemperatur, unterhalb der keine Bildungsreaktionen mehr auftreten, liegt für PCBz folglich bei etwa 180°C. Bei 265°C wurde eine Zunahme um einen Faktor von ungefähr vier gefunden.

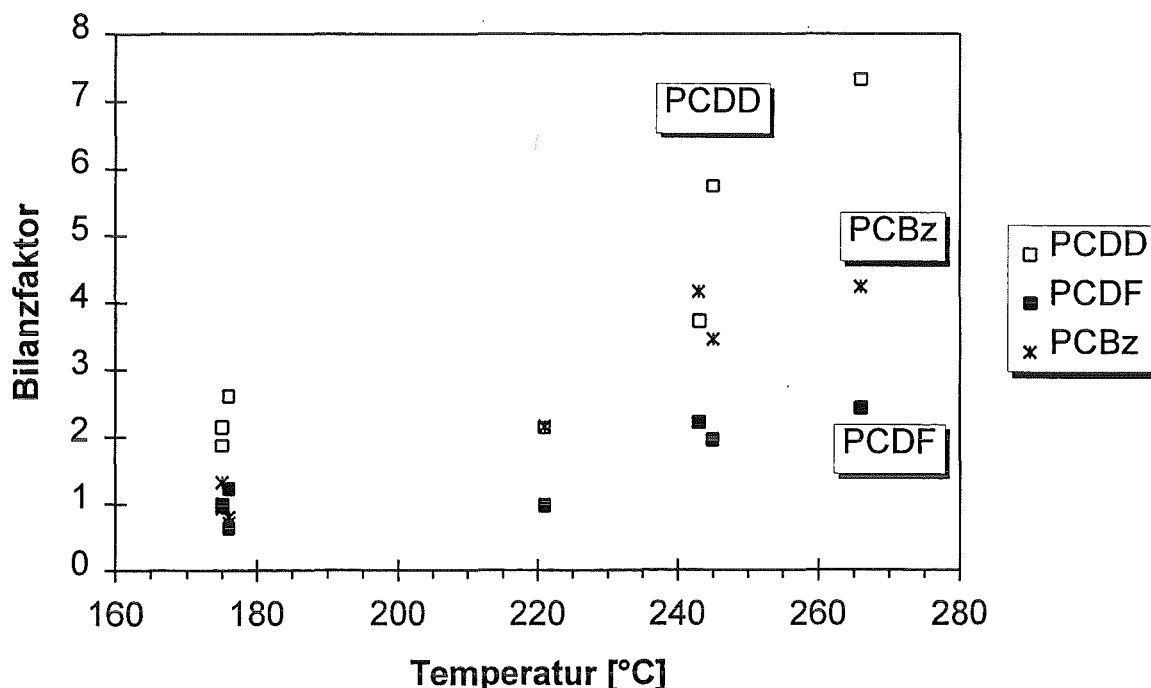


Abbildung 4-10: Bilanzfaktoren ( $\Sigma AUS / \Sigma EIN$ ) für PCDD, PCDF und PCBz in Abhängigkeit der Temperatur im Elektrofilter E1. Ein Bildungsfaktor größer eins zeigt eine Zunahme der entsprechenden Kongeneren an.

Für PCDF erfolgt der Anstieg der Bilanzfaktoren mit der Temperatur deutlich langsamer. Eine nennenswerte Bildung scheint erst deutlich oberhalb 200°C zu beginnen. Erst ab Temperaturen von 245°C konnten Bilanzfaktoren größer zwei beobachtet werden. Eine Temperatur von 200°C kann aufgrund dieser Meßergebnisse als sichere Schwellentemperatur angesehen werden.

Für die PCDD ergaben sich einige bemerkenswerte Ergebnisse. Zunächst fällt der Anstieg der Bilanzfaktoren deutlich stärker aus als für die PCDF. Das Verhältnis der Summenkonzentration an PCDD zu der Summenkonzentration an PCDF steigt dementsprechend, wie in Tabelle 4-14 dargestellt. Es liegt im Rohgas vor dem Elektrofilter

mit einer Ausnahme deutlich unter eins und verdoppelt bis verdreifacht sich über den Bilanzraum.

*Tabelle 4-14: Verhältnis zwischen PCDD und PCDF in allen Eintrag und in sämtlichen Austrägen des Elektrofilters E1.*

<b>Versuch MA94-</b>	01	02	03	04	08	09	10	11	12
<b>Temperatur [°C]</b>	175	175	221	266	243	245	176	175	176
<b>PCDD/F EIN</b>	0.66	0.38	0.62	0.75	1.55	0.75	0.75	0.60	0.65
<b>PCDD/F AUS</b>	1.32	0.85	1.36	2.28	2.80	2.19	1.54	1.31	1.43

Bei Temperaturen um 265°C ergibt sich bei PCDD ein Bilanzfaktor größer sieben, bei ca. 245°C liegt der Bilanzfaktor zwischen vier bis sechs. Im Gegensatz zu PCDF und PCBz ist allerdings keine Schwellentemperatur zu beobachten. In drei Bilanzierungsexperimenten bei 175°C ergaben sich Bilanzfaktoren zwischen 1.9 und 2.6. Nur in dem vierten Bilanzierungsexperiment bei 175 °C ging die Bilanz auf (Bilanzfaktor = 1.2). Bei diesem Experiment wurde das Elektrofilter E1 im Gegensatz zu den anderen Versuchen bei ausgeschalteter Hochspannung bilanziert.

Das deutet darauf hin, daß bei elektrischen Abscheidern die Schwellentemperatur unterhalb 175°C liegt. Versuche bei solchen Rauchgastemperaturen konnten allerdings nicht gefahren werden, da sonst in der Versuchsanlage Unterschreitungen des Säuretaupunkts nicht zu vermeiden gewesen wären.

Angesichts der Ergebnisse von Hunsinger an Gewebefiltern, der eine Schwellentemperatur für PCDD von 200°C fand [Hunsinger 1994], und der Tatsache, daß bei ausgeschalteter Hochspannung die Bilanz aufging, kann das unterschiedliche Verhalten von PCDD in Elektrofiltern im Vergleich zu Gewebefiltern lediglich auf den Einfluß des elektrischen Stromes zurückgeführt werden. Dieser Einfluß des elektrischen Stromes in Elektrofiltern wird in Kapitel 4.4 noch ausführlich diskutiert.

#### **4.3.2 Veränderungen im Chlorierungsgrad**

Neben einer Betrachtung der Summenkonzentrationen und der Verhältnisse von PCDD zu PCDF sind für eine Beurteilung der ablaufenden Vorgänge die Kongenerenverteilungen von Interesse. Beispielsweise ermöglicht eine genaue Betrachtung der Verteilungen die Identifikation von Chlorierungs-/ Dechlorierungsreaktionen oder die bevorzugte Bildung/Zerstörung bestimmter Kongeneren. Deutliche Verschiebungen

haben auch erhebliche Auswirkungen auf die sich einstellenden TE-Äquivalente (siehe Kapitel 2.1.3) und sind daher vom rechtlichen Standpunkt aus von Interesse.

Abbildung 4-11 zeigt die ausschließlich aus den octachlorierten  $\text{Cl}_8\text{DD}$  und  $\text{Cl}_8\text{DF}$  ermittelten, Abbildung 4-12 die aus den tetrachlorierten  $\text{Cl}_4\text{DD}$  und  $\text{Cl}_4\text{DF}$  berechneten Bilanzfaktoren in Abhängigkeit von der Temperatur im Abscheider E1. Es handelt sich dabei um dieselben Versuche, die auch der Abbildung 4-10 zugrunde liegen.

Bei einer Analyse der Ergebnisse sind die typischen, unterschiedlichen Kongenerenverteilungen von PCDD und PCDF in Abfallverbrennungsanlagen zu beachten. Für PCDD sind die Verteilungen zu den höher chlorierten Kongeneren verschoben, PCDF weisen Maxima bei den niedrig chlorierten Kongeneren auf. Aufgrund der daraus resultierenden Niveaus führen relativ kleine absolute Veränderungen bei PCDF zu hohen Veränderungen der Bilanzfaktoren, wenn diese lediglich aus den hoch chlorierten Kongeneren berechnet werden. Umgekehrt gilt dies auch für PCDD bei den niedrig chlorierten Kongeneren.

Abbildung 4-11 zeigt einen steilen Anstieg der Bilanzfaktoren für  $\text{Cl}_8\text{DD}$  mit der Temperatur im Abscheider. Bei einer Temperatur von  $265^\circ\text{C}$  ergibt sich bei  $\text{Cl}_8\text{DD}$  ein Bilanzfaktor von über 10. Dieser Faktor liegt deutlich höher als der aus allen Chlorierungsstufen berechnete Bilanzfaktor bei dieser Temperatur von etwa sieben (siehe Abbildung 4-10). Ansonsten sind die Bilanzfaktoren der  $\text{Cl}_8\text{DD}$  sowie der Summe aller PCDD im Rahmen der Genauigkeit gleich. Dagegen liegen die in Abbildung 4-12 dargestellten Bilanzfaktoren für  $\text{Cl}_4\text{DD}$  deutlich niedriger als die Faktoren für alle PCDD. Diese Sachverhalte weisen auf Chlorierungsreaktionen hin, die die Kongenerenverteilungen zu höheren Chlorierungsgraden verschieben.

Der gleiche Sachverhalt zeigt sich verstärkt auch bei den PCDF. Während für die  $\text{Cl}_8\text{DF}$  ein Anstieg der Bilanzfaktoren (siehe Abbildung 4-11) zu beobachten ist, der deutlich über dem Verlauf für alle PCDF liegt, ist für die  $\text{Cl}_4\text{DF}$  ein praktisch konstanter Verlauf bei Bilanzfaktoren von etwa eins zu beobachten (siehe Abbildung 4-12). Auch hier deutet sich also eine Verschiebung der Kongenerenverteilungen zu höher chlorierten Kongeneren an.

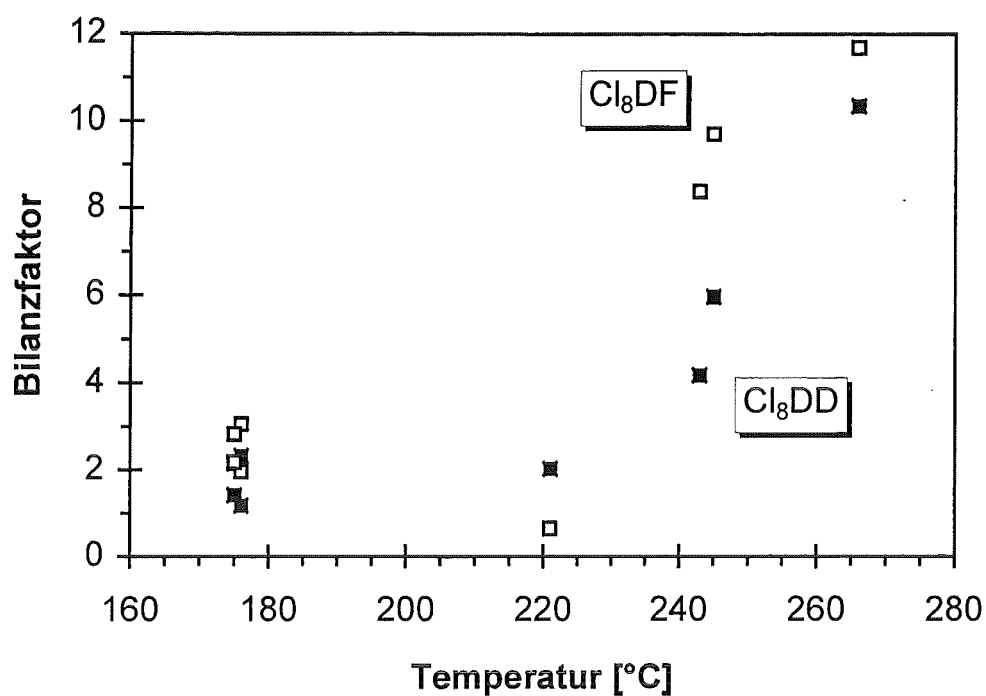


Abbildung 4-11: Bilanzfaktoren ( $\Sigma AUS / \Sigma EIN$ ) für octachlorierte  $Cl_8DD$  und  $Cl_8DF$  in Abhängigkeit der Temperatur im Elektrofilter E1.

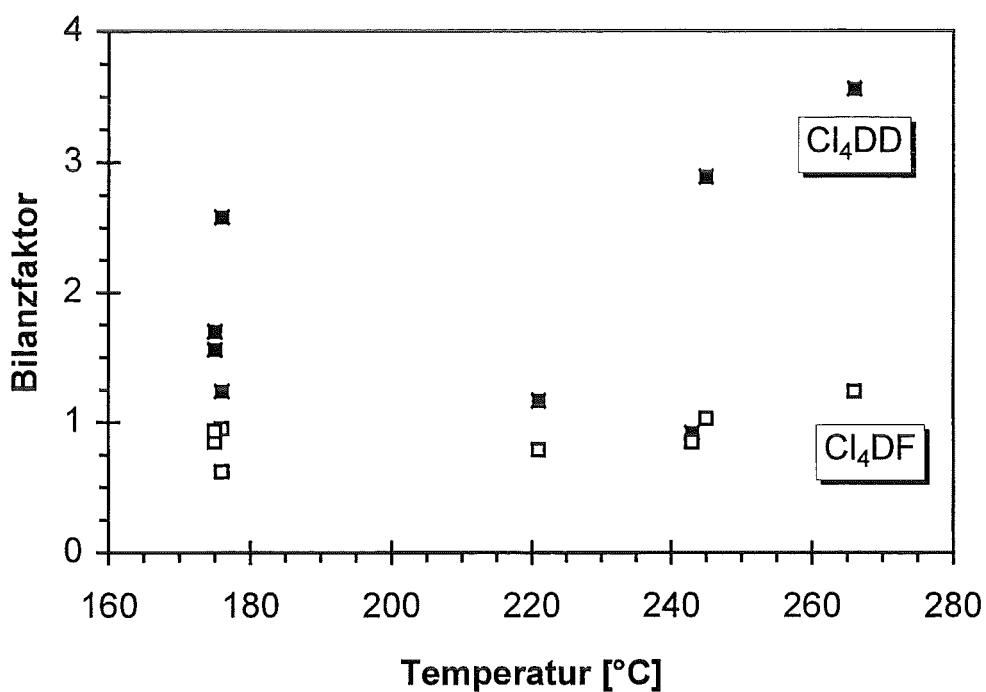


Abbildung 4-12: Bilanzfaktoren ( $\Sigma AUS / \Sigma EIN$ ) für tetrachlorierte  $Cl_4DD$  und  $Cl_4DF$  in Abhängigkeit der Temperatur im Elektrofilter E1.



Eine genauere Betrachtung ermöglicht die Berechnung eines mittleren Chlorierungsgrades. Dazu müssen zunächst die gemessenen Massenanteile der einzelnen Chlorierungsstufen in Molanteile umgerechnet werden. Daraus läßt sich ein mittlerer Chlorierungsgrad  $\bar{n}_{Cl}$  wie folgt berechnen:

$$\bar{n}_{Cl} = \sum_{k=4}^8 k \cdot \frac{\frac{m_k}{\tilde{M}_k}}{\sum_{i=4}^8 \frac{m_i}{\tilde{M}_i}} \quad (\text{Gl. 4-10})$$

mit  $m_k$  Masse der Kongeneren mit k Chloratomen

$\tilde{M}_k$  Molmasse der Kongeneren mit k Chloratomen

Durch die Umrechnung von Massenanteilen in Molanteile werden korrekterweise die gemessenen Konzentrationen der niedriger chlorierten Verbindungen stärker gewichtet und man erhält auf diese Weise auch niedrigere mittlere Chlorierungsgrade. In Tabelle 4-15 sind die mittleren Chlorierungsgrade  $\bar{n}_{Cl}$  für die PCDD und die PCDF im Input (Rohgas) und Output (Reingas + Bunkeraustrag) des Feldes E1 für verschiedene Versuche an TADERA aufgeführt.

*Tabelle 4-15: Mittlere Chlorierungsgrade im Input (Rohgas) und im Output (Reingas + Bunkeraustrag) für verschiedene Versuche an TADERA ohne mechanische Vorabscheidung im Zyklon.*

Versuch	$\bar{n}_{Cl}$ für PCDD		Versuch	$\bar{n}_{Cl}$ für PCDF	
	EIN	AUS		EIN	AUS
MA94-01	6.66	6.49	MA94-01	5.07	5.07
MA94-03	6.61	6.73	MA94-03	5.12	5.20
MA94-04	6.49	6.78	MA94-04	5.07	5.73
MA94-08	7.17	7.28	MA94-08	5.62	6.38
MA94-09	7.07	7.17	MA94-09	5.21	5.87
MA94-10	6.80	6.70	MA94-10	5.09	5.36
MA94-11	6.55	6.62	MA94-11	4.99	5.23
MA94-12	6.72	6.62	MA94-12	4.98	5.18

Bei den PCDD können nur relativ geringe Verschiebungen, bei drei Versuchen sogar zu geringeren mittleren Chlorierungsgraden beobachtet werden. Dagegen ist bei den PCDF mit einer Ausnahme eindeutig eine Verschiebung zu höheren Chlorierungsgraden zu erkennen. Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen der qualitativen Betrachtungen in Abbildung 4-11 und Abbildung 4-12 überein. Die Ergebnisse deuten auf in dem Elektrofilter ablaufende Chlorierungsreaktionen hin.

#### **4.3.3 Zusammenfassung des Einflusses der Temperatur im Abscheider**

Eine Erhöhung der Temperatur im Abscheider bewirkt eine Zunahme der Bilanzfaktoren für alle untersuchten Chloraromaten - PCDD, PCDF, PCBz und PCP. Die Bildung von PCDD ist dabei gegenüber den PCDF deutlich bevorzugt. Für PCDF und PCBz konnten Schwellentemperaturen von 200°C bzw. 180°C gefunden werden. Unterhalb dieser Temperaturen kommt es zu keiner Neubildung dieser Verbindungen. Dagegen wurde für PCDD in mehreren Versuchen noch bei 175°C eine Zunahme gefunden. Die Versuche deuten darauf hin, daß hier ein Einfluß des elektrischen Stromes vorliegt. Eine genauere Betrachtung erfolgt in Kapitel 4.4.

Parallel zu den Bildungsvorgängen kommt es auch zu einem Anstieg der mittleren Chlorierungsgrade, sowohl für PCDD als auch PCDF. Das deutet auf ablaufende Chlorierungsreaktionen hin. Aus der Verschiebung der Kongenerenverteilungen folgt auch, daß der Anstieg der Toxizitätsäquivalente mit der Temperatur moderater ausfällt, als der Anstieg der Bilanzfaktoren. Die verstärkt gebildeten, höheren Chlorierungsstufen fallen aufgrund der niedrigen TE-Faktoren verhältnismäßig wenig ins Gewicht. Dieses im Prinzip durchaus erwünschte Ergebnis zeigt auch, daß die Berechnung von Toxizitätsäquivalenten und deren alleinige Angabe zu einer Verschleierung der tatsächlichen Vorgänge führt und bei einer wissenschaftlichen Untersuchung zunächst vermieden werden sollte.

#### **4.4 Einfluß des elektrischen Stromes**

In Kapitel 2.3 wurde ausgeführt, daß bei den Arbeiten anderer Arbeitsgruppen sowohl eine die Bildung von Chloraromaten promovierende Wirkung als auch eine zerstörende Wirkung des elektrischen Stromes aus verschiedenen Versuchsergebnissen abgeleitet wurde. Eine Ursache dafür könnte sein, daß sich gegenläufige Effekte überlagern und so zu scheinbar widersprüchlichen Aussagen führen. Die Bedeutung des elektrischen

Stromes in Elektrofiltern auf das Auftreten insbesondere von PCDD wurde auch in Kapitel 4.3.1 schon angedeutet.

Klarheit über den Einfluß des elektrischen Stromes auf das Verhalten von Chloraromaten in elektrischen Abscheidern erhält man, indem man Partikelphase und Gasphase getrennt untersucht und diskutiert.

#### 4.4.1 Einfluß des elektrischen Stromes in der Gasphase

Der Einfluß des elektrischen Stromes auf das Verhalten von chlorierten, aromatischen Verbindungen in der Gasphase hängt wesentlich vom Energieeintrag durch den Strom ab. Daher wird zunächst in den beiden folgenden Abschnitten auf den Energieeintrag eingegangen, bevor dann die entsprechenden Bilanzierungsexperimente vorgestellt werden.

##### 4.4.1.1 Bestimmung des Energieeintrages in Elektrofilter

Aus der in Kapitel 2.3 vorgestellten Arbeit von Fengler [Fengler 1996] ist ein Zusammenhang zwischen der eingetragenen Energiedosis und einem Abbau von PCDD in der Gasphase bekannt. Die Zerstörung von PCDF beginnt dagegen erst bei Dosis-einträgen, die eine Größenordnung höher liegen, als für PCDD erforderlich ist. Dies ergab sich bei Messungen mit Hilfe einer mobilen Versuchsanlage zum Elektronenstrahlverfahren im Bypass zu TAMARA [Paur 1995]. Eine Kenntnis der bei den Versuchen in das Elektrofilter eingetragenen Dosis, ermöglicht eine Abschätzung, ob und in welchem Ausmaß man in Elektrofiltern in der Gasphase einen Abbau von PCDD und PCDF erwarten kann.

Die eingetragene Dosis erhält man, indem man die in ein System eingetragene Energie  $W$  auf die Masse  $m$  des bestrahlten Materials bezieht.

$$D = \frac{W}{m} = \frac{U \cdot I}{\rho \cdot V} \quad (\text{Gl.4-11})$$

Zur Gasphasendosimetrie bietet sich in diesem speziellen Fall aufgrund des einfachen Versuchsaufbaus die Messung der Ozonkonzentration bei Durchströmung des Rohrelektrofilters mit reinem Sauerstoff an. Es wurden Versuche bei Temperaturen von 25°C und 100°C durchgeführt. Die Ozonkonzentration am Ausgang des Elektrofilters wurde naßchemisch mit Hilfe einer Kaliumiodidvorlage bestimmt (siehe Anhang B). Zusätzlich wurde die Stromstärke als Funktion der angelegten Spannung aufgenommen. Aus der gemessenen Stromstärke, der angelegten Spannung und dem Massenstrom ergibt sich die maximal mögliche Dosis  $D_{\text{max}}$ . Die tatsächliche Dosis  $D_{\text{real}}$ , wel-

che für die Bildung der gemessenen Ozonkonzentration erforderlich ist, wurde mit Hilfe des AGATE Codes [Mätzing 1991] berechnet. Daraus läßt sich ein energetischer Wirkungsgrad  $\eta = D_{\text{real}}/D_{\text{max}}$  des Elektrofilters bestimmen.

Der für das Elektronenstrahlverfahren entwickelte AGATE-Code ermöglicht die Berechnung der Konzentrationen verschiedener Spezies unter definierten Bestrahlungsbedingungen. Umgekehrt kann bei bekannten Konzentrationen bestimmter Spezies auf die eingetragene Dosis zurückgerechnet werden. Eine kurze Beschreibung des AGATE-Codes findet sich in Anhang A. Aus dem AGATE-Code ergibt sich für reinen Sauerstoff bei 25°C und bei 100°C ein linearer Zusammenhang zwischen eingetragener Dosis und Ozonkonzentration. Es werden 22.1 ppm O<sub>3</sub>/kGy gebildet.

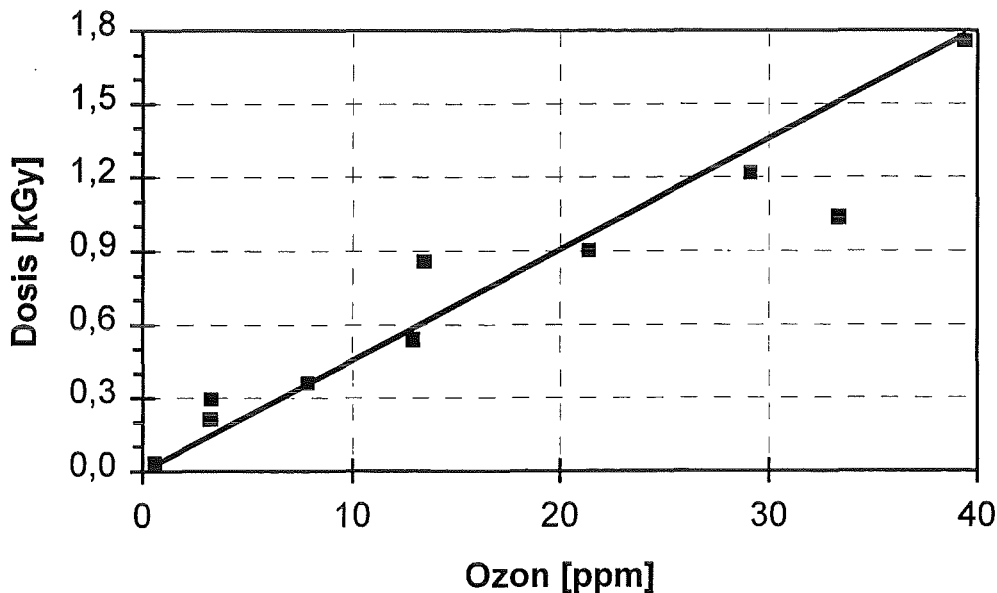


Abbildung 4-13: Zusammenhang zwischen Ozonkonzentration und eingetragener Dosis aus den verschiedenen Dosimetrieexperimenten.

Der Zusammenhang zwischen der Ozonkonzentration und der daraus berechneten Dosis ist in Abbildung 4-13 dargestellt. Die erwartete lineare Abhängigkeit ist deutlich zu erkennen.

Die Zahlenwerte der Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4-16 aufgeführt. Zusätzlich wurde der Wirkungsgrad  $\eta$  berechnet. Die real eingetragene Dosis bei den Versuchen läßt sich aus den Ergebnissen abschätzen zu

$$D_{\text{min}} = (4.5 \pm 0.5) \cdot I \quad (\text{Gl. 4-12})$$

mit  $D_{\min}$  Minimal eingetragene Dosis in kGy bei einem Durchsatz von  
0.9 Nm<sup>3</sup>/h

I Sprühstrom in mA

Tabelle 4-16: Ergebnisse der Dosimetrieexperimente am Rohrelektrofilter.

Gas	$D_{\max}$	Konz. O <sub>3</sub>	$D_{\text{real}}$	$\eta = D/D_{\max}$	D / I
	[kGy]	[ppm]	[kGy]	[%]	[kGy/mA]
O <sub>2</sub> - 25°C	0.43	0.61	0.03	6.5	4.0
	3.16	3.21	0.15	4.6	3.1
	5.87	7.89	0.38	6.1	4.5
	9.53	12.93	0.59	6.1	4.9
	21.09	33.34	1.51	7.2	6.6
O <sub>2</sub> - 100°C	6.40	7.91	0.36	5.6	4.5
	19.05	21.37	0.97	5.1	4.8
	27.77	29.15	1.32	4.8	4.9
	44.58	39.36	1.78	4.0	4.6

Insgesamt ergibt sich aus diesen Versuchen ein relativ niedriger Wirkungsgrad des Elektrofilters von nur  $5 \pm 2\%$ . Dieser relativ niedrige Wirkungsgrad des Elektrofilters kann mehrere Ursachen haben.

### 1. Geometrie der Koronaentladung

Aus der Geometrie der Koronaentladung in Elektrofiltern [Trichel 1938, White 1963, Zentner 1970, Böhm 1982, Löffler 1988] läßt sich schließen, daß ein relativ kleiner Bereich um die Sprühelektrode herum eine relativ hohe Dosis erhält, während der größte Teil des Abscheiderraumes eine geringe Dosis erhält.

Zur Überprüfung wurde der Feldstärkeverlauf in Elektrofiltern unter Berücksichtigung der Ionenraumladung berechnet [Siggelkow 1995]; dieser erlaubt qualitative Rückschlüsse auf den Verlauf des Doseintrages. Eine kurze Beschreibung der Vorgehensweise zur Berechnung der Feldstärken findet sich in Anhang C. Abbildung 4-14 zeigt die berechnete Feldstärkekomponente senkrecht zur Elektrofiltergasse in Abhängigkeit von der Spannung und der damit verbundenen Stromdichte auf der Niederschlagselektrode. In der aktiven Zone um die Sprühelektrode weisen sehr hohe Feldstärken auf

hohe Dosiserträge hin. Mit zunehmender Entfernung sinken die Feldstärken rasch ab. Bei etwa 2 cm Abstand zur Sprühelektrode wird ein Minimum erreicht, die Werte steigen bis zur Niederschlagsselektrode nur noch schwach an. Der größte Teil des Rauchgases im Elektrofilter wird also tatsächlich nur geringen Dosen ausgesetzt. Die Ergebnisse der Dosimetrieexperimente weisen darauf hin, daß auch der sogenannte elektrische Wind daran nichts ändert. Bei dem elektrischen Wind handelt es sich um eine durch die Gasionen im Elektrofilter hervorgerufene Sekundärströmung zur abscheideelektrode hin [Kercher 1970].

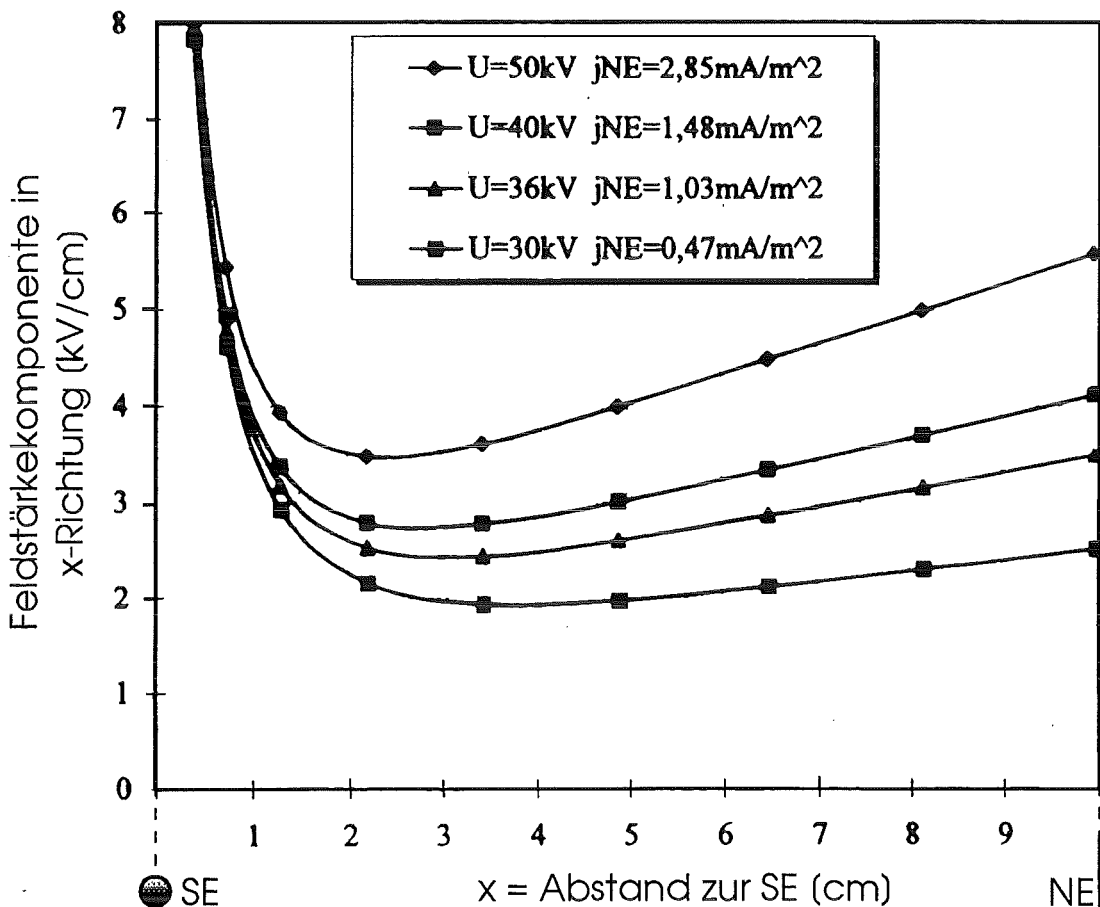


Abbildung 4-14: Verlauf der Feldstärkekomponente senkrecht zur Elektrofiltergasse in Abhängigkeit der Spannung und der damit verbundenen Stromdichte auf der Niederschlagsselektrode.

## 2. Auswirkungen der Überschläge

Innerhalb der Überschläge wird eine so hohe lokale Ionisation erreicht, daß die Ionenrekombination schneller wird als die Ladungsübertragung. Innerhalb der sehr kleinen räumlichen Ausdehnung der Überschläge erhält ein kleiner Teil des Rauchgases eine

hohe Dosis, für den überwiegenden Rest sind die lokal begrenzten Ereignisse von geringer Bedeutung.

Es ist aufgrund dieser Überlegungen unwahrscheinlich, daß die Überschläge im Elektrofilter eine entscheidende Rolle sowohl bei den in der Gasphase als auch in der Partikelphase beobachteten Vorgängen spielen. Dies wird dadurch bestätigt, daß die bei der Ozondosimetrie ermittelten Meßpunkte an der Überschlagsgrenze nicht von dem Verhalten der anderen Meßpunkte abwichen. In Grobblektrofiltern mit einer Niederschlagsfläche von mehreren tausend Quadratmetern erscheint es plausibel, daß die lokal begrenzten Überschläge in dieser Hinsicht keine entscheidende Rolle spielen.

Aus den bekannten Betriebsdaten für das Elektrofilter I des HKW Mannheim, das Elektrofilter E1 der Versuchsanlage TADERA und das Rohrelektrofilter (MRE) lassen sich auf der Basis der Dosimetrieexperimente und Gleichung (4-11) Schätzwerte für  $D_{\max}$  und  $D_{\text{real}}$  angeben (siehe Tabelle 4-17).

*Tabelle 4-17: Abschätzung der maximalen und der real eingetragenen Dosis für verschiedene Elektrofilter.*

Anlage	Spannung	Strom	Vol.strom	$D_{\max}$	$D_{\text{real}}$
	[kV]	[mA]	[Nm <sup>3</sup> /h]	[kGy]	[kGy]
TADERA	30	8	300	2.2	0.11
HKW Mannheim	50	1800	80000	3	0.15
Rohrelektrofilter	30	0,3	3	5	0.45

Es ergeben sich damit Werte für  $D_{\text{real}}$  zwischen 0.1 und 0.45 kGy. Aus dem in Abbildung 2-4 dargestellten Zusammenhang zwischen Cl<sub>4</sub>DD Abbauraten in der Gasphase und eingetragener Dosis ist zu erkennen, daß in diesem Bereich die Abbauraten sehr stark von der eingetragenen Dosis abhängen. Bereits geringe Änderungen von  $D_{\text{real}}$  bewirken relativ starke Veränderungen der Abbauraten. Aufgrund der Ergebnisse von Fengler würde man bei den oben angeführten Energieeinträgen für die PCDD in der Gasphase einen Abbau zwischen 20 und 60% erwarten. Da der Abbau von PCDF nach den Ergebnissen von Paur [Paur 1995] erst bei Dosen von mehreren kGy einsetzt, ist eine Veränderung der PCDF Konzentrationen in der Gasphase bei den vorliegenden Werten von  $D_{\text{real}}$  unwahrscheinlich.

Um das Elektrofilter als Aggregat zur Zerstörung von PCDD und PCDF zu betreiben, müßten die Energieinträge um eine Größenordnung gesteigert werden. Nur bei 95%

Zerstörung der PCDF wäre man in der Lage, den Grenzwert nach 17. BImSchV einzuhalten. Die in Tabelle 4-17 aufgeführten Energieeinträge in die verschiedenen Elektrofilter wurden bei einem Betrieb an der Überschlagsgrenze ermittelt. Aus diesem Grund ist es ausgeschlossen, in konventionellen Elektrofiltern genügend Energie einzutragen zu können.

#### 4.4.1.2 Möglichkeiten zur Steigerung des Energieeintrages

Interessant ist die Frage, ob man durch geeignete Maßnahmen den maximalen Energieeintrag in Elektrofilter nicht doch um die erforderliche Größenordnung steigern kann. Dazu kommen vor allem zwei Wege in Frage.

##### 1. Pulsation der Spannungsversorgung

Besonders bei hochohmigen, zum Rücksprühen neigenden Stäuben, sowie bei sehr feinen Stäuben im Bereich um  $1 \mu\text{m}$  bietet eine pulsierende Spannungsversorgung Möglichkeiten zu einer verbesserten Abscheidung. Dabei werden der pulsierenden Gleichspannung periodische Hochspannungsimpulse überlagert. Die Impulshöhen liegen im Bereich 50-75 kV. In mehreren Untersuchungen war kein Einfluß der Impulsform (Breite, Frequenz) nachweisbar [Löffler 1988], so daß die Impulsform im allgemeinen nach ökonomischen Gesichtspunkten festgelegt werden. Bei der Abscheidung von nicht zum Rücksprühen neigenden Stäuben kann im Pulsbetrieb durch eine Reduktion der unterlagerten Gleichspannung der arithmetische Mittelwert der Filterspannung und damit der Energieverbrauch des Filters ohne eine Verschlechterung der Abscheidung zum Teil erheblich verringert werden [Miller 1993, Szczecinski 1990]. Verzichtet man auf diese Absenkung, kann man den Energieeintrag in ein Filter durch Pulsation zwar steigern, nicht aber um die angestrebte Größenordnung. Dies ist ja auch keineswegs das Ziel einer pulsierenden Spannungsversorgung. Eine Pulsation der Spannungsversorgung ist also nicht geeignet, den Energieeintrag in ein Filter in dem für eine Zerstörung von PCDD und PCDF erforderlichen Maße zu steigern.

##### 2. Geometrie des Elektrofilters

Die Strom-Spannungs-Charakteristik von Elektrofiltern und damit zusammenhängend der Energieeintrag läßt sich durch eine Veränderung der Geometrie des Filters beeinflussen. Der Arbeitsbereich des Filters liegt dabei zwischen der Koronaeinsatzspannung  $U_0$  und der Überschlagsspannung  $U_d$ . Für Plattenelektrofilter gibt Cooperman [Cooperman 1981] eine Näherungslösung der Poissongleichung an, wonach die Korona Einsatzspannung  $U_0$  abgeschätzt werden kann zu:



$$U_0 = r_{SE} \cdot E_0 \cdot \ln \frac{d}{r_{SE}} \quad (\text{Gl. 4-13})$$

mit  $r_{SE}$  Radius der Sprühelektrode

$d$  Charakteristische Länge des Plattenelektrofilters (siehe Gl. 4-16)

$E_0$  Feldstärke bei Einsetzen der Korona (siehe Gl. 4-14)

Es gilt dabei :

$$E_0 = A \cdot \delta + B \sqrt{\frac{\delta}{r_{NE}}} \quad (\text{Gl. 4-14})$$

mit  $r_{NE}$  Radius der Niederschlagslektrode

A und B sind materialspezifische, empirische Konstanten. Die relative Gasdichte  $\delta$  berücksichtigt Temperatur und Druckeinflüsse:

$$\delta = \frac{P}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T} \quad (\text{Gl. 4-15})$$

Die charakteristische Länge  $d$  kann aus den folgenden Gleichungen berechnet werden :

$$\frac{d}{2c} = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{s}{2c} \quad \text{für } s/2c < 0.3 \quad (\text{Gl. 4-16 a})$$

$$\frac{d}{2c} = 0.18 \exp\left\{2.96 \cdot \frac{s}{2c}\right\} \quad \text{für } 0.3 < s/2c < 1.0 \quad (\text{Gl. 4-16 b})$$

$$\frac{d}{2c} = \frac{1}{2\pi} \cdot \exp\left\{\pi \cdot \frac{s}{2c}\right\} \quad \text{für } 1.0 < s/2c \quad (\text{Gl. 4-16 c})$$

mit  $s$  Abstand zwischen Sprühelektrode und Niederschlagslektrode

$2c$  Abstand zwischen 2 Sprühelektroden

Für Rohrelektrofilter lassen sich analytische Lösungen der Poissongleichung angeben, nach denen die Koronaeinsatzspannung berechnet werden kann:

$$U_0 = r_{SE} \cdot E_0 \cdot \ln \frac{r_{NE}}{r_{SE}} \quad (\text{Gl. 4-17})$$

mit  $r_{NE}$  Radius der Niederschlagslektrode

Im Gegensatz zu der Koronaeinsatzspannung scheint bisher eine quantitative Berechnung der Überschlagsspannung nicht gelungen zu sein. Hier spielen offensichtlich eine

ganze Reihe von Faktoren zusammen, deren Einfluß im einzelnen noch zu klären wäre. Eventuell sind hier die mittlere oder die minimale Feldstärke in der Abscheidegasse die entscheidenden Größen. Zu diesem Problem besteht noch ein erheblicher Forschungsbedarf.

Über eine Variation der Geometrie läßt sich die Koronaeinsatzspannung  $U_0$  in weiten Grenzen verändern. Besonders über eine Veränderung des Radius der Sprühelektrode  $r_{SE}$  kann  $U_0$  deutlich erhöht oder erniedrigt werden. Allerdings gilt das nicht in gleichem Maß für die Überschlagespannung. Eine Erhöhung von  $U_0$  verringert daher den Arbeitsbereich des Filters. Bei einer zu starken Erhöhung von  $U_0$  kommt es direkt nach Einsetzen der Korona zum Überschlag. Auch eine Steigerung der Rauchgasgeschwindigkeit im technisch üblichen Rahmen in Elektrofiltern hat nur einen geringen Einfluß. Für den Energieeintrag in Elektrofilter ist die maximal anlegbare Spannung die entscheidende Größe. Eine Steigerung des Energieeintrages in der oben diskutierten Größenordnung durch eine Veränderung der Geometrie scheint also nicht möglich zu sein.

Die unter 1. und 2. angestellten Betrachtungen werden gestützt durch die Messungen von Penetrante et al. [Penetrante 1995], nach denen die erreichbare mittlere Energie der Elektronen in Elektrofiltern relativ begrenzt ist und auch nicht wesentlich beeinflusst werden kann durch eine Modifikation der Elektrodengeometrie oder eine Pulsation der Spannungsversorgung.

#### 4.4.1.3 Experimentelle Bestimmung des Stromeinflusses in der Gasphase

Der Einfluß des elektrischen Stromes im Elektrofilter auf die PCDD- und PCDF- Konzentrationen in der Gasphase wurde an der Versuchsanlage TAMARA untersucht. Besonders in der Anfahrphase jeder Meßkampagne hat man im Rohgas nach dem Gewebefilter von TAMARA (vergleiche Abbildung 3-5) die Möglichkeit, ein staubfreies Rauchgas mit nennenswerten Konzentrationen an PCDD und PCDF zu beproben.

Auf diese Weise konnte der Einfluß des elektrischen Stromes in der Gasphase isoliert beobachtet werden. Abbildung 4-15 zeigt den entsprechenden Versuchsaufbau. Das staubfreie Rauchgas wurde mit Hilfe eines Saugzuggebläses aus dem TAMARA Rohgaskanal hinter dem Gewebefilter abgezogen. Da eine isokinetische Probenahme nicht erforderlich war, genügte das Absaugen eines konstanten Volumenstromes. Dieser wurde mittels einer kalibrierten Venturidüse gemessen und durch ein Regelventil manuell eingestellt. Während des Versuches erfolgte eine fortlaufende Kontrolle des

Volumenstromes. Sämtliche Verbindungen in der Versuchsstrecke waren als PTFE-Heizschläuche ausgeführt.

Beim Durchströmen des Elektrofilters war das Rauchgas dem elektrischen Strom ausgesetzt. Für eine Bilanzierung wurde am Eintritt und Austritt des Elektrofilters ein Teilstrom von ca. 1 Nm<sup>3</sup>/h für die PCDD- und PCDF-Probenahme abgezweigt.

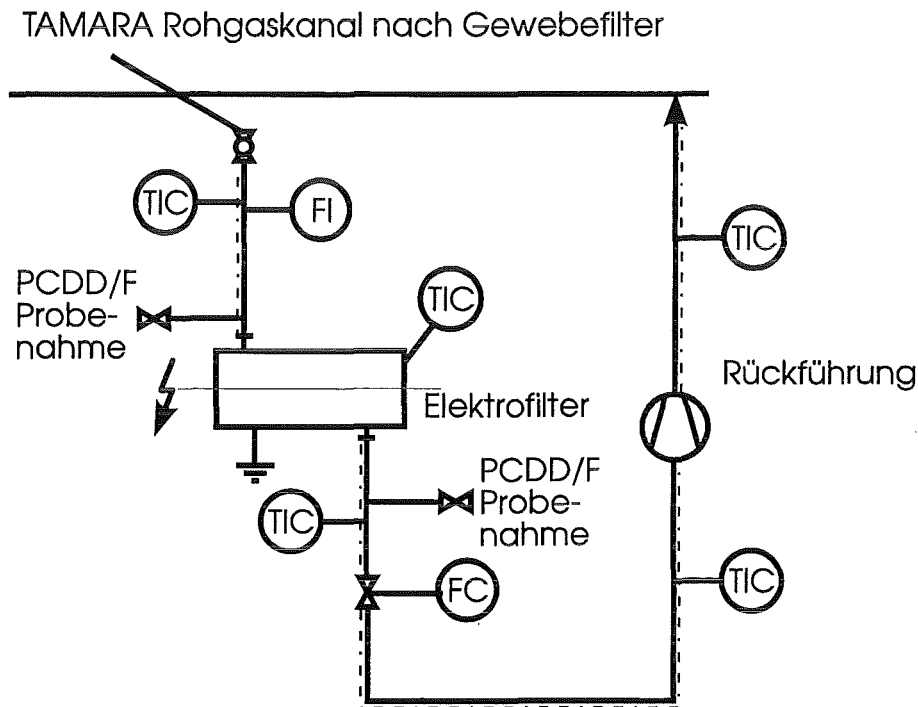


Abbildung 4-15: Versuchsaufbau für die reine Gasphasenbilanzierung an TAMARA.

Die Ergebnisse der PCDD-Analysen von zwei Versuchen bei Temperaturen von 180°C und 240°C zeigt Tabelle 4-18. Bei beiden Versuchen konnte im Rahmen der Analysenfehler keine signifikante Veränderung der Konzentrationen an PCDF zwischen Elektrofiltereintritt und -austritt festgestellt werden. Die Werte sind deshalb in Tabelle 4-18 nicht aufgeführt.

Bei den PCDD zeigt sich insgesamt eine leichte Abnahme in der Gasphase um etwa 25%. Diese Einflüsse auf die PCDD- und PCDF-Konzentrationen stimmen mit den Abschätzungen aus Kapitel 4.4.1.1 überein. Dort wurde ein geringer Abbau an PCDD und keine Veränderung bei den PCDF aus den in den Dosimetrieexperimenten ermittelten Energieeinträgen vorhergesagt.

Tabelle 4-18: Gasphasenbilanzierungen des Rohrelektrofilters bei Betrieb mit staubfreiem Rohgas aus TAMARA.

	Versuch 04 bei 240°C			Versuch 01 bei 180°C		
	Vor EF [ng/Nm <sup>3</sup> ]	Nach EF [ng/Nm <sup>3</sup> ]		Vor EF [ng/Nm <sup>3</sup> ]	Nach EF [ng/Nm <sup>3</sup> ]	
Cl <sub>4</sub> DD	1.67	1.17	-30%	2.41	2.75	+14%
Cl <sub>5</sub> DD	4.76	4.45	-7%	9.12	7.61	-17%
Cl <sub>6</sub> DD	13.04	10.35	-21%	36.78	22.62	-39%
Cl <sub>7</sub> DD	19.91	15.01	-25%	43.62	44.72	+3%
Cl <sub>8</sub> DD	33.15	24.14	-27%	80.24	50.64	-37%
<b>ΣPCDD</b>	<b>72.53</b>	<b>55.12</b>	<b>-24%</b>	<b>172.17</b>	<b>128.35</b>	<b>-25%</b>

Die Ergebnisse werden auch durch die Bilanzierung des Elektrofilters E2 in den Versuchen an TADERA gestützt. Wie schon aufgrund der in Kapitel 4.4.1.1 abgeschätzten, niedrigen real eingetragenen Dosis von 0.11 kGy vermutet werden kann, wurden im zweiten Feld E2 keinerlei signifikante Veränderungen an PCDD und PCDF beobachtet.

#### 4.4.2 Einfluß des elektrischen Stromes in der abgeschiedenen Partikelphase

Wie bereits mehrmals ausgeführt, deuten die Untersuchungsergebnisse verschiedener Autoren, insbesondere von Hanai [Hanai 1986], auf eine bildende Wirkung des elektrischen Stromes in der Partikelphase hin. Um den Einfluß des elektrischen Stromes auf die Bildung oder Zerstörung von PCDD und PCDF in der abgeschiedenen Partikelphase zu untersuchen, wurde der in Abbildung 4-16 dargestellte Versuchsaufbau verwendet.

Die Versuche bestehen aus zwei Phasen. In der ersten Versuchsphase sollte eine Staubschicht auf der Niederschlagselektrode gebildet werden. Dazu wurde eine Staubprobe aus dem HKW Mannheim repräsentativ geteilt. Für jeden Versuch wurde jeweils eine Probe Elektrofilterstaub mit Hilfe einer geeigneten Dosiereinrichtung in einem Luftstrom dispergiert und in dem Rohrelektrofilter abgeschieden. Anschließend wurde das Gebläse abgeschaltet und die Kugelhähne am Eintritt und Austritt des Rohrelektrofilters verschlossen. Die Begleitheizungen des Rohrelektrofilters waren auf eine Temperatur von 250°C eingestellt. Diese relativ hohe Temperatur wurde bewußt

gewählt, da die Filterstäube aufgrund der Vorgeschichte bereits an Aktivität verloren hatten. In der zweiten Versuchsphase wurde in den Referenzversuchen die Hochspannung abgestellt, während in den „Stromversuchen“ eine Hochspannung knapp unterhalb der Überschlagsgrenze aufrecht erhalten wurde. Insgesamt wurden zwei Versuchspaare (Referenzversuch / Stromversuch) gefahren. Nach Ablauf von zwei Stunden wurde das Filter geöffnet und der Staub auf der Niederschlagselektrode aus dem Filterraum entfernt. Die Staubverluste pro Versuch lagen bei weniger als 5%, d.h. im wesentlichen konnte der eingesetzte Staub auch wiedergefunden werden. Der Staub wurde anschließend auf PCDD und PCDF analysiert. Die Vorgehensweise bei diesen Versuchen entspricht also weitgehend dem Vorgehen von Hanai in seinen Versuchen [Hanai 1986, vergleiche auch Kapitel 2.3], wobei lediglich die Versuchsbedingungen etwas angepaßt und die Analytik auf PCDD und PCDF ausgeweitet wurden. Die Stromdichte an der Niederschlagselektrode entsprach mit ca.  $1 \text{ mA/m}^2$  in etwa den Werten in der Versuchsanlage TADERA und war etwas höher als im Grobelektrofilter des HKW Mannheim.

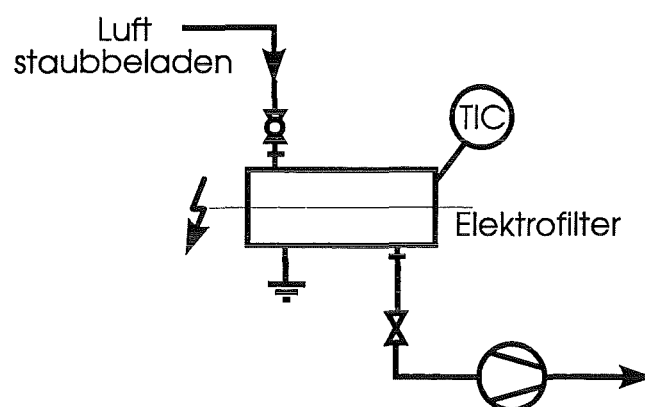


Abbildung 4-16: Versuchsaufbau zur Bestimmung des Stromeinflusses auf die Bildung von PCDD und PCDF in der Partikelphase.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Abbildung 4-17 dargestellt. Der Referenzversuch wurde jeweils auf Eins normiert. Bei beiden Versuchspaaren A und B zeigte sich unter dem Einfluß eines Koronastromes eine Zunahme sowohl von PCDD als auch PCDF um jeweils ca. 40%. Die absoluten Konzentrationsniveaus der beiden Referenzversuche (V1 und V3) sowie der beiden Versuche mit eingeschalteter Hochspannung (V2 und V4) sind untereinander ungefähr gleich.

Es ist vorstellbar, daß „in-situ-Filterstäube“ eine deutlich höhere Aktivität für eine solche Zunahme von Chloraromaten unter dem Einfluß des elektrischen Stromes zei-

gen. Die Mechanismen, durch die die Koronaentladung solche Effekte bewirkt, sind unklar.

Einen Einfluß von Koronaentladungen auf chemische Reaktionen zeigen auch die Ergebnisse einer chinesischen Arbeitsgruppe [Xiaosheng]. Sie konnten unter dem Einfluß einer Koronaentladung eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit einer Veresterungsreaktion in der flüssigen Phase beobachten.

Vogg und Mitarbeiter beobachteten bei der Bilanzierung eines großtechnischen Elektrofilters hohe Bilanzdefizite für Chlorid und vermuteten eine Entwicklung und Freisetzung von Chlorgas aus den Stäuben im Elektrofilter [Vogg 1990], die für diese Defizite verantwortlich sei. Eine solche Reaktion würde bedeuten, daß Elektrofilter als Chlorierungsreaktoren angesehen werden können.

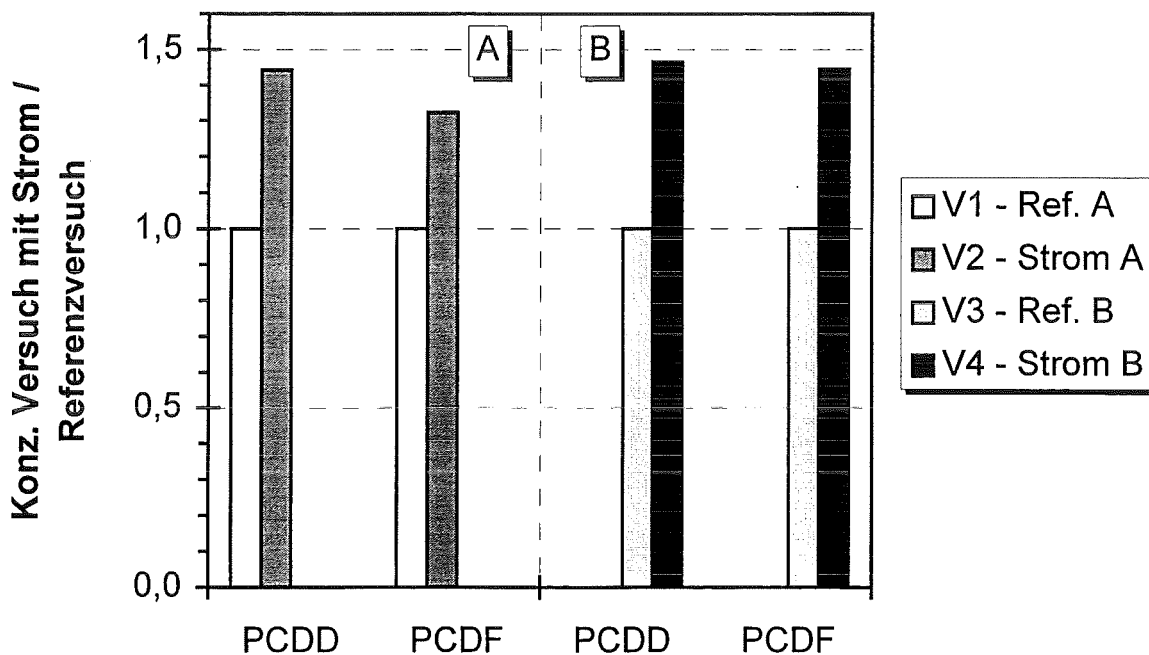


Abbildung 4-17: Ergebnisse der Versuche zum Stromeinfluß in der Partikelphase. Aufgetragen sind die Konzentrationen an PCDD und PCDF in den Versuchen mit eingeschalteter Hochspannung (V2 und V4) bezogen auf die jeweiligen Referenzversuche (V1 und V3).

Zu beachten ist auch, daß sich in Elektrofiltern in der abgeschiedenen Staubschicht Phänomene zeigen, die durchaus einen Einfluß auf chemische Reaktionen haben könnten. Beispielsweise treten aufgrund der Struktur der Staubschicht extrem hohe lokale Stromdichten und Feldstärken auf, welche weit höher liegen, als aus einer Be-

trachtung der Staubschicht als homogenes, durchlässiges Dielektrikum mit einer mittleren Permittivität  $\epsilon_A$  und der mittleren Feldstärke  $E_A$  an der Niederschlags-  
elektrode hervorgeht. Der Koronastrom fließt in den abgeschiedenen Staubschichten über  
Volumenleitung durch die Partikel. Dabei kann er nur über die Kontaktpunkte zwi-  
schen den Partikeln abfließen, was zu sehr starken Feldüberhöhungen um den Partikel-  
kontakt führt (siehe Abbildung 4-18).

Die auf die durchschnittliche Feldstärke an der Abscheideelektrode  $E_A$  normierte di-  
mensionslose Feldüberhöhung FEF (field enhancement factor)

$$FEF = \frac{E_{\max}}{E_A} \quad (\text{Gl. 4-18})$$

erreicht im interessierenden Kontaktwinkelintervall Werte zwischen  $10^3$  und  $10^5$   
[Moslehi 1984, McLean 1977, Martin 1991].

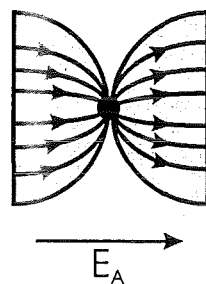


Abbildung 4-18: Stromleitung über den Partikelkontakt [McLean 1977].

Letztlich handelt es sich jedoch zur Zeit bezüglich der Mechanismen, die den Vorgän-  
gen zugrunde liegen, noch um reine Spekulation. Eine eindeutige Klärung dieser Re-  
aktionen unter dem Einfluß des elektrischen Feldes bedarf zusätzlicher systematischer  
Laboruntersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht ausgeführt werden konnten.

#### 4.4.3 TADERA Experimente zum Einfluß des elektrischen Stromes

Bei niedrigen Temperaturen verschiebt sich das Verteilungsgleichgewicht von der  
Gasphase zur Partikelphase. Dementsprechend wird eine die Bildung promovierende  
Wirkung des elektrischen Stromes in der Partikelphase (Kapitel 4.4.2) gegenüber der  
zerstörenden Wirkung in der Gasphase (Kapitel 4.4.1) begünstigt. In drei Bilanzie-  
rungsexperimenten an TADERA wurde versucht, diesen Einfluß des elektrischen  
Stromes zu bestätigen.

Bei Versuch A wurde die Hochspannung an der Überschlagsgrenze gefahren, bei Versuch B wurde die Hochspannung abgesenkt und bei Versuch C schließlich völlig ausgeschaltet. Die Temperatur im Abscheider wurde bei allen drei Versuchen konstant bei 175°C gehalten. Abgeklopft wurde bei den Versuchen A und B alle 30 min., bei Versuch C mit ausgeschalteter Hochspannung entfiel das Abklopfen völlig. Tabelle 4-19 zeigt die Versuchsparameter und die daraus resultierende Abscheiderate des Feldes E1. Diese sinkt natürlich mit abnehmender Spannung, trotzdem werden aber allein durch die Schwerkraft bei Versuch C noch rund 75% des Staubes abgeschieden. Wie schon bei den Versuchen in Kapitel 4.2 tritt hier wieder das Problem der Verweilzeit auf. Bei Versuch C ist die Verweilzeit der feinen Staubfraktionen mit ihrem besonders hohen Bildungspotential für PCDD und PCDF geringer als in den Versuchen A und B, weil eine Abscheidung nicht erfolgen kann. Da jedoch unabhängig vom Staub in Gewebefiltern bei 175°C keinerlei PCDD-Bildung mehr auftritt, kann eine solche Bildung bei den hier vorgestellten Versuchen letztlich nur auf den elektrischen Strom im Elektrofilter zurückgeführt werden.

*Tabelle 4-19: Versuchsparameter bei den Bilanzierungsexperimenten zum Einfluß des elektrischen Stromes. Schwankungen der elektrischen Betriebsgrößen entstehen durch die zunehmende Staubbelegung während der Versuche.*

Versuch	A	B	C
Temperatur E1	175°C	175°C	175°C
Hochspannung	Überschlag 30-32 kV	Abgesenkt 26-28 kV	Aus 0 kV
Strom	≈ 7.7 mA	≈ 2.8 mA	0 mA
Kloppause	30 min.	30 min.	∞
Abscheiderate E1	98.98 %	96.45 %	74.49 %

Da ein Vergleich von Bilanzierungsexperimenten - wie bereits mehrmals ausgeführt - nur dann sinnvoll ist, wenn die Konzentrationsniveaus der entsprechenden Komponenten am Eintritt in den Bilanzraum in etwa die gleiche Größenordnung besitzen, sind in Tabelle 4-20 die Rohgaskonzentrationen an PCDD, PCDF und PCP aufgeführt. Die Unterschiede in den Eingangskonzentrationen sind relativ gering, ein Vergleich der Bilanzfaktoren ist möglich.



Tabelle 4-20: Rohgaskonzentrationen für PCDD, PCDF, PCBz und PCP am Eintritt des Elektrofilters E1.

Versuch	A	B	C
PCDD [ng/Nm <sup>3</sup> ]	130	73	107
PCDF [ng/Nm <sup>3</sup> ]	173	122	165
PCBz [ng/Nm <sup>3</sup> ]	1636	1325	1746
PCP [ng/Nm <sup>3</sup> ]	2570	2011	2537

Die Ergebnisse der Bilanzierung zeigt Abbildung 4-19. Von Versuch A zu Versuch C sinkt die angelegte Spannung und damit auch der Strom. Parallel zu der Abnahme des elektrischen Stromes ist eine Abnahme der Bilanzfaktoren von PCDD zu beobachten. Bei Versuch A liegt der Bilanzfaktor für PCDD bei 2.6 und bei Versuch B nur noch bei 2.2. In Versuch C mit ausgeschalteter Hochspannung liegt der Bilanzfaktor von 1.2 innerhalb der normalen Schwankungsbreiten. Bei PCDF und PCBz ist keinerlei Effekt zu beobachten. Die Werte schwanken hier um einen Bilanzfaktor von eins.

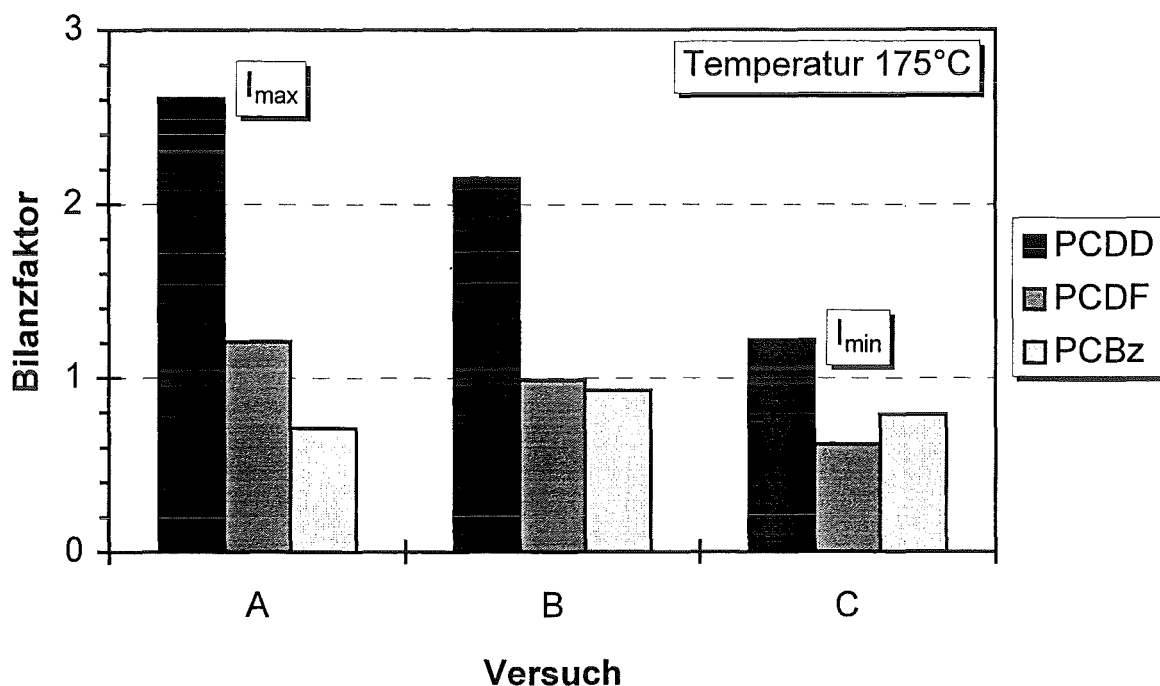


Abbildung 4-19: Bilanzfaktoren für das Feld E1 bei unterschiedlichen Einstellungen der Hochspannung und einer Temperatur von 175°C.

Die Ergebnisse dieser Bilanzierungsexperimente an TADERA bestätigen die Ergebnisse aus den Kapiteln 4.4.1 und 4.4.2. Offensichtlich kann in der Tat bei Temperaturen unter 200°C in elektrischen Abscheidern eine Bildung von PCDD auftreten.

#### **4.4.4 Zusammenfassung des Einflusses des elektrischen Stromes**

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß der elektrische Strom in Elektrofiltern einen meßbaren Einfluß auf das Auftreten von Chloraromaten in solchen Staubabscheidern besitzt. In der Gasphase kommt es durch den Energieeintrag zu einer schwachen Zerstörung von PCDD, nicht aber PCDF. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Hanai [Hanai 1986] wurde dagegen in der abgeschiedenen Partikelphase eine die Bildung von Chloraromaten promovierende Wirkung gefunden.

Die eingangs diskutierten, widersprüchlichen Meßergebnisse verschiedener Autoren (vergleiche Kapitel 2.3) sind eventuell auf die gegenläufigen Effekte in der Gasphase und der abgeschiedenen Partikelphase zurückzuführen.

Wesentlich ist die Temperatur, bei der gemessen wird. Bei Temperaturen oberhalb 200°C überlagert die thermisch induzierte Bildung von Chloraromaten die Stromeffekte. Zudem beeinflußt die Temperatur zusammen mit den Staubeigenschaften auch die Verteilung von Chloraromaten zwischen der Partikel- und der Gasphase.

Für PCDD dominiert bei niedrigen Temperaturen (vergleiche die Versuche an TADERA bei 175°C) die eine Bildung promovierende Wirkung des elektrischen Stromes in der Partikelphase gegenüber der zerstörenden Wirkung in der Gasphase. Bei den bezüglich der Toxizität wesentlich wichtigeren PCDF (PCDF weisen anders als PCDD die Maxima ihrer Kongenerenverteilungen bei den toxischeren, niedrigen Chlorierungsstufen auf) ist dies nicht der Fall. Aus diesem Grund konnte für PCDD im Gegensatz zu den PCDF keine Schwellentemperatur beobachtet werden (siehe Kapitel 4.3.1). Eine Bildung von PCDD kann in elektrischen Abscheidern auch bei Temperaturen unter 200°C auftreten.

Die im folgenden Kapitel 4.5 vorgestellten Vergleichsversuche zwischen Elektrofilter und Gewebefilter ermöglichen einzuschätzen, wie relevant diese durch den Strom induzierten Einflüsse sind.

## 4.5 Vergleich Elektrofilter zu Gewebefilter

### 4.5.1 Allgemeines

Vergleichende, zeitgleiche Messungen zwischen Elektrofilter und Gewebefilter unter identischen Betriebsbedingungen ergeben Informationen, die einen besseren Einblick in die ablaufenden Vorgänge der Bildung von Chloraromaten ermöglichen. Unterschiede zwischen beiden Aggregaten können bei geeigneter Versuchsdurchführung letztlich nur auf die verschiedenen Kontaktverhältnisse zwischen abgeschiedenem Staub und Rauchgas und/oder auf den in elektrischen Abscheidern fließenden Strom zurückgeführt werden. Für eine qualitative und quantitative Einschätzung der Ergebnisse aus den Kapiteln 4.2 bis 4.4 sind diese Vergleichsmessungen daher unerlässlich [Birnbäum 1995b].

Gleichzeitig erhält man aus solchen Messungen auch direkte Hinweise, wie eine optimale Entstaubung bezüglich PCDD und PCDF in der Praxis zu erfolgen hat. Trotzdem liegen bisher keine Untersuchungen vor, bei denen Elektrofilter und Gewebefilter tatsächlich unter vergleichbaren Bedingungen, zeitgleich beprobt wurden.

### 4.5.2 Versuchsaufbau und Versuchsprogramm

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 4-20 dargestellt. Die Apparatur besteht aus zwei parallelen Probenahmestrecken. Als Staubabscheideaggregat waren in einer Strecke ein Elektrofilter und in der anderen Strecke ein Planfilter mit 300 mm Durchmesser eingebaut. Die Absaugung erfolgte für beide Einzelbeprobungen getrennt über identische Sonden. Die Sondenspitzen wurden so fixiert, daß sie sich berührten und damit de facto identische Absaugpositionen vorlagen (Durchmesser der Sonden 16x1 mm; Abstand der Mittelpunkte der Absaugquerschnitte 18 mm). Im direkten Anschluß an die Absaugsonden waren Absperrkugelhähne angebracht. Die Bestimmung des Probenahmevolumenstromes in jeder Strecke erfolgte mittels einer kalibrierten Venturidüse. Der Durchsatz wurde manuell mit Hilfe der hinter den beiden Filtern angebrachten Regelventile geregelt. Während der Versuche wurde der Durchsatz laufend überwacht und gegebenenfalls nachgeregelt. Da nur der Vergleich der beiden Probenahmestrecken interessierte, nicht jedoch die absoluten Konzentrationen, konnte auf eine isokinetische Probenahme verzichtet und mit konstantem Volumenstrom über das gemeinsame Saugzuggebläse abgesaugt werden. Sämtliche Verbindungen wurden mit flexiblen PTFE-Heizschläuchen ausgeführt. Die Schlauchlängen waren in beiden Versuchstrecken gleich. Toträume, die zu unerwünschten Staubablagerungen führen

konnten, wurden vermieden. Die Heizschläuche zwischen Sonden und Staubabscheidern wurden auf die gleiche Temperatur aufgeheizt wie die Staubabscheider selbst. Der Betrieb aller anderen Heizschläuche erfolgte bei einer konstanten Temperatur von 180°C, um Taupunktunterschreitungen zu vermeiden.

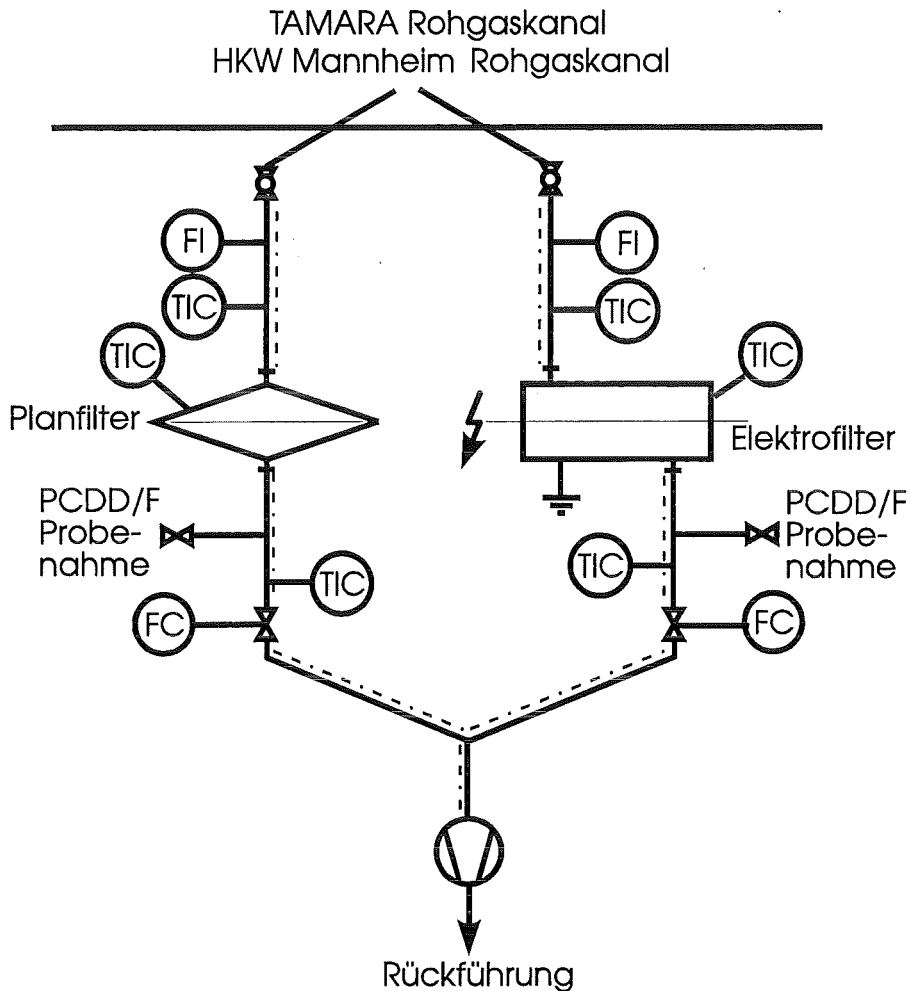


Abbildung 4-20: Versuchsaufbau für den direkten Vergleich zwischen Elektrofilter und Gewebefilter.

In den beiden Probenahmestrecken wurde als einziger Parameter die Temperatur in den Heizschläuchen zwischen Sonde und Staubabscheidern sowie in den Abscheidern selbst variiert. Die Dauer aller Experimente lag bei drei Stunden. Es wurden Versuche sowohl an TAMARA als auch im Bypass zum Rohgaskanal der Feuerungslinie I des HKW Mannheims durchgeführt.

Bei den Versuchen an TAMARA konnte auf eine Bestimmung der partikelgebundenen PCDD, PCDF, PCBz und PCP verzichtet werden, da diese Verbindungen unter den bei TAMARA üblichen Bedingungen zu über 95% in der Gasphase vorliegen. Dies gilt jedoch nicht für die Bedingungen an dem HKW Mannheim, so daß bei den Versuchen

dort die partikelgebundenen Anteile analysiert werden mußten. Die PCDD/F-Probenahme aus der Gasphase erfolgte mittels im Bypass betriebener, beheizbarer Adsorberkartuschen.

In Tabelle 4-21 sind die verschiedenen Versuche, die jeweils eingestellten Temperaturen in den beiden Abscheidern sowie das verwendete Adsorbens aufgeführt. Das Elektrofilter konnte in der TAMARA-Kampagne (Versuche 01-04) lediglich knapp unterhalb der Überschlagsgrenze betrieben werden, erst bei den Versuchen in Mannheim (Versuche 05-07) bestand die Möglichkeit, das Elektrofilter direkt an der Überschlagsgrenze zu fahren.

*Tabelle 4-21: Beschreibung der Vergleichsversuche zwischen Elektrofilter und Gewebefilter und der durchgeführten Analytik für die Filterstäube (anal. = analysiert; n.a. = nicht analysiert).*

Ort Versuch	TAMARA				HKW Mannheim		
	01	02	03	04	05	06	07
Großanlage	nein	nein	nein	nein	ja	ja	ja
Temp.[°C]	180	200	220	240	180	210	240
Überschlag	nein	nein	nein	nein	ja	ja	ja
Adsorbens	HOK	HOK	HOK	HOK	XAD16	XAD16	XAD16
Staub HPIC	anal.	anal.	anal.	anal.	anal.	anal.	anal.
Staub TRFA	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	anal.	anal.	anal.
Staub Organika	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	anal.	anal.	anal.

Die Absaugung aus dem Rohgaskanal erfolgte mit einem konstanten Volumenstrom über die gesamte Versuchsdauer. Über die Adsorberkartuschen für die PCDD/F-Probenahme wurde dabei ein Volumenstrom von 1 Nm<sup>3</sup>/h gezogen. Die Probefraktionen aus den Versuchen (jeweils zweimal Adsorber und zweimal Filterstaub) wurden der Analyse zugeführt. Die Filterstäube wurden auf Chlorid untersucht, zusätzlich wurden bei den Versuchen in Mannheim auch die elementare Zusammensetzung mittels TRFA und PCDD, PCDF, PCBz und PCP analysiert. Die Adsorber wurden bei allen Versuchen auf diese Chloraromaten untersucht.

### 4.5.3 Ergebnisse der Vergleichsversuche

#### 4.5.3.1 Anorganische Inhaltsstoffe

Ein Vergleich der Konzentrationen an anorganischen Inhaltsstoffen in den Filterstäuben von Elektrofilter und Gewebefilter zeigt, ob bei der zeitgleichen Beprobung unterschiedliche Partikelkollektive abgesaugt wurden, was zu Unterschieden zwischen den beiden Beprobungsstrecken führen könnte.

In Tabelle 4-22 sind die Konzentrationen an Chlorid im Elektrofilterstaub und im jeweils zeitgleich gezogenen Gewebefilterstaub bei den Versuchen an TAMARA aufgeführt. Man erkennt eine ausgezeichnete Übereinstimmung in den Konzentrationen bei sämtlichen Versuchen.

*Tabelle 4-22: Konzentrationen an Chlorid im Elektrofilterstaub und im zeitgleich gezogenen Gewebefilterstaub bei den Messungen an TAMARA.*

Versuch	Chloridkonzentration [%]	
	Elektrofilter	Gewebefilter
01	208	227
02	258	252
03	222	226
04	184	191

In Tabelle 4-23 sind die Konzentrationen an Chlorid und verschiedenen Metallen im Elektrofilterstaub und im jeweils zeitgleich gezogenen Gewebefilterstaub für die Versuche an dem HKW Mannheim aufgetragen. Es wird deutlich, daß es auch bei diesen Versuchen ebenso wie an TAMARA gelang, in beiden Probenahmestrecken vergleichbare Partikelkollektive abzusaugen. Die Konzentrationen z.B. an Chlorid sind im Rahmen der Meßgenauigkeit praktisch identisch.

Allerdings zeigt sich im Vergleich zu den Versuchen an TAMARA die größere Schwankungsbreite der großtechnischen Anlage. So wurden im Versuch 07 deutlich geringere Mengen an Feinstäuben gesammelt als in den Versuchen 05 und 06. Dementsprechend sind die Gehalte an den flüchtigen Elementen, die sich in den Feinstäuben anreichern, erkennbar abgesenkt. Für den direkten Vergleich sind aber die Unterschiede zwischen Elektrofilter und Gewebefilter entscheidend und nicht die absoluten Konzentrationen einzelner Komponenten.

*Tabelle 4-23: Konzentrationen an Chlorid und verschiedenen Metallen im Elektrofilterstaub und im jeweils zeitgleich gezogenen Gewebefilterstaub für die Versuche am HKW Mannheim.*

		Versuche am HKW Mannheim					
		EF 05	GF 05	EF 06	GF 06	EF 07	GF 07
Chlorid	[‰]	198	216	243	237	126	116
Blei	[ppm]	14510	16863	17081	18899	11261	10452
Cadmium	[ppm]	987	1098	1313	1334	912	865
Eisen	[ppm]	13293	12408	12319	13048	16468	16820
Kalium	[ppm]	108300	122600	122500	131000	78300	70200
Kupfer	[ppm]	1649	1716	1931	2168	1487	1407
Zink	[ppm]	57782	65243	65731	74309	50450	48845

#### 4.5.3.2 Organische Inhaltsstoffe

Der Vergleich der Konzentrationen an PCDD, PCDF, PCBz und PCP in den Austrägen der Staubabscheider stand bei der vorliegenden Untersuchung im Mittelpunkt des Interesses.

##### Versuche an TAMARA

Bei den Versuchen zeigten sich deutliche Unterschiede im Verhalten von Chloraromaten in Elektrofiltern und Gewebefiltern. Tabelle 4-24 zeigt für die Versuche 01 bis 03 die Summenkonzentrationen an PCDD, PCDF, PCBz und PCP in der Gasphase am Elektrofilterausgang und am Gewebefilterausgang. Die Mengen an Chloraromaten in der abgeschiedenen Staubphase sind bei Versuchen an TAMARA vernachlässigbar. Aufgrund einer Betriebsstörung an TAMARA mußte der Versuch 04 mit einer Abscheidetemperatur von 240°C vorzeitig abgebrochen werden. Die Analysenwerte für das Elektrofilter fehlen, so daß für diese Temperatur kein Vergleich möglich ist.

Bei 180°C unterscheiden sich die Konzentrationen nicht in signifikanter Weise. Die relativen Abweichungen bezogen auf den jeweils niedrigeren Wert liegen für PCDF bei 19%, für PCP bei 29% und für PCBz bei unter 4%. Lediglich für PCDD (63 ng/Nm<sup>3</sup> bzw. 89 ng/Nm<sup>3</sup>) findet sich ein relativer Unterschied von 40%.

Tabelle 4-24: Summenkonzentrationen an PCDD, PCDF, PCBz und PCP in der Gasphase nach Elektrofilter und nach Gewebefilter für die Versuche 01 bis 03 an TAMARA. Die Mengen an Chloraromaten in der abgeschiedenen Staubphase sind bei Versuchen an TAMARA vernachlässigbar.

TAMARA Versuch		01	02	03
Temperatur [°C]		180	200	220
PCDD [ng/Nm <sup>3</sup> ]	Elektrofilter	89	101	121
	Gewebefilter	63	326	601
PCDF [ng/Nm <sup>3</sup> ]	Elektrofilter	56	47	60
	Gewebefilter	47	70	203
PCP [ng/Nm <sup>3</sup> ]	Elektrofilter	6385	5459	6636
	Gewebefilter	5006	8225	13994
PCBz [ng/Nm <sup>3</sup> ]	Elektrofilter	1216	1397	2075
	Gewebefilter	1172	3772	9038

Bei einer Erhöhung der Temperatur wird am Gewebefilter ein deutlicher Anstieg der Konzentrationen an chloraromatischen Verbindungen beobachtet. Bemerkenswert ist vor allem der recht deutliche Anstieg bereits bei einem Übergang von 180°C auf 200°C Abscheidetemperatur. So steigen beispielsweise die Summenkonzentrationen an PCDD nach dem Gewebefilter von 63 ng/Nm<sup>3</sup> bei 180°C auf 326 ng/Nm<sup>3</sup> bei 200°C und 601 ng/Nm<sup>3</sup> bei 220°C. Die gleiche Tendenz ist weniger ausgeprägt auch für PCDF zu beobachten. Ein starker Anstieg tritt ebenfalls für PCP und vor allem für PCBz auf. Bei letzteren steigen die Summenkonzentrationen von 1172 ng/Nm<sup>3</sup> bei 180°C auf 3772 ng/Nm<sup>3</sup> bei 200°C und schließlich 9038 ng/Nm<sup>3</sup> bei 220°C.

Im Gegensatz zu diesen Veränderungen der Konzentrationen an Chloraromaten nach dem Gewebefilter, steigen die gemessenen Konzentrationen an PCDD und PCBz am Ausgang des Elektrofilters bis 220°C nur sehr schwach. Für PCDF und PCP ist sogar überhaupt keine Änderung festzustellen. Der Unterschied zwischen Gewebefilter und Elektrofilter wächst daher mit steigender Abscheidetemperatur. Beispielsweise beträgt das Verhältnis PCDD Gewebefilter zu PCDD Elektrofilter für 180°C etwa 0,7, für 200°C etwa 3 und für 220°C etwa 5.



Insgesamt konnte also bei Temperaturen unterhalb einer Schwellentemperatur von 200°C kein signifikanter Unterschied zwischen den Konzentrationen der untersuchten Chloraromaten in Elektrofiltern und Gewebefiltern gefunden werden. Bei Staubabscheidetemperaturen von 200°C und 220°C liegen die Konzentrationen aller betrachteten Verbindungen am Elektrofilterausgang deutlich unter denen am Gewebefilterausgang. Die temperaturabhängige Bildung setzt im Gewebefilter früher und mit einem deutlich stärkeren Gradienten ein.

Die Kongenerenverteilungen im Gewebefilter und im Elektrofilter sind in Abbildung 4-21 bis 4-24 für die Versuche an TAMARA aufgetragen. Dargestellt sind die in der Gasphase nach Elektrofilter bzw. Gewebefilter gemessenen Konzentrationen an PCDD, PCDF, PCP und PCBz für die einzelnen Chlorierungsstufen.

Den Abbildungen ist deutlich die stärkere temperaturabhängige Bildung im Gewebefilter zu entnehmen. Darüberhinaus zeigen die Kongenerenverteilungen für das Gewebefilter und für das Elektrofilter - wenn auch auf unterschiedlichen Niveaus - die aus der Literatur bekannten Muster [*Birnbaum 1995a*]. So steigen die Konzentrationen für PCDD bis zu den Cl<sub>6</sub>DD an, um dann in etwa konstant zu bleiben. Dagegen ist die Verteilung der PCDF zu niedrigeren Chlorierungsgraden mit einem Maximum bei den Cl<sub>5</sub>DF und Cl<sub>6</sub>DF verschoben. PCP und PCBz weisen in etwa symmetrische Verteilungen mit einem Maximum bei mittlerer Chlorierung auf.

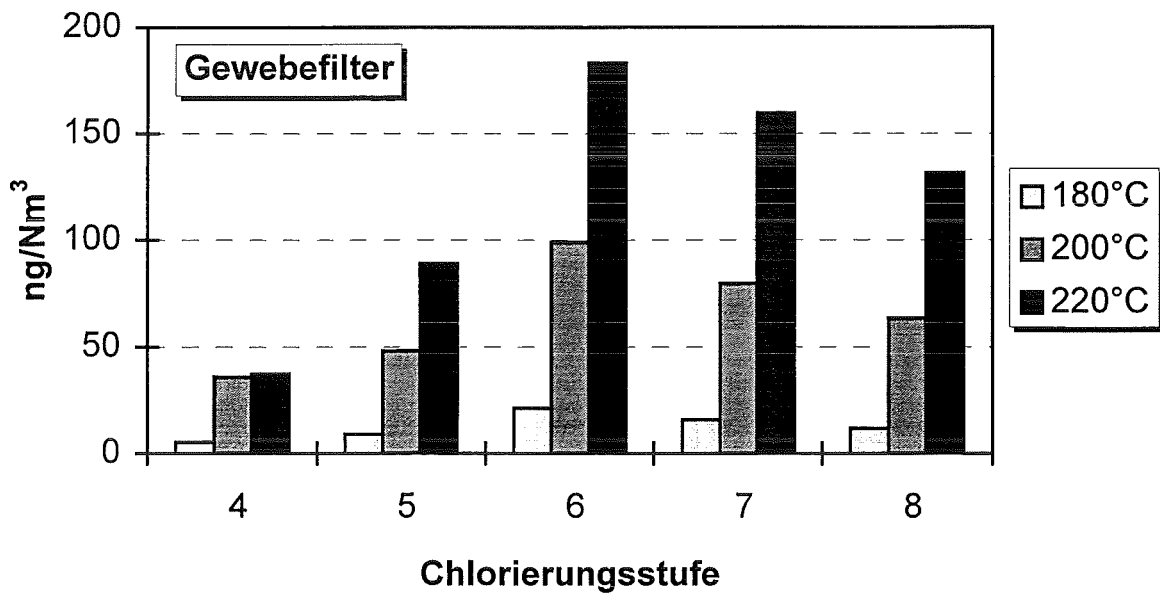
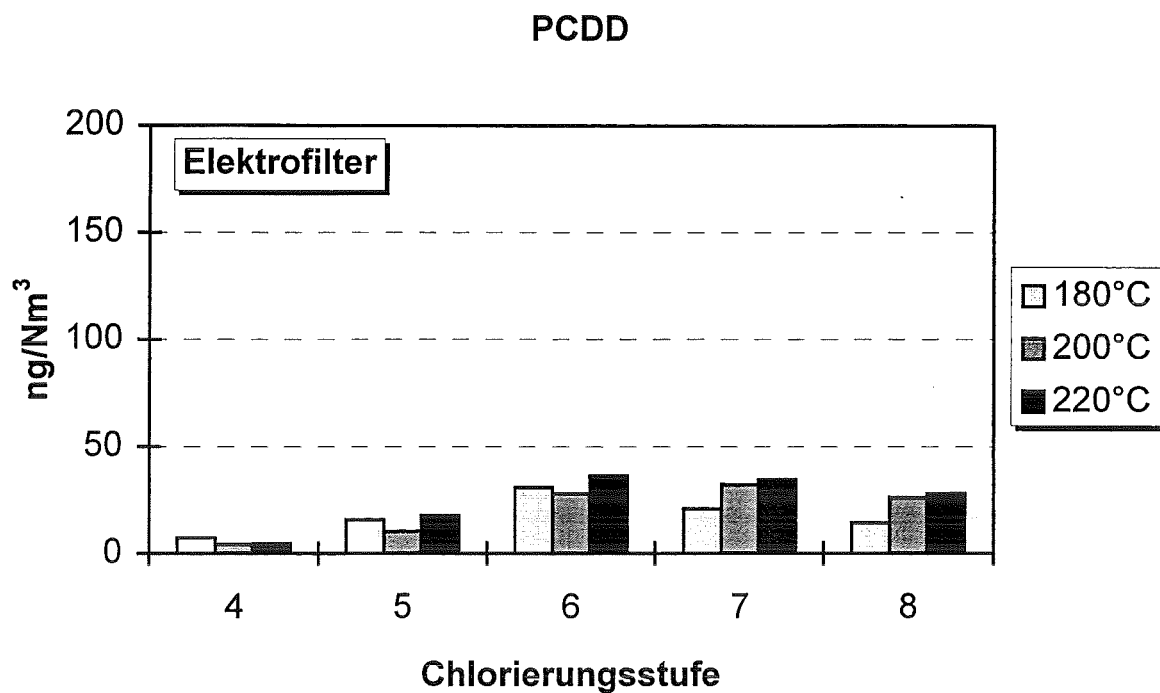


Abbildung 4-21: Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsstufen an PCDD in der Gasphase nach Elektrofilter und nach Gewebefilter bei den Versuchen an TAMARA. Die Mengen an Chloraromaten in der abgeschiedenen Staubphase sind bei Versuchen an TAMARA vernachlässigbar.

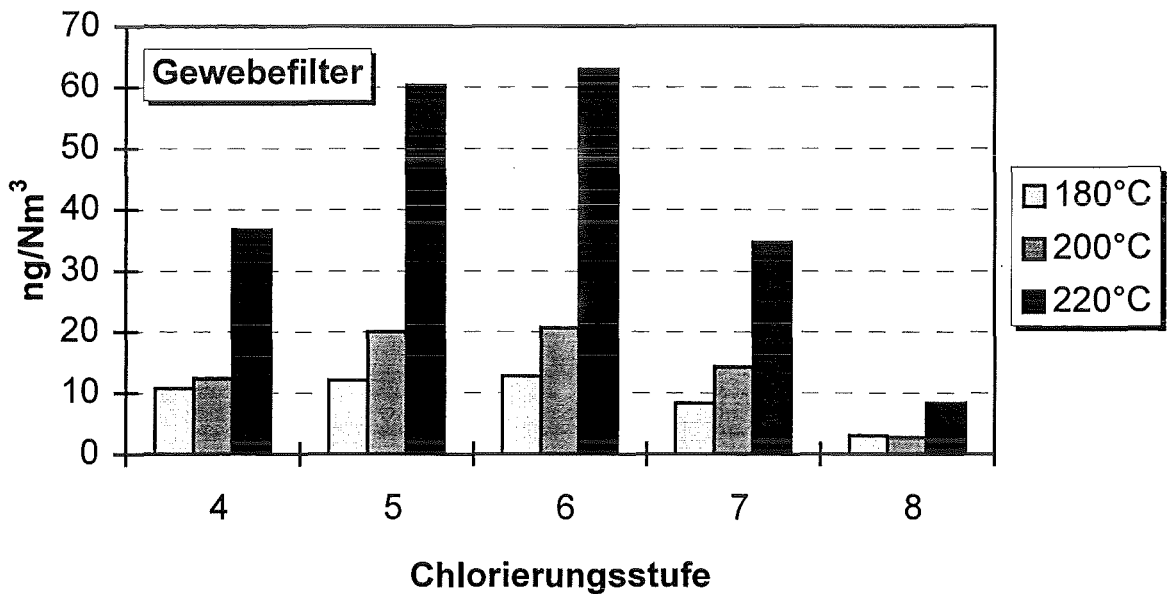
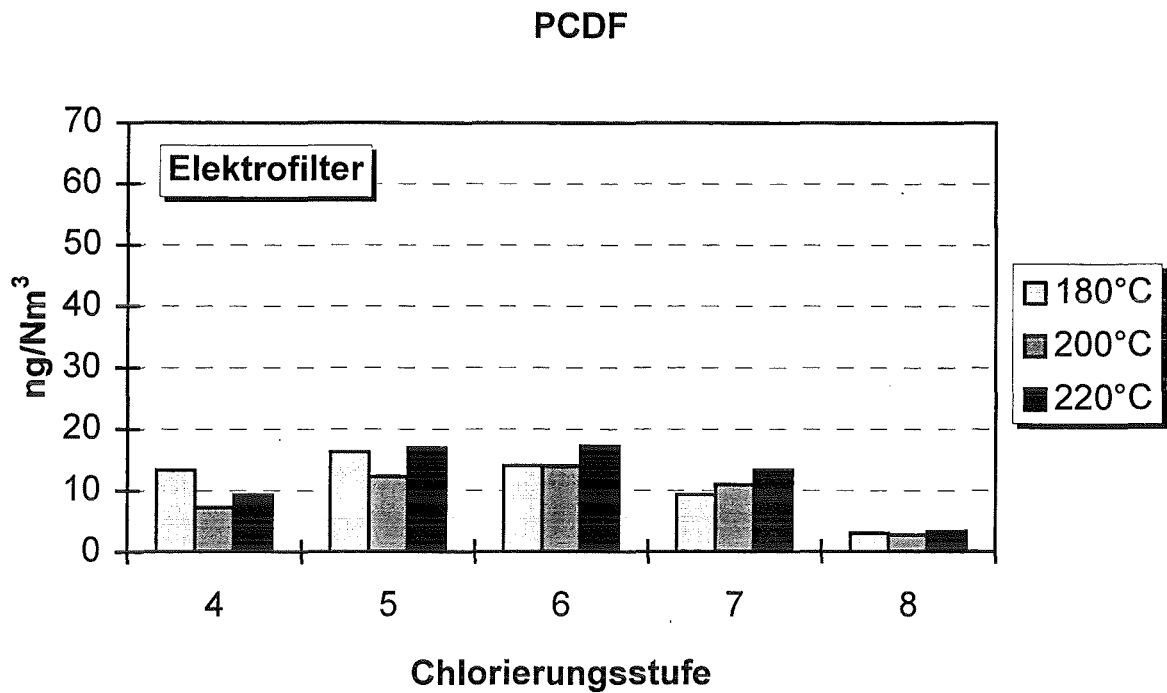


Abbildung 4-22: Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsstufen an PCDF in der Gasphase nach Elektrofilter und nach Gewebefilter bei den Versuchen an TAMARA. Die Mengen an Chloraromaten in der abgeschiedenen Staubphase sind bei Versuchen an TAMARA vernachlässigbar.

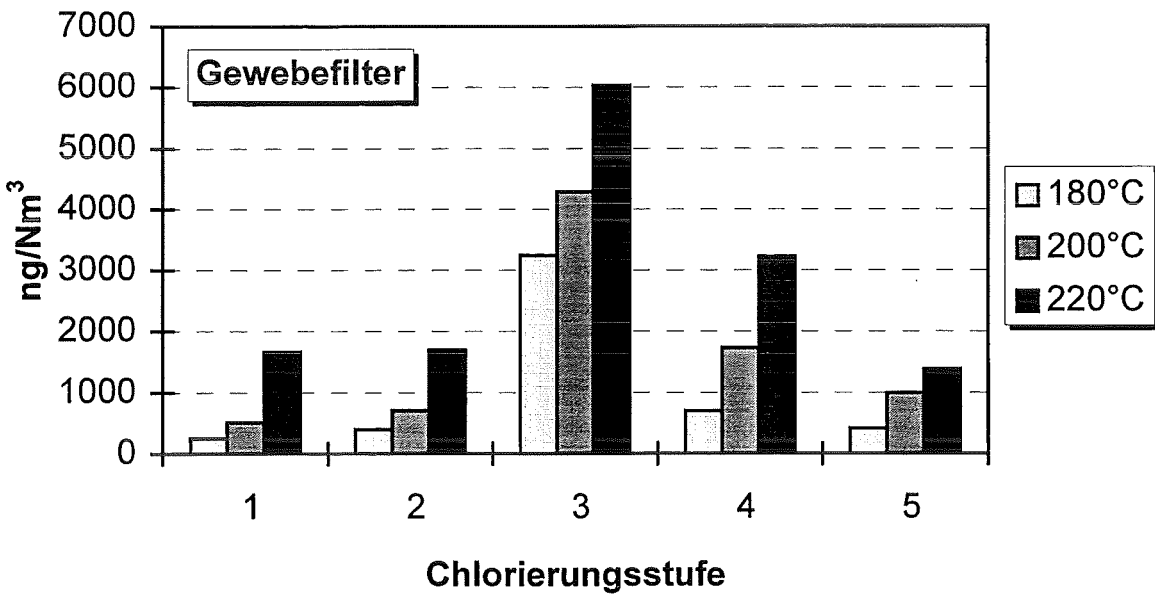
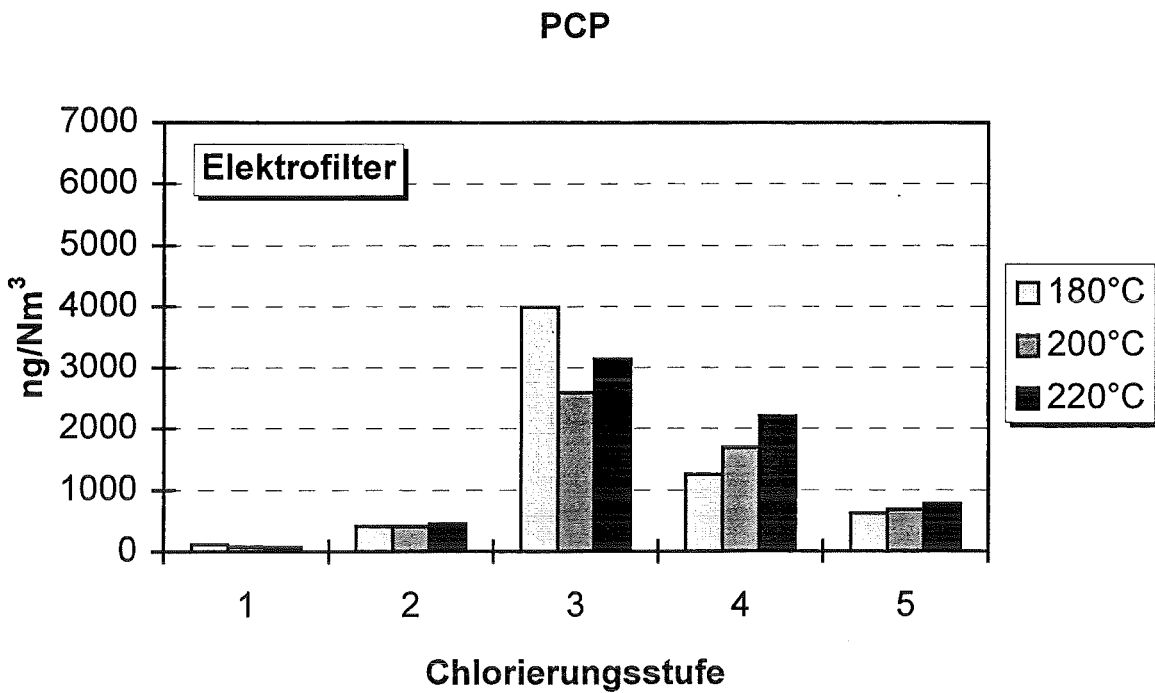


Abbildung 4-23: Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsstufen an PCP in der Gasphase nach Elektrofilter und nach Gewebefilter bei den Versuchen an TAMARA. Die Mengen an Chloraromaten in der abgeschiedenen Staubphase sind bei Versuchen an TAMARA vernachlässigbar.

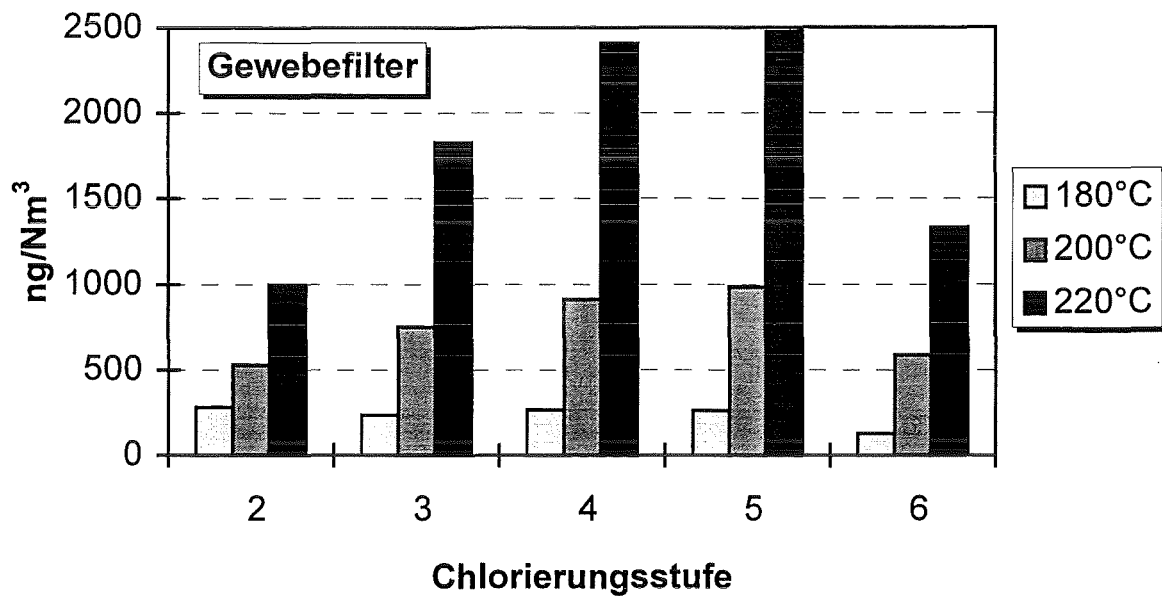
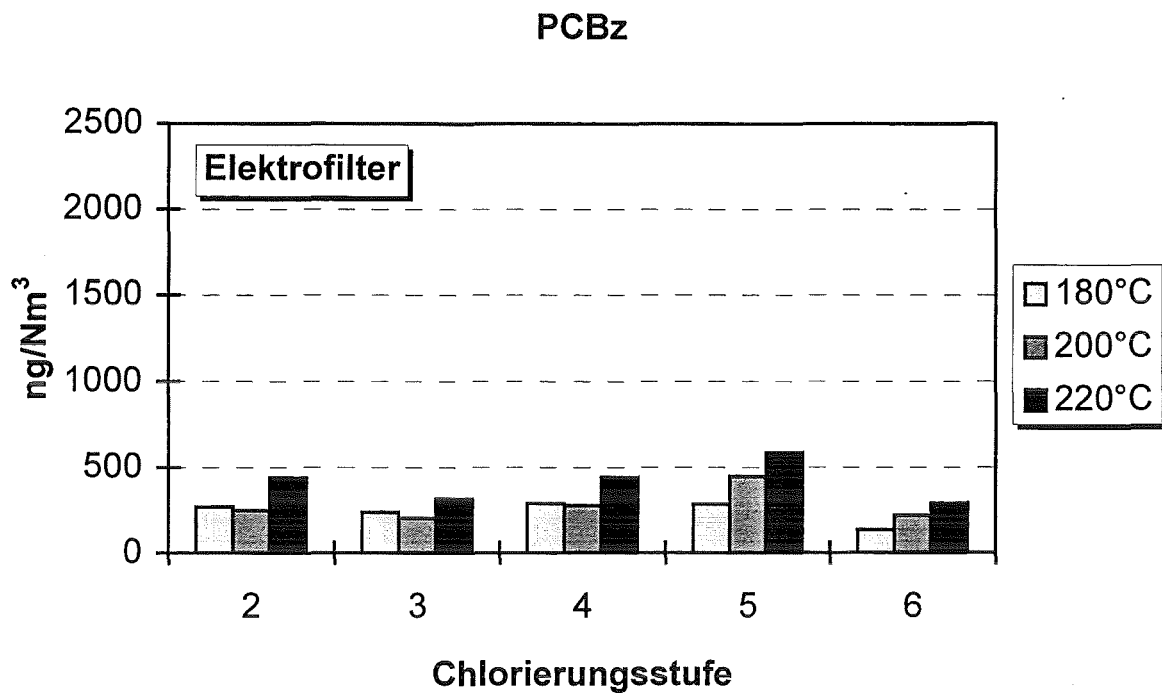


Abbildung 4-24: Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsstufen an PCBz in der Gasphase nach Elektrofilter und nach Gewebefilter bei den Versuchen an TAMARA. Die Mengen an Chloraromaten in der abgeschiedenen Staubphase sind bei Versuchen an TAMARA vernachlässigbar.

Versuche am HKW Mannheim

Bei den Versuchen in Mannheim erwies sich die Beprobung der Chloraromaten in der Gasphase als problematisch. Es wurde daher darauf verzichtet, die entsprechenden Analysenergebnisse hier darzustellen. Eine Auswertung der Konzentrationen der untersuchten Chloraromaten in den abgeschiedenen Filterstäuben aus Gewebefilter und Elektrofilter bestätigt jedoch die Ergebnisse aus den Vergleichsexperimenten an TAMARA.

*Tabelle 4-25: Summenkonzentrationen an PCDD, PCDF, PCBz und PCP in den Filterstäuben aus dem Gewebefilter und dem Elektrofilter für die Versuche 05 bis 07 in Mannheim.*

Versuch Mannheim Nr.		05	06	07
Temperatur [°C]		180	210	240
PCDD [ng/g]	Elektrofilter	31,3	28,1	46,7
	Gewebefilter	26,1	37,4	187,8
PCDF [ng/g]	Elektrofilter	31,0	13,0	31,7
	Gewebefilter	25,8	22,0	66,1
PCP [ng/g]	Elektrofilter	185,1	147,8	213,5
	Gewebefilter	147,6	303,2	568,8
PCBz [ng/g]	Elektrofilter	133,1	75,8	161,1
	Gewebefilter	106,5	101,8	226,1

Tabelle 4-25 zeigt die Summenkonzentrationen an PCDD, PCDF, PCBz und PCP in Filterstäuben aus den beiden Staubabscheidern. Angesichts der ausgezeichneten Übereinstimmung der Analysen auf anorganische Inhaltsstoffe ist auch ein Vergleich der Konzentrationen organischer Verbindungen zulässig. Bei 180°C sind sämtliche Summenkonzentrationen im Elektrofilterstaub leicht höher als im Gewebefilterstaub. Beim Übergang zu Temperaturen von 210°C bzw. 240°C steigen im Gewebefilterstaub die Konzentrationen an PCDD und PCP deutlich an. Für PCDF und PCBz ist dieser Anstieg erst beim Übergang zu 240°C zu erkennen. Bei dieser Betrachtungsweise muß beachtet werden, daß der Anstieg insgesamt deutlich ausgeprägter ist, als aus Tabelle 4-25 hervorgeht. Der Grund ist, daß bei höheren Temperaturen aufgrund des höheren Dampfdruckes die Konzentrationen in der Gasphase deutlich ansteigen.

Dagegen liegen bei den Versuchen mit Temperaturen von 210°C und 240°C die Konzentrationen in den Elektrofilterstäuben deutlich niedriger als in den Gewebefilterstäuben. Die Aussage, daß unter vergleichbaren Bedingungen Elektrofilter weniger Chloraromaten erzeugen als Gewebefilter, wird auch durch diese Ergebnisse bestätigt.

#### **4.5.3.3 Mögliche Ursachen für Unterschiede zwischen Elektro- und Gewebefilter**

Die beobachteten Unterschiede zwischen dem Elektro- und dem Gewebefilter können nur in drei Ursachen begründet liegen:

##### 1. Unterschiede bei der Beprobung

Bei Unterschieden in der Beprobung an den beiden Probenahmestrecken könnten verschiedene Austräge an Chloraromaten aus Gewebe- und Elektrofilter z.B. auf unterschiedliche, anfiltrierte Staubkollektive zurückzuführen sein. Angesichts der sehr guten Übereinstimmung bei der Untersuchung der Filterstäube auf anorganische Inhaltsstoffe (siehe Kapitel 4.5.3.1) scheidet diese Fehlerquelle im wesentlichen aus.

##### 2. Der elektrische Strom in Elektrofiltern

Der Einfluß des elektrischen Stromes in Elektrofiltern auf das Auftreten von Chloraromaten wurde in Kapitel 4.4 bereits ausführlich diskutiert. Die massiven Unterschiede zwischen Gewebefilter und elektrischen Abscheidern, wie sie bei den Vergleichsversuchen beobachtet wurden, lassen sich dadurch nicht erklären. Die relativ geringen Zerstörungsgrade, wie sie in der Gasphase gemessen wurden (siehe Kapitel 4.4.1), sind nicht hinreichend, um die geringeren Niveaus in Elektrofiltern zu begründen. Das beobachtete Auftreten einer zusätzlichen Bildung von PCDD auch bei Temperaturen unterhalb 200°C durch den Einfluß des Stromes (siehe Kapitel 4.4) spiegelt sich in den etwas höheren Summenkonzentrationen im Elektrofilter bei 180°C wider. Im Rahmen der Meßgenauigkeit sind die gemessenen Unterschiede allerdings gering.

##### 3. Kontakt zwischen abgeschiedenem Filterstaub und Rauchgas

Die einzige verbleibende, plausible Erklärung für die Unterschiede zwischen Elektro- und Gewebefilter liegt in den unterschiedlichen Kontaktverhältnissen zwischen Rauchgas und abgeschiedenem Filterstaub. Während der abgeschiedene Staub im Gewebefilter ständig von Rauchgas *durchströmt* wird, kommt es in Elektrofiltern lediglich zu einer *Überströmung* des abgeschiedenen Staubes. In Elektrofiltern verursachen zwar die Gasionen eine merkliche Sekundärströmung, den elektrischen Wind, zur Abscheideelektrode und damit zu dem dort abgeschiedenen Staub hin [*Kercher*

1970], aber auch dadurch wird der Unterschied in den „Kontaktverhältnissen“ nicht ausgeglichen.

Der weit intensivere Kontakt zwischen Rauchgas und Staubkuchen wird z.B. deutlich, wenn vor Elektrofiltern bzw. Gewebefiltern Additive zur Schadstoffadsorption einge-düst werden. Die erreichbaren Abscheidegrade in Gewebefiltern liegen dabei weit über denen von Elektrofiltern. Der oxidative Abbau von partikulärem Kohlenstoff, ein wesentlicher Teilschritt der de-Novo Synthese, oder eine oberflächenkatalysierte Bildung aus Vorläuferverbindungen verlaufen im „Festbett“ des Gewebefilters offensichtlich bevorzugt ab.

#### **4.5.4 Zusammenfassung der Vergleichsversuche - Folgerungen für die Praxis**

Sowohl in Gewebefiltern als auch in Elektroabscheidern kann ein temperaturabhängiger Anstieg für PCDD, PCDF, PCBz und PCP beobachtet werden. Allerdings ist der Anstieg mit der Temperatur in Gewebefiltern deutlicher ausgeprägt. Die Unterschiede zwischen den beiden Abscheidern vergrößern sich mit zunehmender Temperatur.

Bei Temperaturen um 180°C wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Abscheideaggregaten beobachtet. Die Werte lagen im Rahmen der Meßgenauigkeit in Gewebefiltern etwas tiefer als in Elektrofiltern.

Bei einem Vergleich zwischen Gewebefilter und Elektrofilter müssen auch die bisher nicht diskutierten Vorteile des Gewebefilters in der Abscheideleistung berücksichtigt werden. Bei Zudosierung geeigneter Additive lassen sich in filtrierenden Abscheidern Abscheideraten von deutlich über 99% auch für Schadstoffe in der Gasphase erreichen. Dagegen weisen die Erfahrungen aus Messungen an Großanlagen darauf hin, daß bei Elektrofiltern im allgemeinen lediglich mit Abscheideraten zwischen 70% und 90% gerechnet werden kann [Brna 1988, Nielsen 1989, Brna 1990, Brown 1991, Tseng 1991, White 1991]. Die unterschiedlichen Kontaktverhältnisse, die bei der Bildung von Chloraromaten bei Temperaturen oberhalb von 180°C zu den höheren Konzentrationen in Gewebefiltern führen, wirken sich in Bezug auf die Abscheidung in Gewebefiltern positiv aus.

Insgesamt lassen die Ergebnisse der Arbeit keine absoluten Schlüsse im Sinne einer prinzipiellen Entscheidung für Gewebefilter oder Elektrofilter zu. Entscheidend für die Beurteilung ist die an der jeweiligen Anlage vorhandene Rauchgasreinigungskonzeption.



Unabhängig vom verwendeten Staubabscheideaggregat ist aber in jedem Fall eine möglichst niedrige Temperatur im Abscheider (deutlich unterhalb 200°C) anzustreben. Dieses Ziel kann jedoch besonders bei Altanlagen oft nicht erreicht werden.

Bei Einbau eines Polzeifilters (z.B. Flugstromadsorber) am Ende der Rauchgasreinigungskette sind am Kesselaustritt Elektrofilter den Gewebefiltern vorzuziehen. Neben ihren verfahrenstechnischen Vorteilen (siehe Kapitel 2.2) zeigen sie bei höheren Temperaturen eine deutlich geringere temperaturabhängige Bildung von Chloraromaten, was besonders zum Ende der Kesselreisezeit von Interesse sein kann.

Führt man den Staubabscheider am Kesselausgang dagegen als Gewebefilter mit Additivzugabe und möglichst niedriger Betriebstemperatur aus, kann man auf Polzeifilter verzichten. Grundsätzlich sind solche Konzepte vorteilhaft, da sie den Verzicht auf end-of-the-pipe Aggregate ermöglichen.

Eine mechanische Vorabscheidung bringt in Bezug auf PCDD, PCDF, PCP und PCBz keine Vorteile. Sie ist nur dann sinnvoll, wenn damit andere verfahrenstechnische Ziele verfolgt werden, wie z.B. die Verringerung von Erosionserscheinungen oder Ablagerungen.

Eine optimierte Staubabscheidung erhält man nur dadurch, daß man sie in den Rahmen einer möglichst ökonomischen Rauchgasreinigung einbindet. Die Entwicklung solcher Konzepte ist aufgrund der ständig steigenden Entsorgungskosten und der Konkurrenz der billigeren mechanisch-biologischen Verfahren unumgänglich. Aufgrund der intensiven Forschung in den vergangenen Jahren ist es möglich, MVA mit einfachen, kostengünstigen und trotzdem hocheffizienten Rauchgasreinigungen auszuführen. Beispiele für solche Konzepte wurden von Vehlow [Vehlow 1995] ausführlich diskutiert.

Zur Verdeutlichung dieser Sachverhalte werden in Anhang D exemplarisch einige großtechnische MVA diskutiert.

## **4.6 Erkenntnisse zu den Mechanismen**

### **4.6.1 Versuchsaufbau und Vorgehensweise**

Die Laboruntersuchungen zum Mechanismus der de-Novo Synthese, wie sie in Kapitel 2.1.5 kurz vorgestellt wurden, lassen unterhalb einer Temperatur von 250°C keinerlei Bildung von Chloraromaten nach diesem Mechanismus erwarten [Eichberger 1995]. Demnach müßte der beobachteten Bildung von PCDD, PCDF, PCBz und PCP ein grundsätzlich anderer Mechanismus zugrunde liegen. Viel diskutiert werden in der

Literatur daher gerade zu dieser Problematik oberflächenkatalysierte Gasphasenreaktionen [*Ballschmiter 1987, Dickson 1987, Dickson 1992, Born 1993*]. Betrachtungen der Kinetik dieser Reaktionen ergaben jedoch, daß die beobachteten Bildungsprozesse sich auf diese Weise nicht erklären lassen [*Huang 1994*].

Allerdings wurde bei der Betrachtung der de-Novo Synthese im allgemeinen nicht beachtet, daß die Modelluntersuchungen im Labor lediglich qualitativ, nicht jedoch quantitativ auf die Vorgänge in Großanlagen zu übertragen sind. Die z.T. mehrere Jahre gelagerten, stark hygroskopischen Filterstäube können z.B. erheblich an katalytischer Aktivität gegenüber „frischen“ Aschen verlieren. Aus diesem Grund wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht, inwieweit eine de-Novo Synthese auch bei niedrigeren Temperaturen abläuft, wenn die Untersuchungen in-situ an einem Filterstaub durchgeführt werden. Der Filterstaub sollte dabei nach Möglichkeit nicht aus der Rauchgasatmosphäre entfernt und unmittelbar vor dem eigentlichen Experiment gesammelt werden.

Abbildung 4-25 zeigt den verwendeten experimentellen Aufbau. Die Apparatur besteht aus zwei parallelen Probenahmestrecken. Als Staubabscheider war in jede Strecke ein Planfilter mit 300 mm Durchmesser eingebaut. Die Absaugung erfolgte ebenso wie bei den Vergleichsversuchen zwischen Gewebefilter und Elektrofilter getrennt über identische Sonden. Auch hier wurde darauf geachtet, praktisch identische Absaugpositionen zu realisieren. Im direkten Anschluß an die Absaugsonden waren Absperrkugelhähne angebracht. Die Bestimmung des Probenahmestromes erfolgte mittels kalibrierter Venturidüsen. Geregelt wurde manuell über die nach den Filterkammern angebrachten Regelventile. Die Absauggeschwindigkeit aus dem Rohgas kanal war konstant. Auf eine isokinetische Probenahme konnte verzichtet werden, da auch in diesen Versuchen nur der Vergleich der beiden Probenahmestrecken untereinander interessierte. Weitere Details des experimentellen Aufbaus wurden bereits in Kapitel 4.5.2 beschrieben. Bei der Strecke A besteht schließlich die Möglichkeit über einen Bypass Rauchgas anzusaugen. Das Rauchgas wird dabei mit einer Packung aus Glaswolle und einer Glasfritte entstaubt und anschließend über eine Schicht aus Herdofenkoks (HOK) geleitet, in der organische Bestandteile abgetrennt werden.

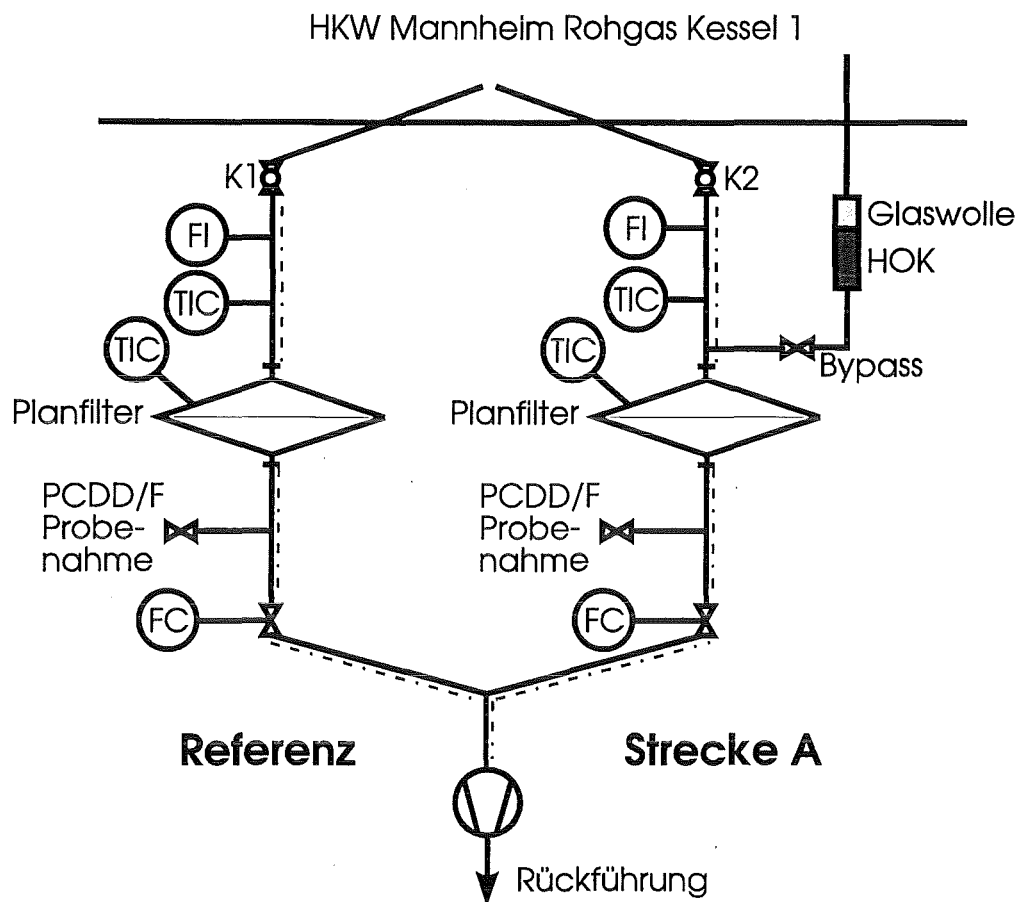


Abbildung 4-25: Versuchsaufbau zur Aufklärung des Mechanismus der Bildung von PCDD und PCDF bei Temperaturen unterhalb 250°C.

Ein Experiment gliederte sich in zwei Phasen. Während Phase 1 („Anfiltration“) wurde bei einer Temperatur in den Abscheidern von 180°C für zwei Stunden parallel Staub anfiltriert. Anschließend wurden in der Phase 2 („Brutperiode“) die Absperrventile K1 und K2 sowie das Regelventil der Referenzstrecke geschlossen und die Referenz-Filterkammer auf der Temperatur von 180°C belassen. Das Planfilter der Strecke A wurde dagegen auf Temperaturen von 210°C bzw. 220°C aufgeheizt und es wurde für zwei weitere Stunden ein Volumenstrom von ca. 250 l/h durch den Bypass angesaugt und über das Planfilter gezogen. Ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Probenahmestrecken ist bei dieser Versuchsanordnung und diesen Bruttemperaturen nur durch eine de-Novo Synthese in der Strecke A zu erklären. Bei der Temperatur von 180°C in der Referenzstrecke läuft keine de-Novo Synthese ab (siehe Kapitel 4.3). PCDD, PCDF und Vorläuferverbindungen wie PCBz und PCP, die über den Bypass angesaugt wurden, werden in der Koksschüttung abgeschieden und können somit für Unterschiede nicht verantwortlich sein.

#### 4.6.2 Ergebnisse

Es wurde eine signifikante Zunahme aller Verbindungen in der Strecke A gegenüber der Referenzstrecke beobachtet. Bei Versuch X02, mit einer Filtertemperatur von 210°C während der Brutperiode, sind die Konzentrationen sowohl an PCDD und PCDF als auch an PCBz und PCP in der Strecke A um ein Mehrfaches höher als in der Referenzstrecke. So liegt der Unterschied bei PCDF, PCBz und PCP etwa bei einem Faktor 3-4, während der Unterschied für PCDD sogar deutlich über eine Größenordnung beträgt. Dieser Sachverhalt deutet auf die bereits bekannte, bevorzugte Bildung von PCDD in dem untersuchten Temperaturbereich hin.

Der gleiche Sachverhalt ergab sich auch bei Versuch X03 mit einer Filtertemperatur in Strecke A von 220°C während der Brutperiode. Die Unterschiede zwischen Strecke A und Referenzstrecke fielen hier noch viel deutlicher aus. Dieses Ergebnis ist aufgrund der in Kapitel 4.3 bereits diskutierten starken (exponentiellen) Temperaturabhängigkeit nicht überraschend.

*Tabelle 4-26: Vergleich der Konzentrationen in Gasphase + Partikelphase an PCDD, PCDF, PCBz und PCP in der Strecke A und in der Referenzstrecke.*

	Versuch X02		Versuch X03	
	Referenz	Strecke A	Referenz	Strecke A
Temperatur Anfiltration [°C]	180	180	180	180
Temperatur Brutperiode [°C]	180	210	180	220
Dauer Anfiltration [min]	120	120	120	120
Dauer Brutperiode [min]	120	120	120	120
Summe PCDD [ng/Nm <sup>3</sup> ]	46	829	74	2024
Summe PCDF [ng/Nm <sup>3</sup> ]	86	296	46	500
Summe PCBz [ng/Nm <sup>3</sup> ]	3046	11088	1974	15577
Summe PCP [ng/Nm <sup>3</sup> ]	4648	15418	3210	14250
Chlorid im Staub [‰]	95	97	99	104

Um sicherzugehen, daß Unterschiede zwischen den beiden Beprobungsstrecken nicht auf Unterschiede in der Probenahme zurückzuführen sind, wurden auch die Chloridkonzentrationen in den Filterstäuben bestimmt und in Tabelle 4-26 aufgeführt. Die Unterschiede zwischen den Chloridgehalten in der Referenzstrecke und in Strecke A

sind extrem gering und zeigen erneut die Qualität der Probenahme bei der Parallelbeprobung. Darüberhinaus sind auch die absoluten, anfiltrierten Staubmassen praktisch identisch.

Eine signifikante Bildung nach der de-Novo Synthese sollte sich in einer Abnahme der Konzentration des partikulären Kohlenstoffs äußern. Die Effekte sind allerdings klein und werden durch die Schwankungen aufgrund von Probenahme, Probeteilung und Analytik zumindest teilweise überlagert. Tabelle 4-27 zeigt, daß trotzdem tendenziell bei Versuch X02 und bei Versuch X03 eine Abnahme der Kohlenstoffkonzentrationen beobachtet werden konnte.

*Tabelle 4-27: Vergleich von Kohlenstoffkonzentrationen in der Referenzstrecke und der Probenahmestrecke A.*

<b>Versuch</b>	<b>C-Konz. Referenz [Gew.%]</b>	<b>C-Konz. Strecke A [Gew.%]</b>	<b>Abnahme in Strecke A [%]</b>
X02	1.245	0.934	-25%
X03	0.997	0.935	-6.2%

Aus diesen Versuchen zur de-Novo Synthese an in-situ Filterstäuben ergeben sich eine Reihe von Folgerungen, die bei zukünftigen Untersuchungen zu berücksichtigen sind.

Erstens weisen gealterte Filterstäube gegenüber frischen, in-situ Stäuben ein wesentlich geringeres Bildungspotential gemäß der de-Novo Synthese auf. Die Aktivität der Filterstäube hängt also in erheblichem Maße von ihrer Vorgeschichte ab. Die Änderung der Gasatmosphäre bei der Beprobung aus dem Rauchgas und Alterungsprozesse nach der Probenahme haben einen erheblichen Einfluß.

Zweitens zeigen daher Versuche mit direkt beprobtem, „in-situ“ Staub erhebliche quantitative Abweichungen zu den bisher durchgeführten Laborversuchen. Die in der Literatur bekannten Bildungsraten bei verschiedenen Temperaturen, die alle aus Laborversuchen abgeleitet wurden, sind demnach nur für eine qualitative Betrachtung der Vorgänge in Großanlagen geeignet.

Drittens ist auch der in Kapitel 4.1 und 4.2 ausführlich diskutierte Sachverhalt zu beachten, daß Filterstäube keineswegs homogen sind. Verschiedene Fraktionen der Filterstäube besitzen daher unterschiedliche Potentiale zur Bildung und Adsorption von Chloraromaten. Nach den experimentellen Ergebnissen in den Kapiteln 4.1 und

4.2 ist eine verstärkte Bildung in den feinen Siebfractionen und eine verstärkte Adsorption in den groben Fractionen zu erwarten. In den mittleren Siebfractionen ist daher eine minimale Konzentration an Chloraromaten zu erwarten. Dies konnte auch durch Untersuchungen der Konzentrationen an PCDD und PCDF in verschiedenen Siebfractionen von unterschiedlichen Filterstäuben aus dem HKW Mannheim bestätigt werden. Exemplarisch zeigt Abbildung 4-26 die Ergebnisse für einen Filterstaub. Bei sämtlichen Kongeneren ist jeweils in der mittleren Siebfraction von 125-250 µm eine minimale Konzentration zu beobachten. Die Konzentrationen steigen zu kleineren und zu größeren Partikelgrößen jeweils deutlich an.

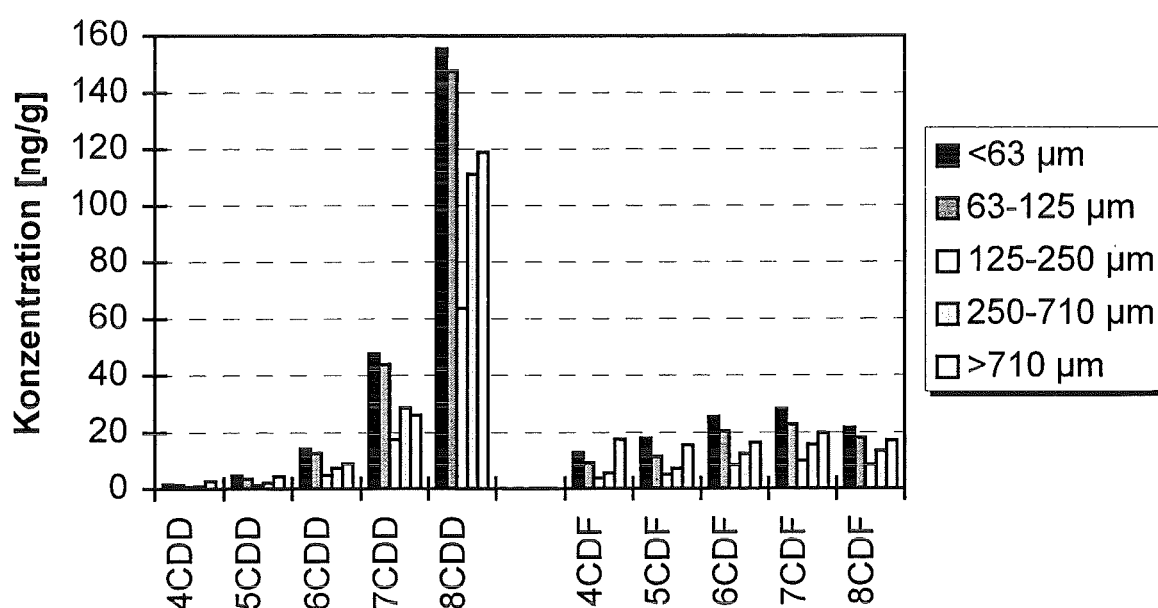


Abbildung 4-26: PCDD und PCDF-Konzentrationen in verschiedenen Siebfractionen von Filterstaub aus dem HKW Mannheim.

Es konnte also durch Versuche zum Mechanismus der Bildung gezeigt werden, daß die beobachteten Effekte bei der Staubabscheidung im Temperaturbereich bis 250°C ebenfalls auf eine de-Novo Synthese zurückgeführt werden können. Allerdings konnte bei den Versuchen an TADERA gleichzeitig beobachtet werden, daß die Konzentrationen an PCDD am Ausgang des Elektrofilters auch von den PCP-Konzentrationen im Eintritt des Elektrofilters abhängen. Die entsprechenden Zahlenwerte sind in Abbildung 4-27 dargestellt.

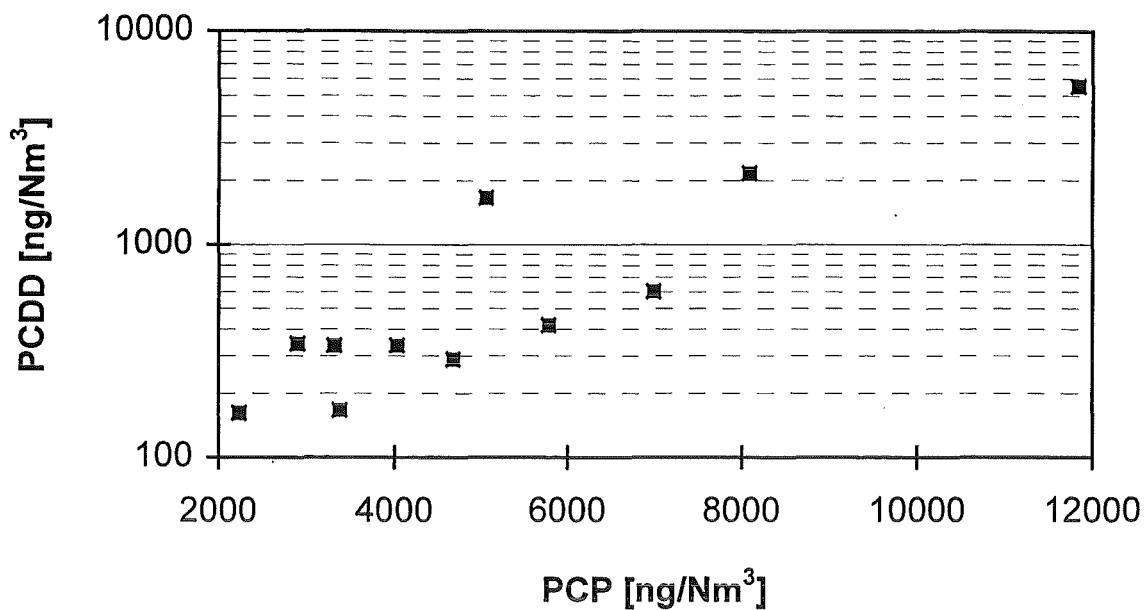


Abbildung 4-27: PCDD Konzentrationen im Elektrofilterausgang in Abhängigkeit von der jeweiligen PCP Konzentration im Eingang des Elektroabscheiders bei den Versuchen an TADERA.

Die Abhängigkeit der austretenden PCDD von den eintretenden PCP zeigt, daß neben der Bildung nach der de-Novo Synthese parallel auch Bildungsreaktionen über PCP ablaufen.

Keine Korrelation konnte dagegen zwischen den Eingangskonzentrationen an PCBz und den am Austritt gefundenen Konzentrationen an PCDF hergestellt werden. Während für PCDD eine Bildung über „Kondensationsreaktionen“ von Phenolen leicht vorstellbar ist, fehlen in Bezug auf die PCDF noch genauere Untersuchungen zu den Bildungsmechanismen. Eventuell spielen auch andere Verbindungen eine Rolle, die im Rahmen dieser Arbeit nicht erfaßt wurden. Dazu könnten z.B. aromatische Ether gehören.

Aus dem Zusammenhang zwischen PCDD und PCP in Abbildung 4-27 kann nicht geschlossen werden, daß die de-Novo Synthese nicht den entscheidenden Mechanismus darstellt.

Zunächst nehmen auch die PCBz- und PCP-Konzentrationen bei der Staubabscheidung bereits bei Temperaturen ab 200°C zu. Diese Bildung mit Ringschlüssen aus C<sub>2</sub>- und C<sub>4</sub>-Bruchstücken [Ballschmiter 1987] zu erklären, ist nicht möglich.

Die de-Novo Synthese führt dagegen durch den oxidativen Abbau des Kohlenstoffes zur Bildung von verschiedensten Chloraromaten, darunter auch PCBz und PCP. Die in diesem Kapitel vorgestellten Versuche zeigen, daß das auch bei Temperaturen um 200°C möglich ist.

Unbestritten ist, daß durch de-Novo Synthese gebildete PCP auch weiterreagieren können. Auf dieser Basis die Precursortheorie stützen zu wollen, ist aber irreführend. Entscheidend für die Unterscheidung zwischen de-Novo und Precursormechanismen ist letztlich die Frage, wo die Kohlenstoffquelle zu suchen ist. Da für die Bildung der PCP vor dem Eintritt in das Filter aber neben der de-Novo Synthese keine schlüssigen Bildungsmechanismen bekannt sind, ist die de-Novo Synthese für die Vorgänge zur Bildung von Chloraromaten der entscheidende Mechanismus.



## 5 Zusammenfassung

Bei der Staubabscheidung in Müllverbrennungsanlagen ist das Elektrofilter das am häufigsten eingesetzte Aggregat. Gegenüber dem alternativ einsetzbaren Gewebefilter besitzt es eine Reihe von betriebstechnischen Vorteilen. Aufgrund der Ergebnisse verschiedener Forschungsarbeiten entstand jedoch der Verdacht, daß Elektrofilter bezüglich PCDD und PCDF eine wesentliche Quelle darstellen. Trotz der Vielzahl von Untersuchungen sind allerdings die Literatursagen zum Vergleich zwischen Elektro- und Gewebefilter sowie zum Einfluß der Temperatur, des elektrischen Stromes und einer mechanischen Vorabscheidung widersprüchlich.

Für eine systematische Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Staubabscheidung und dem Auftreten von Chloraromaten war zunächst eine umfassende Charakterisierung von Filterstäuben aus MVA erforderlich. Es zeigte sich, daß wichtige Komponenten für die de-Novo Synthese nicht homogen im Staub verteilt sind. Insbesondere sind Chloride und Kupfer im Feinstaub, der partikuläre Kohlenstoff dagegen im Grobstaub angereichert. Der partikuläre Kohlenstoff beeinflußt maßgeblich die spezifische Oberfläche der Filterstäube und die Struktur des Porenraumes. Untersuchungen an unterschiedlichen Filterstäuben aus den Jahren 1986 bis 1995 zeigten, daß sich unter den in Verbrennungsanlagen typischen Bedingungen physikalisch ähnliche Kohlenstoffstrukturen ausbilden. Daran haben auch die deutlichen Fortschritte der letzten Jahre in der Feuerungstechnik nichts geändert.

Der Einfluß einer mechanischen Vorabscheidung wurde in Bilanzierungsexperimenten an dem Elektrofilter der halbtechnischen Versuchsanlage TADERA untersucht. Die Vorabscheidung erfolgte durch einen vorgeschalteten Zyklon. Wie erwartet führte eine mechanische Abtrennung der Grobstäube zu einem Anstieg der Kupfer- und Chloridkonzentrationen und zu einer Verringerung des Kohlenstoffgehaltes in den Elektrofilterstäuben. Die Konzentrationen an PCDD und PCDF in den Elektrofilterstäuben waren in den Experimenten mit vorgeschaltetem Zyklon wesentlich höher als in denen ohne Zyklon. Auf die ausgetragenen Frachten an PCDD und PCDF aus dem Elektrofilter hatte die Vorabscheidung jedoch keinen signifikanten Einfluß. Die Grobstaubabtrennung führte schließlich zu einer Verlagerung von PCDD und PCDF aus der Partikelphase in die Gasphase. Die Ergebnisse der Versuche werden durch Untersuchungen an Gewebefiltern gestützt.

Die Experimente zum Einfluß einer Vorabscheidung zeigen, daß verschiedene Filterstaubfraktionen ein unterschiedliches Bildungspotential für Chloraromaten besitzen. Der partikuläre Kohlenstoff in den Grobpartikeln trägt zwar wesentlich zum Kohlen-

stoffgehalt eines Filterstaubes bei und beeinflusst die Verteilung zwischen partikelgebundenen und in der Gasphase vorliegenden Chloraromaten. Für die Bildung von Chloraromaten nach der de-Novo Synthese ist er aber nur von untergeordneter Bedeutung. Entscheidend für die de-Novo Synthese ist der Kohlenstoff in den Feinfraktionen mit ihren hohen Kupfer- und Chloridkonzentrationen. Diese Folgerungen werden durch Messungen der PCDD- und PCDF-Konzentrationen in verschiedenen Siebfraktionen von Elektrofilterstäuben und an manuell aussortierten Kohlenstoffpartikeln bestätigt. Entscheidend ist also nicht nur die absolute Höhe des Kohlenstoffgehaltes, sondern auch die Verteilung über der Partikelgröße. Bei weiteren Forschungsarbeiten zur de-Novo Synthese sollten diese verteilungsabhängigen Effekte größere Beachtung finden.

Als wichtigste Einflußgröße erwies sich die Temperatur im Staubabscheider. Die Bilanzfaktoren für PCDD, PCDF und PCBz steigen mit zunehmender Temperatur. Die Bildung von PCDD ist dabei gegenüber der Bildung von PCDF deutlich bevorzugt. Für PCDF konnte eine Schwellentemperatur von 200°C beobachtet werden, unterhalb der keine Bildung mehr auftritt. Für PCBz lag die Grenze bei etwa 180°C. Dagegen wurde für PCDD in mehreren Versuchen noch bei 175°C eine Bildung gefunden. Dieser Effekt konnte auf den Einfluß des elektrischen Stromes zurückgeführt werden. Parallel zu den Bildungsvorgängen kommt es auch zu einem Anstieg der mittleren Chlorierungsgrade, was auf ablaufende Chlorierungsreaktionen hindeutet.

Der Einfluß des elektrischen Stromes auf das Auftreten von Chloraromaten konnte dadurch geklärt werden, daß die Gasphase und die abgeschiedene Partikelphase getrennt betrachtet wurden. In Dosimetrieexperimenten wurde der Energieeintrag in das Elektrofilter bestimmt. Aufbauend auf früheren Forschungsarbeiten konnte daraus ein zu erwartender Abbau von PCDD in der Gasphase zwischen 20% und 50% bestimmt werden. Bei den PCDF, die wesentlich zu der Toxizität beitragen, ist kein Abbau zu erwarten. Diese Ergebnisse wurden bei Messungen an TAMARA bestätigt. Eine Steigerung des Energieeintrages in dem Maß, wie sie für eine Einhaltung der Grenzwerte der 17. BImSchV erforderlich wäre, ist nicht möglich. In der abgeschiedenen Staubphase konnte eine verstärkte Bildung an PCDD und PCDF unter dem Einfluß des elektrischen Stromes gemessen werden. Die diesem Phänomen zugrundeliegenden Mechanismen sind noch unklar.

Die Effekte in der Gasphase und der Partikelphase verhalten sich also gegenläufig. Das könnte auch die widersprüchlichen Literatúraussagen erklären. Bilanzierungsexperimente an der Versuchsanlage TADERA zeigten bei Temperaturen um 175°C eine Abhängigkeit der Bilanzfaktoren für PCDD von dem Sprühstrom im Elektrofilter. Die

Toxizitätsäquivalente, die vor allem durch die PCDF bestimmt werden, zeigen praktisch keinen Einfluß des elektrischen Stromes. Bei höheren Temperaturen wird der Stromeffekt durch den Einfluß der Temperatur überlagert.

In zeitgleichen Beprobungen mit einem Gewebefilter und einem Elektrofilter an TAMARA und an einer großtechnischen MVA zeigte sich, daß in Gewebefiltern bei Temperaturen von 200°C bis 240°C eine deutlich stärkere Bildung von Chloraromaten als in Elektrofiltern erfolgt. Die Ursache kann nur in den unterschiedlichen Kontaktverhältnissen zwischen dem abgeschiedenen Staub und der Gasphase in Gewebefilter und Elektrofiltern liegen. Bei 180°C lagen die Konzentrationen bei Gewebefiltern etwas niedriger als bei Elektrofiltern. Hier zeigt sich der bereits diskutierte Effekt des elektrischen Stromes.

Die Entscheidung für ein Entstaubungsaggregat kann nach den Ergebnissen dieser Arbeit nur vor dem Hintergrund der an der jeweiligen Anlage verfolgten Rauchgasreinigungskonzeption erfolgen. Am günstigsten bezüglich der PCDD- und PCDF-Problematik ist ein bei 180°C betriebenes Gewebefilter mit Additivdosierung. Polzeifilter sind dann nicht erforderlich. Aufgrund von verfahrenstechnischen Erfordernissen kann es insbesondere in Altanlagen, aber auch in Neuanlagen erforderlich sein, die Entstaubung bei Temperaturen oberhalb von 200°C zu betreiben. In diesem Fall ist der Einsatz von Polzeifiltern am Ende der Rauchgasreinigung erforderlich. Als Staubabscheider sind dann aufgrund der geringeren Temperaturabhängigkeit Elektrofilter den Gewebefiltern vorzuziehen. Unabhängig vom eingesetzten Entstaubungsaggregat ist eine möglichst niedrige Temperatur im Abscheider anzustreben. Eine mechanische Vorabscheidung bringt in Bezug auf Chloraromaten keine Vorteile. Sie ist nur dann sinnvoll, wenn andere verfahrenstechnische Ziele erreicht werden sollen, wie beispielsweise die Minimierung von Ablagerungen.

Die Arbeit liefert auch Erkenntnisse zu den ablaufenden Mechanismen. Experimentell konnte nachgewiesen werden, daß eine Bildung von Chloraromaten nach der de-Novo Synthese auch bei Temperaturen von 210°C und 220°C auftritt. Entscheidend ist die höhere Aktivität von in-situ Stäuben gegenüber „gealterten“ Filterstäuben. Bei Laboruntersuchungen zur Bildung von Chloraromaten in MVA ist dieser Aspekt zu beachten. Ergebnisse aus solchen Untersuchungen sind nur für eine qualitative Bewertung der Vorgänge in Großanlagen geeignet.

Darüberhinaus konnte eine Abhängigkeit der PCDD Austräge aus dem Elektrofilter von den Einträgen an PCP beobachtet werden. Das deutet darauf hin, daß neben der de-Novo Synthese parallel Bildungsreaktionen aus der Gasphase ablaufen. Dadurch wird die Precursortheorie keineswegs gestützt. Entscheidend für die Unterscheidung

zwischen de-Novo Synthese und Precursortheorie ist letztlich die Frage, wo die Kohlenstoffquelle zu finden ist. Da für die Bildung der PCP vor dem Eintritt in das Filter aber neben der de-Novo Synthese keine schlüssigen Reaktionswege bekannt sind, ist die de-Novo Synthese für die Vorgänge zur Bildung von Chloraromaten der entscheidende Mechanismus.

## 6 Anhang

### 6.1 Anhang A: Der Agathe Code

Der AGATE Code wurde von Mätzing entwickelt, um eine quantitative Beschreibung sowie eine Untersuchung der Kinetik der beim Elektronenstrahlverfahren ablaufenden Vorgänge zu ermöglichen [Mätzing 1991]. Die Struktur des Codes entspricht dem zu beschreibenden Vorgang. In einem ersten Schritt wird die hochenergetische Elektronenstrahlung von den massenmäßig dominierenden Komponenten des Rauchgases adsorbiert ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ). Direkte Wechselwirkungen der Elektronen mit anderen Gaskomponenten (z.B. Schadgasen) sind demnach vernachlässigbar. Die Zeitdauer für diese Energieübertragungsprozesse läßt sich mit  $10^{-20\pm 3}$  s abschätzen. Diese physikalisch-chemischen Prozesse sind damit mit Abstand die schnellsten Schritte des Elektronenstrahlverfahrens. Eine Auswahl der im AGATE Code implementierten Bildungsreaktionen für die Primärspezies sowie der jeweils zugehörigen strahlenchemischen Ausbeuten in Molekülen/100 eV (G-Wert) zeigt Tabelle 6-1.

Tabelle 6-1: Auswahl der im AGATE Code implementierten Reaktionen zur Bildung von Primärspezies und zugehörige G-Werte [Moleküle/100eV].

Reaktion	G-Wert
$N_2 \rightarrow N_2^*$	0,29
$N_2 \rightarrow N(^2D)$	0,885
$N_2 \rightarrow N(^2P)$	0,295
$N_2 \rightarrow N(^4S)$	1,18
$N_2 \rightarrow N_2^+ + e^-$	2,27
$N_2 \rightarrow N^+ + N + e^-$	0,69
$O_2 \rightarrow O_2^*$	0,077
$O_2 \rightarrow O(^3P) + O(^1D)$	1,82
$O_2 \rightarrow O(^3P) + O^+ + e^-$	0,80
$O_2 \rightarrow O(^1D) + O^+ + e^-$	0,43
$O_2 \rightarrow O_2^+ + e^-$	2,07

Reaktion	G-Wert
$H_2O \rightarrow H_2 + O$	0,45
$H_2O \rightarrow OH + H$	3,58
$H_2O \rightarrow H_2O^+ + e^-$	1,99
$H_2O \rightarrow H_2^+ + O + e^-$	0,01
$H_2O \rightarrow H^+ + OH + e^-$	0,67
$H_2O \rightarrow OH^+ + H + e^-$	0,57
$H_2O \rightarrow O^+ + H_2 + e^-$	0,06
$CO_2 \rightarrow CO + O$	4,51
$CO_2 \rightarrow CO_2^+ + e^-$	2,24
$CO_2 \rightarrow CO^+ + O + e^-$	0,51
$CO_2 \rightarrow C^+ + 2O + e^-$	0,07

Die Primärspezies werden anschließend in Radikale oder angeregte Spezies durch chemische Reaktionen mit gasförmigen Reaktionspartnern umgesetzt. Dabei entstehen teilweise auch solche Spezies, wie sie bereits durch die primären Energieübertragungsreaktionen gebildet wurden. Der AGATE Code berücksichtigt sowohl Ladungsübertragungsreaktionen, Reaktionen negativer und positiver Ionen mit Molekülen, Ionenrekombinationsreaktionen, Reaktionen unter Beteiligung angeregter Spezies und bimolekulare Molekül-Molekül-Reaktionen durch die Implementation von ca. 750 Reaktionsgleichungen samt deren Kinetik. Eine ausführliche Darstellung findet sich in [Mätzing 1991]. Exemplarisch sind in Tabelle 6-2 die implementierten Reaktionen der  $\text{CO}_2^+$ -Moleküle aufgeführt.

Tabelle 6-2 : Implementierte Sekundärreaktionen im AGATE Code für  $\text{CO}_2^+$ -Moleküle.

Reaktion	Kinetik
$\text{CO}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{CO}_2$	$k = 6,5 * 10^{-9} T^{-0.78}$
$\text{CO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{CO}_2$	$k = 1,7 * 10^{-9}$
$\text{CO}_2^+ + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{CO}_2$	$k = 1,2 * 10^{-10}$
$\text{CO}_2^+ + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^+ + \text{CO}_2$	$k = 3,0 * 10^{-10}$
$\text{CO}_2^+ + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_2^+ + \text{CO}_2$	$k = 1,5 * 10^{-9}$
$\text{CO}_2^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{CO}_2$	$k = 1,9 * 10^{-10}$
$\text{CO}_2^+ + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O}^+ + \text{CO}_2$	$k = 3,0 * 10^{-10}$
$\text{CO}_2^+ + \text{OH} \rightarrow \text{OH}^+ + \text{CO}_2$	$k = 3,0 * 10^{-10}$
$\text{CO}_2^+ + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{O}_2^+$	$k = 1,3 * 10^{-10}$
$\text{CO}_2^+ + \text{O} \rightarrow \text{O}^+ + \text{CO}_2$	$k = 1,3 * 10^{-10}$
$\text{CO}_2^+ + \text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_2$	$k = 1,9 * 10^{-10}$

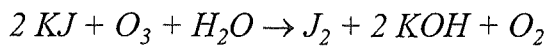
Die in den Sekundärreaktionen entstandenen Radikale und angeregten Spezies reagieren schließlich mit den Schadgaskomponenten. Dazu müssen jeweils geeignete Reaktionsgleichungen implementiert werden.

Bei bekannten Konzentrationen bestimmter Spezies ermöglicht der AGATE Code damit eine Berechnung der eingetragenen Energie, wie das in dieser Arbeit ausgenutzt wurde, und umgekehrt bei bekanntem Energieeintrag die Berechnung der zu erwartenden Konzentrationen an bestimmten Spezies.

## 6.2 Anhang B: Ozondosimetrie

Die Messung der Ozonkonzentrationen am Ausgang des Elektrofilters erfolgte naß-chemisch mit Hilfe der Kaliumiodidmethode. Abbildung 6-1 zeigt eine Darstellung des Versuchsaufbaus. 0.9 Nm<sup>3</sup>/h Sauerstoff der Reinheit Klasse 5.0,  $c_{O_2} > 99.999$  Vol.%, wurden durch das MRE geleitet. Ein Teilstrom von 0.12 Nm<sup>3</sup>/h wurde durch zwei Waschflaschen mit im neutralen Bereich gepufferter, 0.1 M Kaliumiodidlösung geleitet. Sämtliche Leitungen waren in PTFE ausgeführt.

Ozon reagiert in neutraler Lösung mit Kaliumiodid wie folgt:



Die Iodbildung war an einer Verfärbung der KJ-Vorlage deutlich zu erkennen, der Versuch wurde abgebrochen, sobald sich auch in der zweiten Waschflasche eine Iodbildung zeigte. Die Bestimmung der Iodmenge erfolgte durch Rücktitration mit einer 0.01 M Natriumthiosulfatlösung gemäß:

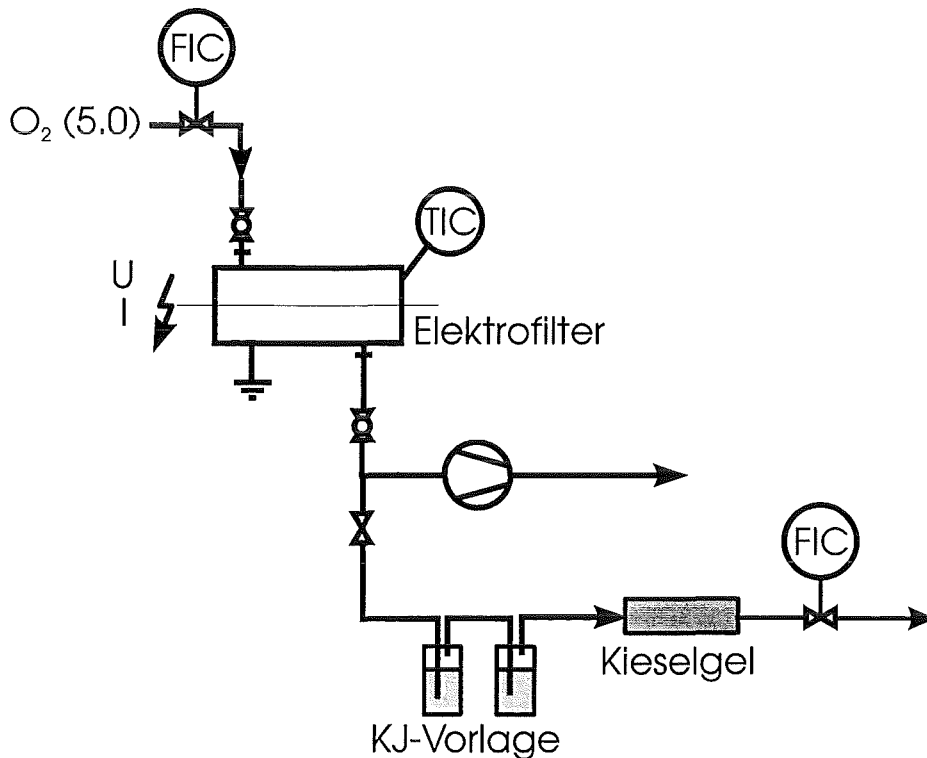
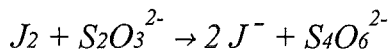


Abbildung 6-1: Versuchsaufbau bei den Ozondosimetrie-Versuchen.

### 6.3 Anhang C: Die Berechnung des Feldstärkeverlaufes in Elektrofiltern

Für Plattenelektrofilter existiert zur Berechnung des Potentials und der Raumladung keine analytische Lösung. Durch geeignete Vereinfachungen der Maxwellgleichungen konnte jedoch ein gekoppeltes Gleichungssystem zur Berechnung von Potential, Feldstärke und Ionenraumladung hergeleitet werden.

Aus der Maxwellgleichung in ihrer differentiellen Form

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho_{RL} \quad (\text{Gl.6-1})$$

mit  $\vec{D}$  Elektrische Flußdichte oder elektrische Verschiebung  
 $\rho_{RL}$  Raumladungsdichte

mit dem Zusammenhang zwischen den Feldvektoren und den charakteristischen Eigenschaften des Mediums

$$\vec{D} = \varepsilon \cdot \vec{E} \quad (\text{Gl.6-2})$$

mit  $\vec{E}$  Elektrische Feldstärke

wobei für die Permittivität in der Raumladungszone gelte

$$\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \approx \varepsilon_0 \quad (\text{Gl.6-3})$$

folgt

$$\operatorname{div} \vec{E} = \frac{\rho_{RL}}{\varepsilon} = \frac{\rho_{ION} + \rho_{PART}}{\varepsilon} \quad (\text{Gl.6-4})$$

mit  $\rho_{ION}$  Ionenraumladungsdichte

$\rho_{PART}$  Partikelraumladungsdichte

Wegen

$$\vec{E} = - \operatorname{grad} \Phi \quad (\text{Gl.6-5})$$

und wegen

$$\operatorname{div}(\operatorname{grad} \Phi) = \Delta \Phi \quad (\text{Gl.6-6})$$

folgt aus Gleichung (8-4) die sogenannte Poissongleichung:

$$\Delta \Phi = - \frac{\rho_{RL}}{\varepsilon} \quad (\text{Gl.6-7})$$



Desweiteren gilt für elektrische Ladungen die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial \rho_{RL}}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0 \quad (\text{Gl. 6-8})$$

mit  $\vec{j}$  Stromdichte

Da in der passiven Zone, für die die Berechnungen angestellt wurden, weder Ladung erzeugt noch vernichtet wird, ist der Erzeugungs- bzw. Vernichtungsterm Null. Es kann gezeigt werden, daß die örtliche Stromdichte auf die konduktive Ionenstromdichte zurückgeht. Partikelstromdichte, Elektronenstromdichte und Konvektionsströme sind vernachlässigbar.

$$j = \rho_{ION} \cdot b_{ION} \cdot E \quad (\text{Gl. 6-9})$$

mit  $b_{ION}$  Ionenbeweglichkeit

Aus Gleichung (8-8) in (8-9) ergibt sich:

$$\operatorname{div}(\rho_{ION} \cdot b_{ION} \cdot E) = 0 \quad (\text{Gl. 6-10})$$

woraus mit konstanter Ionenbeweglichkeit folgt:

$$\left[ E_{x1} \cdot \frac{\partial \rho_{ION}}{\partial x_1} + E_{x2} \cdot \frac{\partial \rho_{ION}}{\partial x_2} \right] + \left[ \rho_{ION} \cdot \frac{\partial E_{x1}}{\partial x_1} + \rho_{ION} \cdot \frac{\partial E_{x2}}{\partial x_2} \right] = 0 \quad (\text{Gl. 6-11})$$

Mit Gleichung (8-7) folgt aus Gleichung (8-11) schließlich die modifizierte Kontinuitätsgleichung:

$$\vec{E} \cdot \operatorname{grad} \rho_{ION} + \rho_{ION} \cdot \frac{\rho_{RL}}{\varepsilon} = 0 \quad (\text{Gl. 6-12})$$

Durch die Kopplung der Poissongleichung und der (modifizierten) Kontinuitätsgleichung besteht die Möglichkeit das Potential, die elektrische Feldstärke und die Raumladungsdichte der Ionen an jedem Punkt des Filters zu berechnen. Verwendet wurde dazu ein finites Differenzenverfahren mit einem randangepaßten Gitter. Eine detaillierte Beschreibung der Berechnungen findet sich in [Siggelkow 1995]. Der allgemeine Algorithmus für die Berechnung der Potentialverteilung, der Feldstärke und der Raumladungsdichte der Ionen ist in der folgenden schematischen Darstellung wiedergegeben.

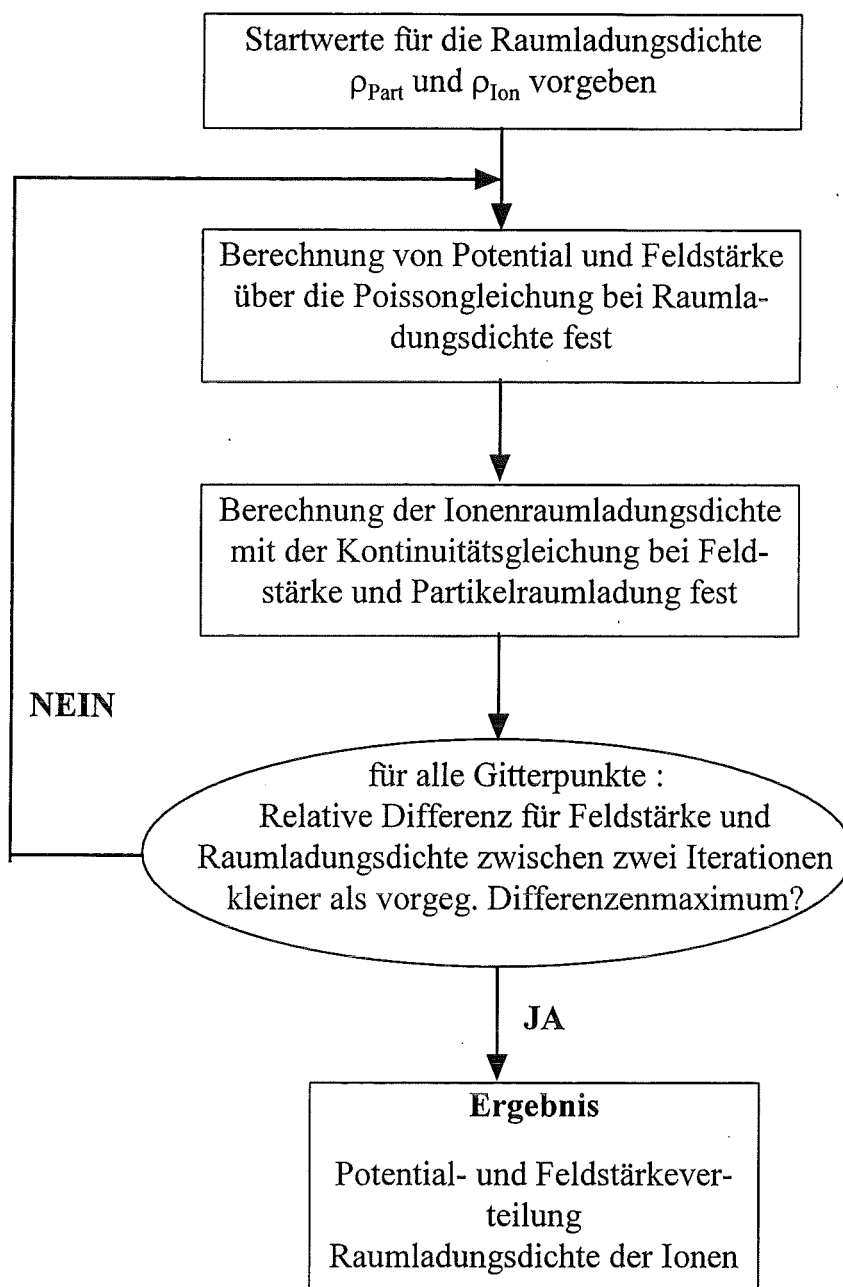


Abbildung 6-2: Schematische Darstellung des Algorithmus zur Berechnung des elektrischen Potentials, der Feldstärke und der Raumladungsdichte der Ionen in einem Plattenelektrofilter.

## 6.4 Anhang D: Diskussion verschiedener Anlagenkonzeptionen

Zur Verdeutlichung der in Kapitel 4.5.4 gezogenen Folgerungen für die Praxis der Staubabscheidung in MVA werden im folgenden eine Reihe von verschiedenen Rauchgasreinigungsvarianten betrachtet. Dabei soll jeweils der Einsatz von Elektrofiltern bzw. von Gewebefiltern kurz diskutiert werden. Sämtliche aufgeführten Anlagenkonfigurationen sind bereits in großtechnischen Anlagen in Europa und/oder Amerika realisiert.

Abbildung 6-3 zeigt schematisch zwei Beispiele für Abfallverbrennungsanlagen mit nasser Rauchgasreinigung, die mit offener Abwasserschiene gefahren werden. Aufgrund von Anhang 47 zur allgemeinen Verwaltungsvorschrift zu §7a Wasserhaushaltsgesetz [RAVwV 1992], in dem für Abfallverbrennungsanlagen für den Regelfall eine abwasserfreie Fahrweise vorgeschrieben wird, existieren in Deutschland nur noch wenige Anlagen diesen Typs.

Bei beiden Anlagen wird direkt am Kesselausgang der Filterstaub mit Hilfe eines Elektrofilters abgeschieden. Die Abscheidetemperaturen liegen dabei, je nach Reisezeit des Kessels, bei Anlage A zwischen 240-300°C und bei Anlage B zwischen 200-230°C. Im Anschluß an die zweistufigen Wäscher werden bei beiden Anlagen zur Zeit eine SCR-Stufe zur katalytischen NO<sub>x</sub>-Minderung und ein nachgeschaltetes „Polzeifilter“ nachgerüstet. Durch solche end-of-the-pipe Filter, gleichgültig ob sie als Flugstromabscheider (Anlage A) oder als Aktivkoksfestbett (Anlage B) ausgeführt sind, werden effektive Senken für Organika und Quecksilber realisiert. Die Senke für Staub und damit zusammenhängend für Schwermetalle, wird durch den Staubabscheider am Kesselausgang verwirklicht.

Bei einer solchen Konfiguration ist der Einsatz von Elektrofiltern am Kesselausgang einem Einsatz von Gewebefiltern vorzuziehen. Auf diese Weise nutzt man die bereits erwähnten betriebstechnischen Vorteile des Elektrofilters, sowie bei Anlage B, die geringere Temperaturabhängigkeit der PCDD und PCDF Bildung in Elektro- gegenüber Gewebefiltern aus. Die Kesselaustrittstemperatur in Anlage A verhindert einen Einsatz von Gewebefiltern sowieso, sollte aber auch bei Verwendung des Elektrofilters nach Möglichkeit abgesenkt werden. Diese Zusammenhänge sind erst durch die vorliegende Arbeit bekannt.

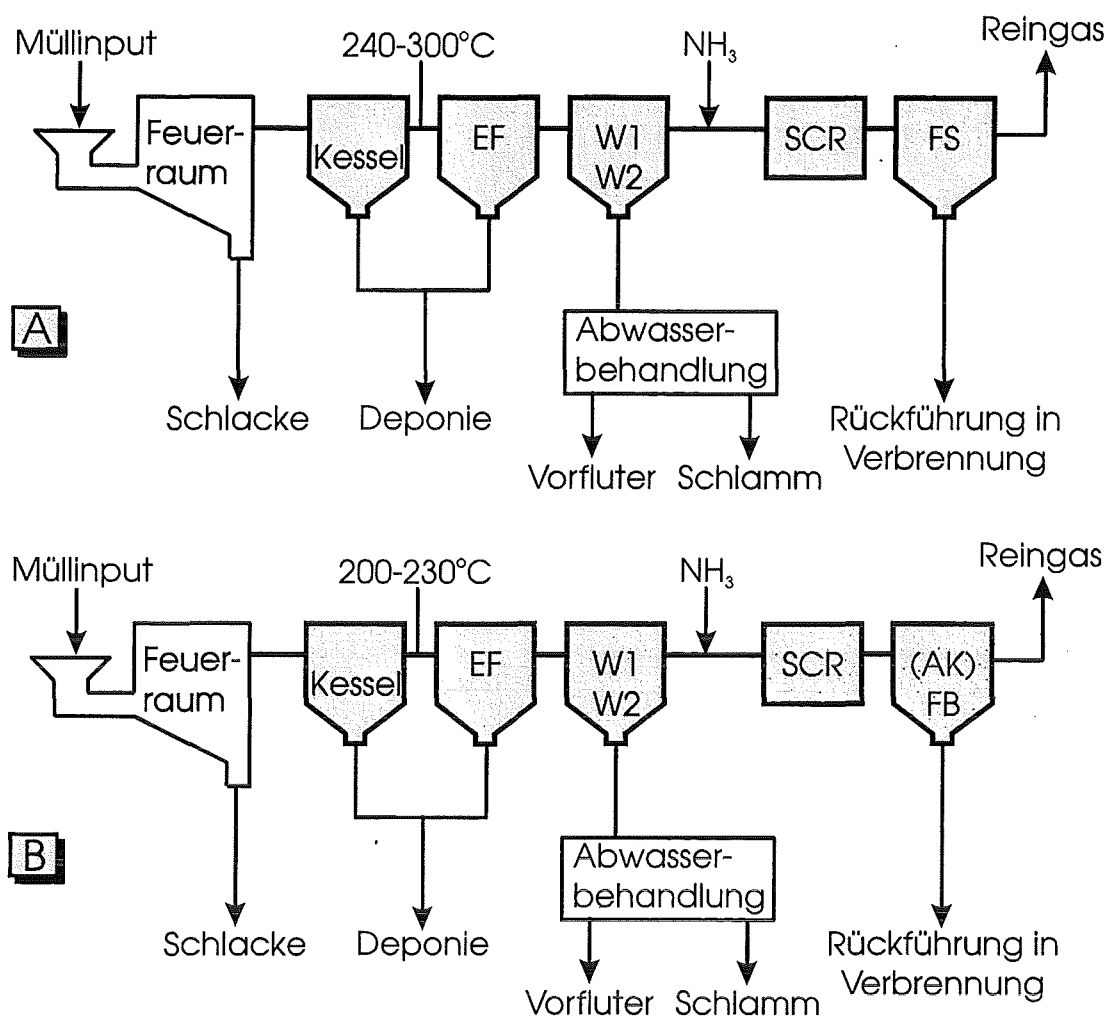


Abbildung 6-3: Beispiele für Anlagen mit nasser Rauchgasreinigung, offener Abwasserschleife und nachgeschaltetem Polzeifilter.

In Abbildung 6-4 sind zwei Anlagen mit nassen Rauchgasreinigungssystemen und abwasserfreier Betriebsweise dargestellt. Diese Rauchgasreinigungskonzeption ist in Deutschland mit Abstand am weitesten verbreitet.

In Anlage C werden die Rauchgase zunächst bei Temperaturen zwischen 210-240°C in einem Elektrofilter entstaubt, anschließend erfolgt die Eindampfung der Wäscherabwasser in einem Sprühtrockner. Die Salze werden in einem zweiten Elektrofilter abgeschieden. Nach den Waschstufen erfolgt die  $\text{NO}_x$ -Minderung in einem Katalysator, der mit zusätzlichen Lagen zur Zerstörung von Chloraromaten ausgelegt ist. Am Ende der Verfahrenskette findet sich schließlich ein Flugstromadsorber.

Das erste Elektrofilter ist angesichts der gemeinsamen Entsorgung aller Rauchgasreinigungsrückstände überflüssig. Die Auslegung des SCR-Katalysators als Oxidationskatalysator ist aufgrund des nachgeschalteten Flugstromadsorbers unnötig und resultiert in einer weiteren Verteuerung der Rauchgasreinigung. Wie bei den Anlagen A und B ist jedoch die Verwendung eines Elektrofilters statt eines Gewebefilters nach dem Sprühtrockner in der vorliegenden Schaltung positiv zu werten. Wie die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, ist sie betriebssicher, billiger und absolut ausreichend.

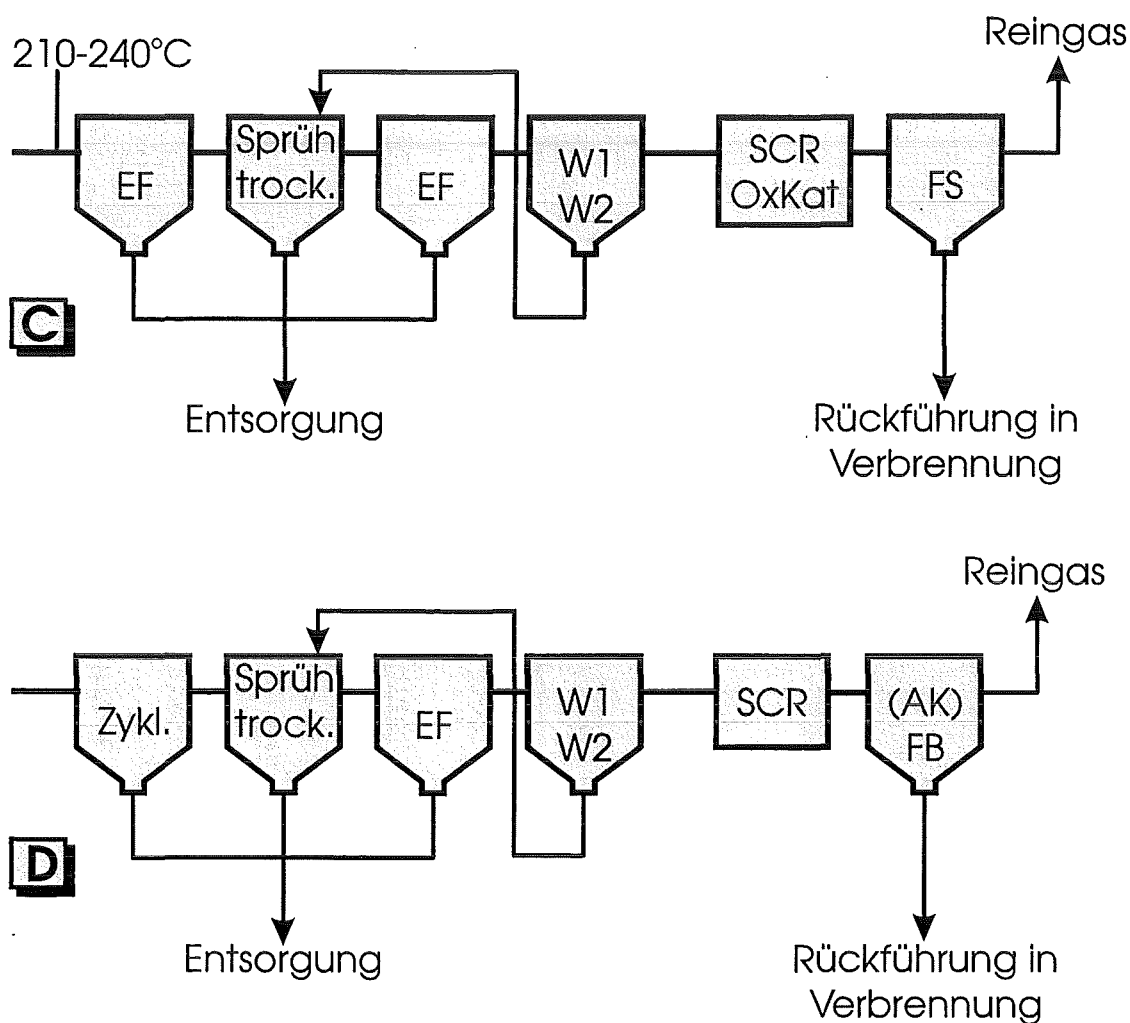


Abbildung 6-4: Beispiele für Anlagen mit nasser Rauchgasreinigung, abwasserfreier Fahrweise und nachgeschaltetem Polzeifilter.

Anlage D ist mit Anlage C weitgehend identisch. Als Vorabscheider kommt hier lediglich ein Zyklon statt eines Elektrofilters zum Einsatz, die katalytische Entstickung ist nicht als Oxidationskatalysator ausgeführt und anstelle eines Flugstromadsorbers findet sich hier ein Aktivkohlefestbett. Auch hier führt der Vorabscheider Zyklon besonders über den Druckverlust zu einer Erhöhung der Betriebskosten und einer Er-

höhung des Eigenbedarfs an Energie. Für einen störungslosen Betrieb des Sprühtrockners ist eine Vorabscheidung, wie sich an anderen Anlagen gezeigt hat, nicht unbedingt erforderlich. Das eingesetzte Elektrofilter ist wiederum bei der vorliegenden Schaltung aus den bereits erwähnten Gründen dem Einsatz eines Gewebefilters vorzuziehen.

Abbildung 6-5 zeigt eine Anlage mit quasitrockener Rauchgasreinigung und nachgeschaltetem Gewebefilter. Solche Anlagen sind besonders in den USA im Vergleich zu Deutschland recht stark verbreitet. Sie zeichnen sich durch eine relativ einfache Betriebsweise und niedrige Investitionskosten aus. Der Nachteil, daß dafür eine stark überstöchiometrische Zugabe von Additiven erforderlich ist, spielt bei niedrigen Entsorgungskosten für Rückstände keine Rolle mehr.

Bei einer solchen Anlagen- und Rückstandsbehandlungskonzeption ist der Einsatz des Elektrofilters am Kesselausgang überflüssig. Man erreicht zwar über die Entlastung des Gewebefilters längere Filtrationsperioden und etwas niedrigere Gesamtemissionen; der Aufwand steht jedoch in keinem Verhältnis zur erzielten Verbesserung.

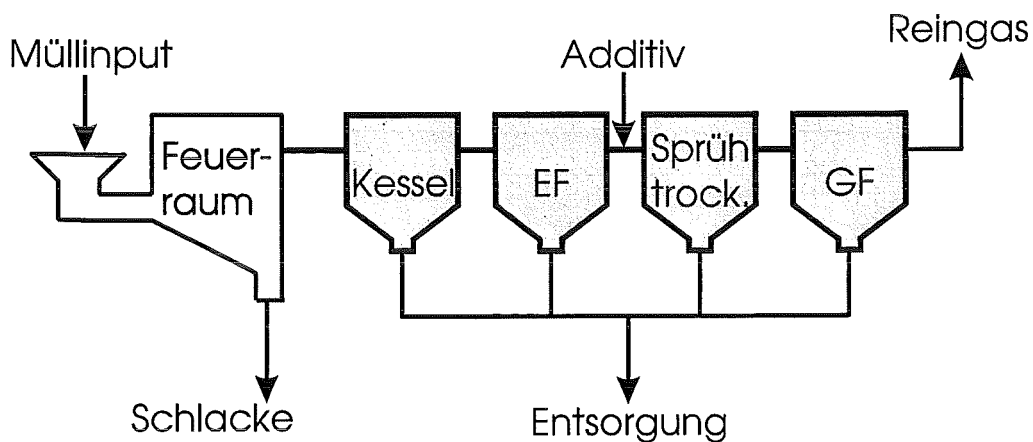


Abbildung 6-5: Beispiel für eine Anlage mit quasitrockener Rauchgasreinigung und Additivzugabe.

Aufgrund der deutlich günstigeren Abscheideleistungen ist nach dem Sprühtrockner der Einsatz von Gewebefiltern dem Einsatz von Elektrofiltern unbedingt vorzuziehen. Tabelle 6-3 und Tabelle 6-4 verdeutlichen diesen Sachverhalt. Aufgeführt sind die Ergebnisse einer umfangreichen Literaturstudie [siehe u.a. Brna 1988, Nielsen 1989, Brna 1990, Brown 1991, Tseng 1991, White 1991] zu Rohgas- und Reingaskonzentrationen an PCDD und PCDF sowie der entsprechenden Abscheidegrade für verschiedene Abfallverbrennungsanlagen mit quasitrockener Rauchgasreinigung und nachgeschaltetem Gewebefilter bzw. Elektrofilter. Direkte Vergleiche zwischen den an

verschiedenen Anlagen von unterschiedlichen Arbeitsgruppen gemessenen Werten sind aus den bereits mehrmals diskutierten Gründen nur begrenzt möglich, sehr wohl lassen sich aber Tendenzen erkennen.

*Tabelle 6-3: Abscheideleistung quasitrockener Rauchgasreinigungssysteme mit Gewebefilter, Meßwerte aus neun verschiedenen MVA [siehe u.a. Brna 1988, Nielsen 1989, Brna 1990, Brown 1991, Tseng 1991, White 1991].*

<b>qtr RGR + GF</b>	<b>Temp. [°C]</b>	<b>Rohgas PCDD+DF [ng/Nm<sup>3</sup>]</b>	<b>Reingas PCDD+DF [ng/Nm<sup>3</sup>]</b>	<b>Removal [%]</b>
Anzahl Werte		16	21	16
Minimum	127	22	< 0.01	87.65
Maximum	152	2170	16.79	100.00
Median		280	2.10	99.53

*Tabelle 6-4: Abscheideleistung quasitrockener Rauchgasreinigungssysteme mit Elektrofilter, Meßwerte aus vier verschiedenen MVA [siehe u.a. Brna 1988, Nielsen 1989, Brna 1990, Brown 1991, Tseng 1991, White 1991].*

<b>qtr RGR + EF</b>	<b>Temp. [°C]</b>	<b>Rohgas PCDD+DF [ng/Nm<sup>3</sup>]</b>	<b>Reingas PCDD+DF [ng/Nm<sup>3</sup>]</b>	<b>Removal [%]</b>
Anzahl Werte		10	15	10
Minimum	120	130	2.22	65.18
Maximum	160	467	238.41	98.90
Median		278	45.38	75.09

In Abbildung 6-6 sind schließlich zwei Anlagen mit nasser Rauchgasreinigung dargestellt, die direkt im Anschluß an den Kessel eine Entstaubung mit einem Gewebefilter durchführen. Solche Schaltungen sind erst in den letzten Jahren realisiert worden, da sie einige Schwierigkeiten mit sich bringen (vergleiche Kapitel 2.2).

In Anlage E erfolgt die Entstickung durch selektive, nichtkatalytische Reduktion (SNCR) im Feuerraum. Nach dem Austritt aus dem Kessel wird das Gas in einem Einspritzkühler abgekühlt, um die Betriebstemperatur im Gewebefilter konstant niedrig zu halten. Ein solcher Kühler ist vor Gewebefiltern zwingend erforderlich, da Tem-

peraturüberschreitungen sowohl zu gravierenden Betriebsstörungen (Zerstörung der Filtermedien) als auch zu einem starken Anstieg der PCDD/PCDF Bildung führen können. Vor dem bei 170°C betriebenen Gewebefilter wird ein Adsorbens zudosiert, so daß das Filter auch als Flugstromadsorber arbeitet und hier Organika und Quecksilber abgeschieden werden. Infolgedessen konnte auf ein Polzeifilter nach den beiden abschließenden Wäschern verzichtet werden. Dazu war der Einsatz eines Gewebefilters zwingend erforderlich. Eine Besonderheit stellt die Behandlung der Wäscherabwässer dar; es wird sowohl Salzsäure aus dem Wäscher 1 als auch Gips aus dem Wäscher 2 gewonnen. Dieser Sachverhalt soll bei der Diskussion der Anlage jedoch außer acht gelassen werden.

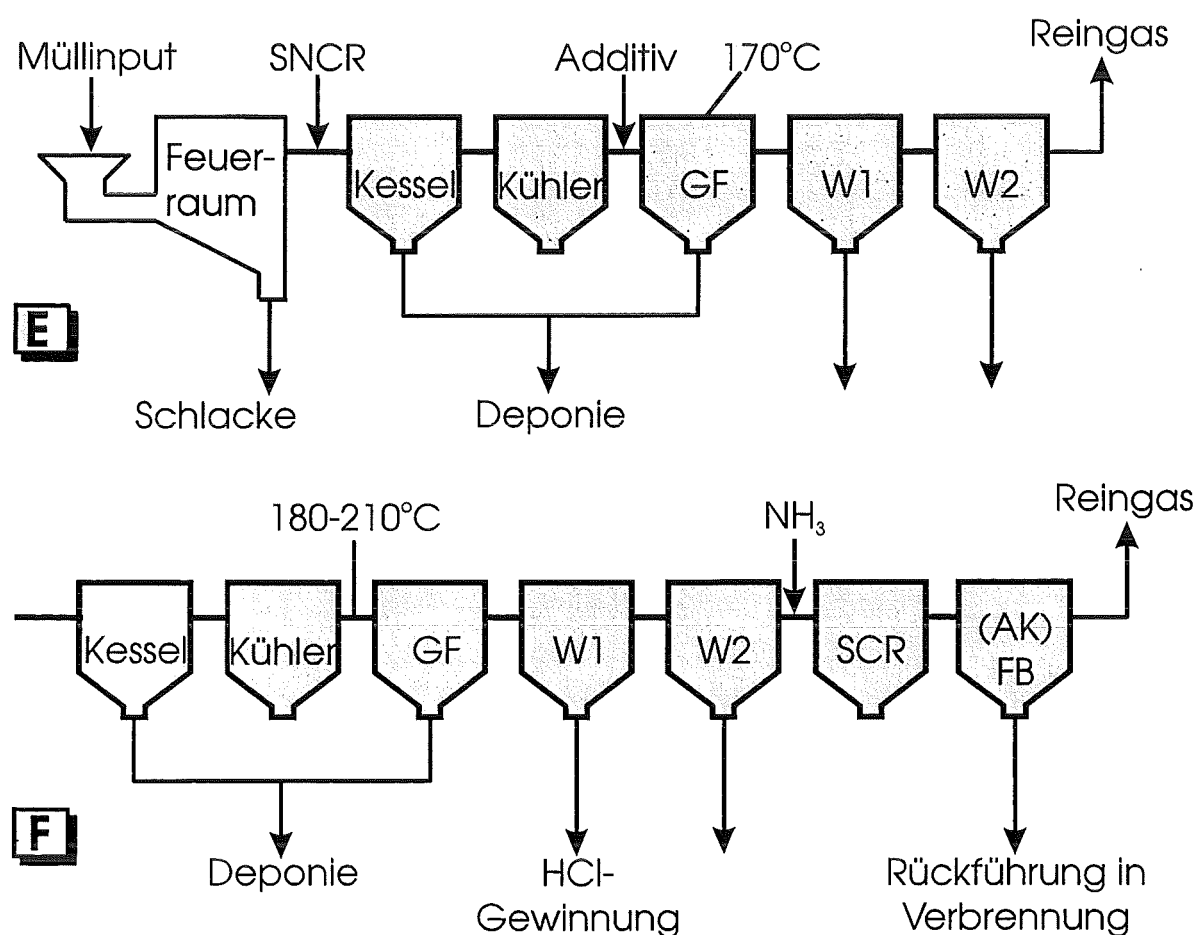


Abbildung 6-6: Beispiele für Anlagen mit vorgeschaltetem Gewebefilter mit/ohne Polzeifilter am Ende der Rauchgasreinigung.

Prinzipiell handelt es sich bei Anlage E um eine relativ einfache, trotzdem aber hocheffiziente Rauchgasreinigungskonzeption. Zwei Sachverhalte sind zu beachten.

Arbeiten am Forschungszentrum Karlsruhe haben gezeigt, daß Wäscherabwässer aus Polypropylen ein signifikantes, temperaturabhängiges Adsorptionspotential für



PCDD und PCDF besitzen. Dies gilt auch für eine Reihe anderer Kunststoffe [Vogg 1994b]. Das kann dazu führen, daß sich selbst minimale PCDD und PCDF Konzentrationen nach dem Gewebefilter langsam im Wäscher akkumulieren, so daß nach einer gewissen Anlaufphase temporär Emissionsspitzen auftreten können. Zwar ist dieser Sachverhalt ohne Bedeutung für die durchschnittliche Emission über längere Zeiträume, kann aber zu rechtlichen Problemen führen. Dieses Problem ist der Planung der Anlage bereits zu berücksichtigen.

Desweiteren sind die erreichbaren Reingaswerte an PCDD und PCDF aber auch Quecksilber temperaturabhängig. Daran ändert auch die Zugabe von Additiven nichts, sie senkt nur die Konzentrationsniveaus ab. Anzustreben ist also eine nicht nur wegen ablaufender Bildungsreaktionen sondern auch wegen der Abscheidung eine Betriebstemperatur deutlich unter 200°C, wie das in der vorliegenden Anlage E tatsächlich der Fall ist.

Anlage F in Abbildung 6-6 zeigt besonders im direkten Vergleich zu Anlage E wieder ein Beispiel für die Hintereinanderschaltung von verschiedenen verfahrenstechnischen Apparaten, die letztlich zu keiner Verbesserung des Verfahrensergebnisses (Emissionen, Reststoffe) führt. Im Gegensatz zu Anlage E wird eine katalytische Entstickung realisiert, was den Einbau eines Katalysators nach den Wäschern erfordert. Darüberhinaus wird der Gewebefilter nach dem Kessel nicht als Flugstromadsorber benutzt (keine Additivzudosierung vor dem Gewebefilter), sondern am Ende der Verfahrenskette ein Aktivkohlefestbett durchfahren. Bei dem Einsatz eines Polzeifilters am Ende der Verfahrenskette ist ein Elektrofilter am Kesselausgang einem Gewebefilter vorzuziehen. Für ein Elektrofilter würde auch sprechen, daß man trotz Einspritzkühler am Ende der Kesselreisezeit Temperaturen am Filtereintritt von über 200°C erwartet. Die geringere Temperaturabhängigkeit von Elektrofiltern bei der Neubildung von Chloraromaten gegenüber Gewebefiltern könnte hier ausgenutzt werden. Letztlich wird durch die aufwendige Rauchgasreinigung in Anlage F keinerlei signifikante Minderung von Emissionen gegenüber deutlich einfacheren Konzepten erreicht. Die beiden Anlagen in Abbildung 6-6 verdeutlichen noch einmal, daß der Einsatz eines bestimmten Entstaubungsaggregates vor dem Hintergrund verschiedener Rauchgasreinigungskonzeptionen sehr unterschiedlich beurteilt werden muß.

Die entscheidende technische Herausforderung wird es sein, MVA zu realisieren, bei denen die Entstehung von Schadstoffen soweit möglich über geeignete Primärmaßnahmen verhindert wird, und die verbleibenden Schadstoffe mit möglichst einfachen, kostengünstigen Systemen abgeschieden werden. Der Gesichtspunkt der Ökonomie der Anlagen wurde in der Vergangenheit viel zu wenig berücksichtigt. Die intensive For-

schung auf dem Gebiet der thermischen Abfallbehandlung in den vergangenen Jahren hat dazu geführt, daß es möglich ist, vergleichsweise „billige“ und trotzdem hocheffiziente Anlagen auszuführen. Zwei Konzeptionen hat Vehlow vorgestellt und ausführlich diskutiert [Vehlow 1995]. Eine schematische Darstellung der Konzeptionen zeigt die folgende Abbildung.

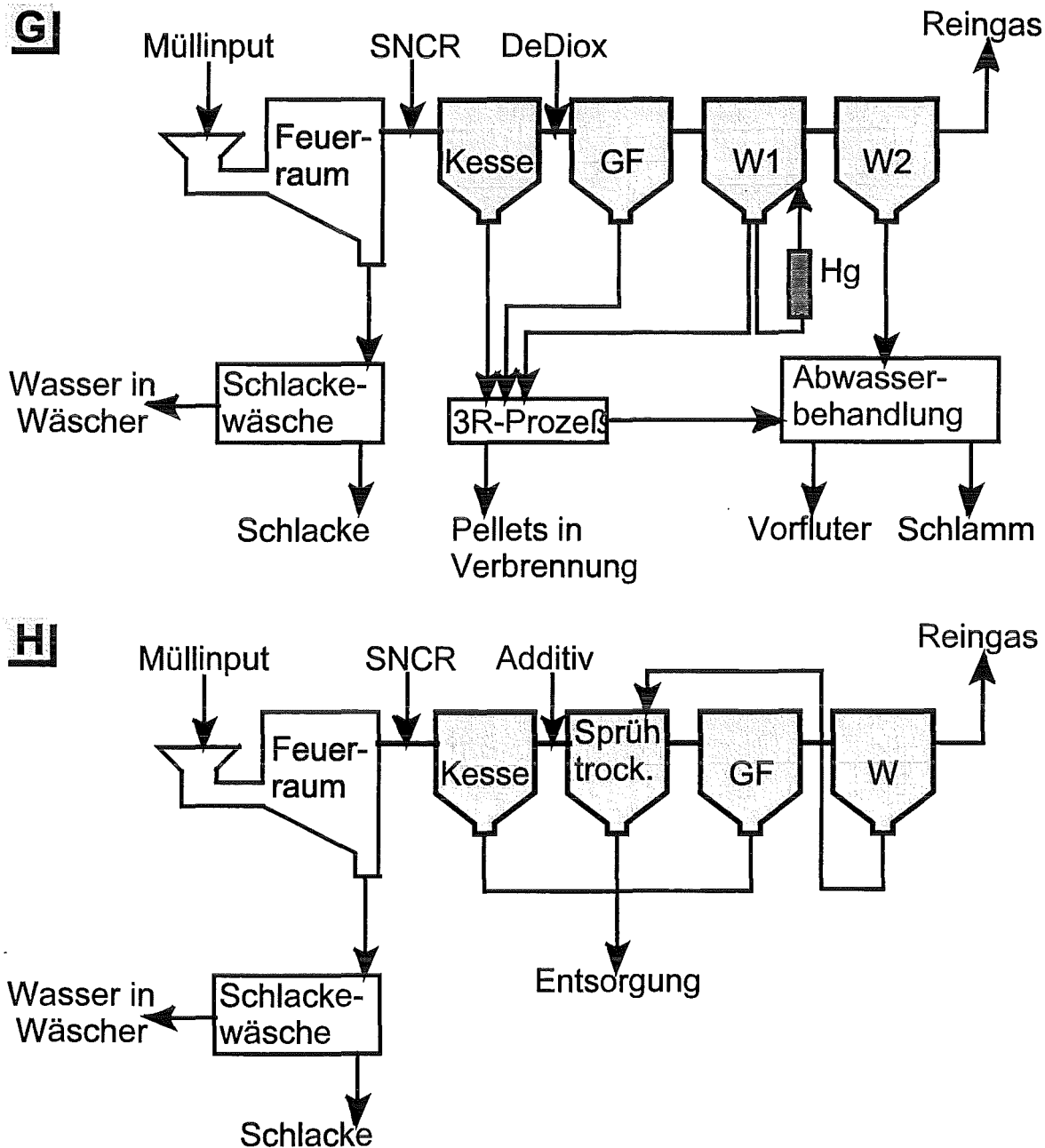


Abbildung 6-7: Anlagenkonzeptionen nach Vehlow [Vehlow 1995].

Die beiden Schaltungen berücksichtigen sämtliche Ergebnisse aus der vorliegenden Arbeit, die bereits an den Anlagenschaltungen A-F ausführlich diskutiert worden sind. Eine Besonderheit besitzt Anlage G, in der mit Hilfe des 3R-Verfahrens die zu depo-

nierenden Reststoffe minimiert werden. Dazu ist es allerdings erforderlich, das Quecksilber aus dem Rauchgaswaschwasser des Wäschers W1 mit Hilfe von Ionenaustauschern oder Extraktionsverfahren abzutrennen.

## 7 Literaturverzeichnis

- [AbfB 1992] Umweltministerium Baden-Württemberg (Hrsg.):  
Abfallbilanz 1991. Stuttgart, 1993
- [AbfG 1986] Abfallgesetz (AbfG) vom 27. August 1986 (BGBl. I. S.1410ff) zuletzt  
geändert durch Artikel 2 des Gesetzes vom 26. Juni 1992 (BGBl. I S.1161)
- [Ahlborg 1994] Ahlborg et al.:  
Toxic Equivalency Factors for Dioxin-Like PCBs. *Chemosphere*, 28 (1994), 6,  
1049-1067
- [Anonymous 1994] Anonymous:  
Neue Wege der Abfallpolitik des Landes Berlin. *Abfallwirtschaftsjournal*, 6  
(1994), 12, 819-820
- [Anonymous 1995] Anonymous:  
Nachholbedarf im Batterierecycling. *UTA*, 6 (1995), 2, 116
- [Atkinson 1991] Atkinson, R.:  
Atmospheric Lifetimes of Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans. *The Science of  
the Total Environment*, 104 (1991), 17-33
- [Ballschmiter 1987] Ballschmiter, K.; Swerev, M.:  
Reaction pathways for the formation of polychlorodibenzodioxins (PCDD) and  
-furans (PCDF) in combustion processes. *Fresenius Z.Anal.Chem.*, 328 (1987),  
125-127
- [Baumbach 1990] Baumbach, G.:  
Luftreinhaltung. Springer Verlag, Berlin, 1990
- [Behnke 1995] Behnke, S.M.:  
Geringere Stoffströme in der Müllverbrennung. *Umwelt*, 25 (1995), 5/6, 206-208
- [Bilitewski 1993] Bilitewski, B.; Härdtle, G.; Marek, K.:  
Abfallwirtschaft. 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin, 1993
- [Bilitewski 1994] Bilitewski, B.; Niestroj, J.:  
Zukünftige Heizwerte und Schadstoffgehalte von Restmüll. *Abfallwirtschafts-  
journal*, 6 (1994), 9, 586-588

- [BImSchG] Bundes-Immissionsschutzgesetz - BImSchG:  
Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge vom 14.5.1990 (BGBl. I, S.880) zuletzt geändert am 22.4.1993 (BGBl. I, S.446)
- [17.BImSchV] Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe - 17.BImSchV) vom 23.11.1990 (BGBl. I, S.2545)
- [Birmingham 1990] Birmingham, B.:  
Application of the International Toxicity Equivalency Factor Scheme to PCDD/PCDF Mixtures Lacking Isomer Specific Information. Chemosphere, 20 (1990), 7-9, 815-820
- [Birnbaum 1995a] Birnbaum, L.; Nagel, K.; Vogg, H.:  
Statistische Verfahren zur Auswertung von Kongenerenverteilungen halogener, organischer Verbindungen. Wissenschaftliche Berichte FZKA 5584, Karlsruhe, 1995
- [Birnbaum 1995b] Birnbaum, L.; Hunsinger, H.:  
Experimentelle Untersuchungen zum Verhalten von Polychlorierten Dibenzo-p-Dioxinen und -Furanen in Elektrofiltern und Gewebefiltern. Wissenschaftliche Berichte, FZKA 5689, Karlsruhe, 1995
- [Birnbaum 1995c] Birnbaum, L.; Richers, U.; Köppel, W.:  
Untersuchung der physikalisch / chemischen Eigenschaften von Filterstäuben aus Müllverbrennungsanlagen (MVA). Wissenschaftliche Berichte, FZKA 5693, Karlsruhe, 1995
- [Bisanti 1980] Bisanti, L. et al.:  
Experiences from the accident of Seveso. Acta Morphol. Acad. Sci. Hung., 28 (1980), 139-157
- [Böhm 1982] Böhm, J.:  
Electrostatic Precipitators. Chemical Engineering Monographs 14, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1982
- [Borchers 1989] Borchers, H.W.; Thomé-Kozmiensky, K.J.:  
Flugstaubabscheidung vor dem Kessel einer MVA - Erste Ergebnisse. Abfallwirtschaftsjournal, 1 (1989), 28-31

- [Born 1993] Born, J.G.P.; Mulder, P.; Louw, R.:  
Fly Ash Mediated Reactions of Phenol and Monochlorophenols: Oxychlorination,  
Deep Oxidation and Condensation. *Environ. Sci. Technol.*, 27 (1993), 1849-1863
- [Bröker 1994] Bröker, G.; Bruckmann, P.; Gliwa, H.:  
Emissionen von chlorierten Dioxinen und Furanen. *Staub - Reinhaltung der Luft*,  
52 (1994), 87-90
- [Brna 1988] Brna, T.G.; Masser, C.C.:  
Performance and Emissions Control Systems on Municipal Waste Combustors.  
EPA Report 600/D-88/267, Dezember 1988
- [Brna 1990] Brna, T.G.; Kilgroe, J.D.:  
Particulate Emissions Control and its Impacts on the Control of other Air  
Pollutant Emissions from Municipal Waste Combustors. Proceedings of the 8th  
Particulate Control Symposium, EPRI GS-7050, Volume 2, November 1990
- [Brown 1991] Brown, B.:  
Control of Mercury and Dioxin Emissions from United States and European  
Municipal Solid Waste Incinerators by Spray Dryer Absorbtion Systems.  
Proceedings of the International conference on municipal solid waste  
combustion, Tampa (Florida/USA) 15-19.4.1991
- [Brunner 1986] Brunner, P.H.; Zobrist, J.:  
The Flux of Metals Trough Municipal Solid Waste Incinerators. *Waste  
Management & Research*, 4 (1986), 105
- [Buchholz 1993] Buchholz, B.A.; Landsberger, S.:  
Trace metal analysis of size-fractioned municipal solid waste incinerator fly ash  
and ist leachates. *Journal of Environmental Sciene and Health*, A28/2 (1993),  
423-441
- [Cernuschi 1990] Cernuschi, S.; Giugliano, M.; de Paoli, I.:  
Leaching of residues from MSW Incineration. *Waste Management & Research*, 8  
(1990), 419-427
- [Choudhry 1986] Choudhry, G.C.; Barrie Webster, G.R.:  
Photochemical quantum yields and sunlight half-lives of PCDD's in aquatic  
systems. *Chemosphere*, 15 (1986), 9-12, 1935-1940

- [Clapp 1988] Clapp, T.L.; Magee II, J.F.; Ahlert, R.C.; Kosson, D.S.:  
Municipal solid waste composition and behavior of metals in incinerator ashes.  
Environmental Progress, 8 (1988), 3, 200-206
- [Cooperman 1981] Cooperman, G.:  
A New Current-Voltage Relation for Duct Precipitators Valid for Low and High  
Current Densities. IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. IA-17, 2,  
März/April 1981
- [Damle 1990] Damle, A.S.; Ensor, D.S.:  
Condensable Emissions from Municipal Waste Incinerators. Proceedings of the  
8th Particulate Control Symposium, Nov. 1990, EPRI GS 7050 Vol. 2
- [Dickson 1987] Dickson, L.C.; Karasek, F.W.:  
Mechanism of Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins produced on  
Municipal Incinerator Flyash from Reactions of Chlorinated Phenols. Journal of  
Chromatography, 389 (1987), 127-137
- [Dickson 1992] Dickson, L.C.; Lenoir, D.; Hutzinger, O.:  
Quantitative Comparison of the de Novo and Precursor Formation of Polychlori-  
nated Dibenzo-p-dioxins under Simulated Municipal Solid Waste Incinerator  
Postcombustion Conditions. Environ. Sci. Technol., 26 (1992), 1822-1828
- [DIN 66131] DIN 66131:  
Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption  
nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) - Grundlagen. Deutsches Institut für  
Normung (Hrsg.), Berlin, Köln, Beuth-Verlag, Oktober 1973
- [DIN 66132] DIN 66132:  
Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Stickstoff-  
adsorption - Einpunkt-Differenzenverfahren nach Haul und Dümbgen. Deutsches  
Institut für Normung (Hrsg.), Berlin, Köln, Beuth-Verlag, Juli 1975
- [Dransfeld 1991] Dransfeld, P.:  
Mechanismen der Dioxinbildung- und Zerstörung. VDI-Seminar Dioxin und  
NO<sub>x</sub>-Minderungstechniken, Düsseldorf, 3.-4.Juni 1991
- [Eiceman 1983] Eiceman, G.A.; Vandiver, V.J.:  
Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on fly ash from a municipal

incinerator and a coal fired power plant. *Atmospheric Environment*, 17 (1983), 3, 461-465

[Eichberger 1994] Eichberger, M.; Stieglitz, L.:

The influence of different types of activated carbons on the formation of polychlorinated compounds in de-novo-synthesis. *Organohalogen Compounds*, 20 (1994), 385-390

[Eichberger 1995] Eichberger, M.:

Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffstruktur und der Bildung organischer Spurenstoffe auf Flugaschen. FZKA-Bericht 5639, Karlsruhe, 1995

[Eighmy 1995] Eighmy, T.T.; Eusden, J.D.; Krzanowski, J.E.; Domingo, D.S.;

Stämpfli, D.; Martin, J.R.; Ericson, P.M.:

Comprehensive approach toward understanding element speciation and leaching behavior in municipal solid waste incineration electrostatic precipitator ash.

*Environ. Sci. Technol.*, 29 (1995), 3, 629-646

[EPA 1990] EPA Method 1613:

United States Environmental Protection Agency, Office of Water Regulations and Standards, Industrial Technology Division, 1990

[EPA 1994] Anonymous:

EPA's Dioxin Reassessment. *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1994), 1, 26A-28A

[Fengler 1996] Fengler, A.:

Reaktivität und Produktbildung chlorierter aromatischer Verbindungen in simulierten Müllverbrennungsabgasen unter Elektronenbestrahlung. Dissertation, Universität Stuttgart, 1996

[Fingerhut 1991] Fingerhut, M.A. et al.:

Cancer Mortality in Workers Exposed to 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *The New England Journal of Medicine*, 24. Jan.1991, 212-218

[Fleischer 1994] Fleischer, G.; Faulstich, M.; Schweden, C.; Söhdnel, B.:

Restmüllprognose für das Restmüllheizkraftwerk Böblingen. *Abfallwirtschaftsjournal*, 6 (1994), 10, 667-673

[Freeman 1985] Freeman, R.A.; Schroy, J.M.:

Environmental Mobility of TCDD. *Chemosphere*, 14 (1985), 6/7, 873-876



- [Funcke 1993] Funcke, W.; Hovemann, A.; Luthardt, P.; Manske, E.:  
Influence of the Electrostatic Precipitator and the Flue Gas Temperature on  
Concentrations of Organic Compounds. *Chemosphere*, 27 (1993), 4, 547-553
- [Goldfarb 1989] Goldfarb, T.:  
Evidence for post-furnace formation of PCDDs and PCDFs - Implications for  
control. *Chemosphere*, 18 (1989), 1-6, 1051-1055
- [Griepink 1987] Griepink, B.; Muntau, H.:  
The certification of Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Zn, Sb, Se, Ti and Cr in a city waste  
incineration. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 326 (1987), 414-418
- [Gruber 1984] Gruber, H.:  
Elutionsverhalten von Blei- und Cadmiumverbindungen in Feststoffrückständen  
aus Rauchgasreinigungen. *GIT Fachz. Lab.*, 28 (1984), 603-605
- [Hagenmaier 1987a] Hagenmaier, H.; Brunner, H.; Haag, R.; Kraft, M.:  
Die Bedeutung katalytischer Effekte bei der Bildung und Zerstörung von  
polychlorierten Dibenzodioxinen und polychlorierten Dibenzofuranen. in: VDI  
(Hrsg.), *Dioxin*, VDI-Berichte 634, 557-584, Kolloquium in Mannheim, 5.-7.Mai  
1987, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1987
- [Hagenmaier 1987b] Hagenmaier, H.; Kraft, M.; Brunner, H.; Haag, R.:  
Catalytic Effects of Fly Ash from Waste Incineration Facilities on the Formation  
and Decomposition of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Polychlorinated  
Dibenzofurans. *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987), 1080-1084
- [Hagenmaier 1987c] Hagenmaier, H.; Brunner, H.; Haag, R.; Kraft, M.:  
Copper-Catalyzed Dechlorination/Hydrogenation of Polychlorinated Dibenzo-p-  
dioxins, Polychlorinated Dibenzofurans, and Other Chlorinated Aromatic  
Compounds. *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987), 1085-1088
- [Hanai 1986] Hanai, Y.; Katou, T.; Ide, H.:  
Chlorination Process in the Refuse Incinerators Equipments. *Bulletin of the  
Institute of Environmental Science and Technology*, 13 (1986), 1, 37-49
- [Hanai 1988] Hanai, Y.; Kanda, H.; Takasuka, G.; Kantou, T.:  
Control of Chlorinated Compounds from MSW Incineration Plant. *Bulletin of the  
Institute of Environmental Science and Technology*, 15 (1988), 1, 17-27

- 
- [Harders 1974] Harders, M.:  
Faseratlas zur mikroskopischen Untersuchung von Zellstoffen und Papieren.  
Günther Staib Verlag, Biberach/Riß, 1974
- [Hartlen 1986] Hartlen, J.; Elander, P.:  
Residues from Waste Incineration - Chemical and Physical Properties. Swedish  
Geotechnical Institute, Linköping, SGI VARIA 172, 1986
- [Hinton 1991] Hinton, W.S.; Lane, A.M.:  
Characteristics of Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash Promoting the  
Formation of Polychlorinated Dioxins. *Chemosphere*, 22 (1991), 5-6, 473-483
- [Hiraoka 1989] Hiraoka, M.; Takeda, N.; Tsumura, K.; Fujiwara, T.; Okajima, S.:  
Control of Dioxins from Municipal Solid Waste Incinerator. *Chemosphere*, 19  
(1989), 1-6, 323-330
- [Hiraoka 1991] Hiraoka, M.; Fujii, T.; Kashiwabara, K.; Ieyama, K.; Kondo, M.:  
The Removal Efficiency of Dioxin in Flue Gas of MSW Incinerator - Compari-  
son of a Fabric Filter with an Electrostatic Precipitator. *Chemosphere*, 23 (1991),  
8-10, 1439-1444
- [Hiraoka 1994] Hiraoka, M.; Okajima, S.:  
Source Control Technologies in MSW Incineration Plants. *Organohalogen  
Compounds*, 19 (1994), 275-291
- [Hoffmann 1990] Hoffmann, R.V.; Eiceman, G.A.; Long, Y.T.; Collins, M.C.; Lu,  
M.:  
Mechanism of chlorination of aromatic compounds adsorbed on the surface of fly  
ash from municipal incinerators. *Environ. Sci. Technol.*, 24 (1990), 11, 1635-  
1641
- [Huang 1994] Huang, H.; Buekens, A.:  
Engineering Interpretation of Some Kinetic Data of PCDD/F Formation.  
*Organohalogen Compounds*, 20 (1994), 425-429
- [Hunsinger 1994] Hunsinger, H.; Kreis, S.; Vogg, H.:  
Erfahrungen mit der Beprobung von Chloraromaten im Rohgas von Abfall-  
verbrennungsanlagen. *Staub - Reinhaltung der Luft*, 54 (1994), 369-377
- [IAWG 1994] Chandler, A.J.; Eighmy, T.T.; Hartlén, J.; Hjelm, O.; Kosson, D.S.;  
Sawell, S.E.; van der Sloot, H.; Vehlow, J.:
-

An international perspective on characterisation and management of residues from municipal solid waste incineration. International Ash Working Group, Preliminary report 1994

[Idzorek 1991] Idzorek, J.F.:

Municipal Solid Waste Incineration: Emission Testing Experiences in Minnesota. Proceedings of the International conference on municipal solid waste combustion, Tampa (Florida/USA) 15-19.4.1991

[Itaya 1989] Itaya, M.; Yamahata, Y.; Hasebe, Y.; Harada, H.; Mikawa, K.:

Removal of Hydrogen Chloride Gas from MSW Fluidized Bed Incinerator using Bag Filter. Proceedings of the International conference on municipal solid waste combustion, Hollywood (Florida/USA) 11.-14.4.1989

[Jager 1994] Jager, J.; Wilken, M.; Zeschmar-Lahl, B.:

Dioxin- und Furan-Emissionen in Berlin - eine Hochrechnung. Staub - Reinhaltung der Luft, 52 (1994), 99-106

[Jay 1991] Jay, K.; Stieglitz, L.:

On the Mechanism of Formation of Polychlorinated Aromatic Compounds with Copper(II) Chloride. Chemosphere, 22 (1991), 11, 987-995

[Johnke 1991] Johnke, B.; Stelzner, E.:

Auswertung des bundesweiten Dioxinmeßprogramms an Hausmüllverbrennungsanlagen. Müll und Abfall, 23 (1991), 11, 753-760

[Johnson 1994] Johnson, J.:

Incinerators Targeted by EPA. Environ. Sci. Technol., 29 (1994), 1, 33A-35A

[Kast 1988] Kast, W.:

Adsorption aus der Gasphase. VCH, Weinheim, 1988

[Kercher 1970] Kercher, H.:

Elektrischer Wind, Rücksprühen und Staubwiderstand als Einflußgrößen im Elektrofilter. VDI-Fortschrittsberichte, Reihe 6, Nr. 27, 1970

[Kilgroe 1991] Kilgroe, J.D.; Lanier, W.S.; von Alten, T.R.:

Montgomery County South Incinerator Test Project: Formation, Emission and Control of Organic Pollutants. Proceedings of the International conference on municipal solid waste combustion, Tampa (Florida/USA) 15-19.4.1991

- [Kirby 1994] Kirby, C.S.; Rimstidt, J.D.:  
Interaction of municipal solid waste ash with water. *Environ. Sci. Technol.*, 27  
(1993), 4, 652-660
- [Kreisz 1994] Kreisz, S.; Hunsinger, H.; Vogg, H.:  
Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung von PCDD/F, Chlorphenolen und  
Chlorbenzolen. *GIT*, 38 (1994), 639-643
- [KWAG 1994] Gesetz zur Vermeidung, Verwertung und Beseitigung von Abfällen  
(Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz); *Bundesgesetzblatt Teil I Nr.66 vom*  
6.10.1994
- [Löffler 1988] Löffler, F.:  
Staubabscheiden. Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 1988
- [Mätzing 1991] Mätzing, H.:  
Chemical Kinetics of Flue Gas Cleaning by Irridation with Electrons. *Advances*  
*in Chemical Physics*, 80 (1991), 315-402
- [Maier-Schwinning 1993] Maier-Schwinning, G.; Knoche, R.; Schaub, G.:  
Abscheidung von Dioxinen, Furanen und Schwermetallen bei der thermischen  
Abfallverwertung. in: VDI (Hrsg.), Fortschritte bei der thermischen,  
katalytischen, sorptiven und biologischen Abgasreinigung, VDI-Bericht 1034,  
249-261, Tagung in Mannheim, 3.-5. März 1993, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1993
- [Manz 1991] Manz, A.; Berger, J.; Dwyer, J.H.; Flesch-Janys, D.; Nagel, S.;  
Waltsgott, H.:  
Cancer mortality among workers in chemical plant contaminated with dioxin.  
*Lancet*, (1991), 338, 959-964
- [Mariani 1990] Mariani, G.; Benfenati, E.; Fanelli, R.:  
Concentrations of PCDD and PCDF in different points of a Modern Refuse  
Incinerator. *Chemosphere*, 21 (1990), 4-5, 507-517
- [Martin 1991] Martin, C.M.; Ghadiri, M.; Tüzün, U.; Formisani, B.:  
Effect of the electrical clamping forces on the mechanics of particulate solids.  
*Powder Technology*, 65 (1991), 37-49
- [McLean 1977] McLean, K.J.:  
Cohesion of Precipitated Dust Layers in Electrostatic Precipitators. *JAPCA*, 27  
(1977), 11

- [Merz 1995] Merz, A.:  
Persönliche Mitteilung, Karlsruhe 1995
- [Miller 1989] Miller, H.; Marklund, S.; Bjerle, I.; Rappe, C.:  
Correlation of Incineration Parameters for the Destruction of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins. Chemosphere, 18 (1989), 7-8, 1485-1494
- [Miller 1993] Miller, J.; Hinderer, A.; Schwab, A.J.:  
Gepulste Elektrofilter zur Verbesserung der Staubabscheidung.  
Forschungsbericht KfK-PEF 116, Karlsruhe, Dezember 1993
- [Moslehi 1984] Moslehi, G.B.; Self, S.A.:  
Electromechanics of particulate layers. IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. IA-20, 6, Nov. 1984
- [Müller 1991] Müller, H.E.:  
Die realen und unrealen Gefahren der Dioxine. Dtsch. med. Wschr., 116 (1991), 786-793
- [MVV 1994] Fernwärmeerzeugung in Mannheim: Firmenschrift der Fa. MVV GmbH, Mannheim, 1994
- [NATO 1988] NATO-CGMS:  
International Toxicity Equivalency Factor Method of Risk Assessment for Complex Mixtures of Dioxins and Related Compounds. Report 176, 1988
- [Neidhard 1987] Neidhard, H.; Herrmann, M.:  
Abbau, Persistenz, Transport polychlorierter Dibenzodioxine und Dibenzofurane in der Umwelt. in: VDI (Hrsg.), Dioxin, VDI-Berichte 634, 557-584, Kolloquium in Mannheim, 5.-7.Mai 1987, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1987
- [Neubert 1985] Neubert, D.:  
Teratogenes Risiko durch Dioxine? Eine differenzierende Beurteilung. Deutsches Ärzteblatt, 82 (1985), 12, 821-829
- [Neumüller 1979] Neumüller, O.A.:  
Römpps Chemie-Lexikon. 8. Auflage, Franck'sche Verlagshandlung, Stuttgart, 1979
- [Nielsen 1989] Nielsen, K.; Moller, J.:  
Reduction of Chlorinated Dioxins and Furans in the Flue Gas from Incinerators

---

with Spray Absorbers and Electrostatic Precipitators. *Chemosphere*, 19 (1989), 1-6, 367-372

[NITEP 1985] Environment Canada:

The National Incinerator Testing and Evaluation Program: Two-Stage Combustion (Prince Edward Island). Environment Canada Summary Report EPS 3/UP/1, September 1985

[Olie 1977] Olie, K.; Vermeulen, P.L.; Hutzinger, O.:

Chlorodibenzo-p-Dioxins and Chlorodibenzofurans are Trace Components of Fly Ash and Flue Gas of some Municipal Incinerators in the Netherlands. *Chemosphere*, 8 (1977), 455ff

[Ontiveros 1989] Ontiveros, J.L.; Clapp, T.L.; Kosson, D.S.:

Physical Properties and chemical species distribution within municipal waste combustor ashes. *Environmental Progress*, 8 (1989), 3, 200-206

[Paur 1992] Paur, H.R.; Schikarski, W.; Baumann, W.; Leichsenring, C.; Lindner, W.; Mätzing, H.:

State of the art in electron beam dry scrubbing of flue gas. 9th World Clean Air Congress, Montreal, CDN, 30.8.-4.9.1992

[Paur 1995] Paur, H.R.:

Persönliche Mitteilung, Karlsruhe, 1995

[Penetrante 1995] Penetrante, B.M.; Hsiao, M.C.; Bardsley, J.N.; Merritt, B.T.;

Vogtlin, G.E.; Wallmann, P.H.:

Electron Beam and Pulsed Corona Processing of Volatile Organic Compounds in Gas Streams. Proceedings to 12th International Symposium on Plasma Chemistry, Minneapolis 21.-25.8.1995, 1131

[Prange 1991] Prange, A.; Schwenke, H.:

Trace Element Analysis using Total-Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry. Plenary Adress at the Pacific-International Congress on X-Ray Analytical Methods, Honolulu, USA, 12.-16.8.1991

[RAVwV 1992] Allgemeine Rahmen-Abwasser Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer vom 25.11.1992.

Bundesanzeiger 44 (1992), 233b

[Rappe 1992] Rappe, C.:

Sources of PCDDs and PCDFs. Introduction, Reactions, Levels, Patterns, Profiles and Trends. *Chemosphere*, 25 (1992), 1/2, 41-44

[Reimann 1990] Reimann, D.O.:

Reststoffe aus thermischen Abfallverbrennungsanlagen. Beiheft zu Müll und Abfall, 29 (1990), 12-16

[Rordorf 1985a] Rordorf, B.F.:

Thermodynamic Properties of Polychlorinated Compounds: The Vapor Pressures and Enthalpies of Sublimation of ten Dibenzo-p-Dioxins. *Thermochimica Acta*, 85 (1985), 435-438

[Rordorf 1985b] Rordorf, B.F.:

Thermodynamic Properties of Polychlorinated Compounds: The Vapor Pressures and Flow Tube Kinetics of ten Dibenzo-p-Dioxins. *Chemosphere*, 14 (1985), 6/7, 885-892

[Rordorf 1987] Rordorf, B.F.:

Prediction of Vapor Pressures, Boiling Points and Enthalpies of Fusion for Twenty-Nine halogenated Dibenzo-p-Dioxins. *Thermochimica Acta*, 112 (1987), 117-122

[Rordorf 1989] Rordorf, B.F.:

Prediction of Vapor Pressures, Boiling Points and Enthalpies of Fusion for Twenty-Nine halogenated Dibenzo-p-Dioxins and Fifty-five Dibenzofurans by a Vapor Pressure Correlation Method. *Chemosphere*, 18 (1989), 1-6, 783-788

[SBA 1994] Statistisches Bundesamt (Hrsg.):

Statistisches Jahrbuch 1994 für die Bundesrepublik Deutschland. Metzler Peschel Verlag, Wiesbaden, 1994

[Schatowitz 1994] Schatowitz, B.; Brandt, G.; Gafner, F.; Schlumpf, E.; Bühler, R.;

Hasler, P.; Nussbaumer, T.:

Dioxin Emissions from Wood Combustion. *Chemosphere*, 29 (1994), 9-11, 2005-2013

[Schetter 1992] Schetter, G.:

Anwendung physikalisch-chemischer Grundlagenkenntnisse zur Reduzierung des

Austrages polychlorierter Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane aus Abfallverbrennungsanlagen. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1992

[Schneider 1986] Schneider, J.:

Determination of Elemental Waste Composition by Analysis of Incineration Residues. in: Thomé-Kozmiensky (Hrsg.), Recycling International, Vol.1.1, EF-Verlag, Berlin, 1986

[Schwarz 1992] Schwarz, G.; Stieglitz, L.:

Formation of Organohalogen Compounds in Fly Ash by Metal-Catalyzed Oxidation of Residual Carbon. *Chemosphere*, 25 (1992), 3, 277-282

[Schwind 1991] Schwind, K.H.:

Halogenierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane aus Verbrennungsprozessen. Dissertation, Universität Bayreuth, 1991

[Seifert 1987] Seifert, J.; Emig, G.:

Mikrostrukturuntersuchungen an porösen Feststoffen durch Physisorptionsmessungen. *Chem.-Ing.-Tech.*, 59 (1987), 6, 475-484

[Shaub 1983] Shaub, M.; Tsang, W.:

Dioxin Formation in Incinerators. *Environ. Sci. Technol.*, 17 (1983), 12, 721-730

[Sierhuis 1994] Sierhuis, W.M.; Born, J.G.P.:

PCDD/F Emissions Related to the Operating Conditions of the Flue Gas Cleaning System of MWI-Amsterdam. *Organohalogen Compounds*, 19 (1994), 293-298

[Sierhuis 1995] Sierhuis, W.M.; de Vries, C.; Born, J.G.P.:

Dioxin/Furan Emissionen bei verschiedenen Betriebsverhältnissen des Rauchgasreinigungssystems der städtischen Müllverbrennungsanlage in Amsterdam. VDI-Seminar Dioxin- und Gesamtemissionsminimierungstechniken, München, 14.-15.Sept.1995

[Siggelkow 1995] Siggelkow, M.:

Theoretische Untersuchungen zum Elektrischen Feld in einem Platten-Elektroabscheider. Diplomarbeit Nr. 781, Institut für MVM, Universität Karlsruhe, August 1995

[SLABW 1993] Statistisches Landesamt Baden-Württemberg (Hrsg.):

Öffentliche Abfallentsorgung in Baden-Württemberg 1991. Statistische Berichte Baden-Württemberg vom 8.6.1993



- [SLABW 1994] Statistisches Landesamt Baden-Württemberg (Hrsg.):  
Öffentliche Abfallentsorgung in Baden-Württemberg 1992. Statistische Berichte  
Baden-Württemberg vom 9.2.1994
- [Stieglitz 1989] Stieglitz, L.; Zwick, G.; Beck, J.; Roth, W.; Vogg, H.:  
On the de-Novo Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash of Municipal Waste  
Incinerators. Chemosphere, 18 (1989), 1-6, 1219-1226
- [Stieglitz 1992] Stieglitz, L.:  
Chemische Reaktionen in Flugaschen. KfK-Bericht 5000, Karlsruhe, März 1992
- [Stieß 1994] Stieß, M.:  
Mechanische Verfahrenstechnik, Teil 1 und 2. Springer-Verlag, Berlin, 1994
- [Szczecinski 1990] Szczecinski, S.; Lantz, L.; Neundorfer, M.; Pepmeier, R.:  
Intermittent Energization Optimization on PSI Gibson Station - Unit #1  
Precipitator. Proceedings of the 8th Particulate Control Symposium, EPRI GS-  
7050, Volume 1, November 1990
- [Takeshita 1990] Takeshita, R.; Akimoto, Y.; Nito, S.: Relationship between  
Formation of PCDDs/Fs and Control of CO and HCl Levels in Flue Gas and Gas  
Temperatures in a Municipal Waste Incinerator. Proc. of the 10th International  
Meeting - Dioxin 90, 3, 183-188, Bayreuth, 10.-14.September 1990
- [TASI 1994] Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Sied-  
lungsabfall) - Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen  
Entsorgung von Siedlungsabfällen vom 14.5.1993 (BAnz. Nr.99a)
- [Teller 1990] Teller, A.J.:  
Dioxin Recovery by Chemisorption - Control of Incinerator Process Emissions. in:  
Clement, R.; Kagel, R. (Hrsg.), Emissions from Combustion Processes, Lewis  
Publishers, Chelsea (MI, USA), 1990
- [Thomé 1990] Thomé, E.:  
Rauchgasreinigung nach Müllverbrennungsanlagen. in: Thomé-Kozmiensky,  
K.J.: Müllverbrennung und Umwelt 4, 279-298, EF-Verlag, Berlin, 1990
- [Thomé 1994a] Thomé-Kozmiensky, K.J.:  
Thermische Abfallbehandlung. EF-Verlag, Berlin, 1994

- [Thomé 1994b] Thomé-Kozmiensky, K.J.:  
Stand und Perspektiven der Entsorgungswirtschaft. Abfallwirtschaftsjournal, 6  
(1994), 12, 802-812
- [Trichel 1938] Trichel, G.W.:  
The Mechanism of the Negative Point to Plane Corona Near Onset. Physical  
Review, 54 (1938), 1078-1084
- [Tseng 1991] Tseng, S.; Jozewicz, W.; Sedman, Ch.:  
Emission Control of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Polychlorinated  
Dibenzofurans at Municipal Solid Waste Combustors. Proceedings of the Inter-  
national conference on municipal solid waste combustion, Tampa (Florida/USA)  
15-19.4.1991
- [UBA 1994] Umweltbundesamt (Hrsg.):  
Daten zur Umwelt. Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1994
- [VDI 2066] VDI 2066, Blatt 1:  
Staubmessung in strömenden Gasen. Gravimetrische Bestimmung der  
Staubbelastung. Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.), Aug. Oktober 1975
- [VDI 3499] VDI 3499, Blatt 1:  
Messen von polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen im Rein- und Rohgas  
von Feuerungsanlagen mit der Verdünnungsmethode. Bestimmung in Filterstaub,  
Kesselasche und Schlacken. Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.), Entwurf, März  
1990
- [Vehlow 1990] Vehlow, J.; Braun, H.; Horch, K.; Merz, A.; Schneider, J.; Stieglitz,  
L.; Vogg, H.:  
Semi-Technical Demonstration of the 3R-Process. Waste Management &  
Research, 8 (1990), 461-472
- [Vehlow 1992] Vehlow, J.; Pfrang-Stotz, G.; Schneider, J.:  
Reststoffe-Charakterisierung, Behandlung, Verwertung. KfK Bericht 5000,  
Karlsruhe 1992
- [Vehlow 1995] Vehlow, J.:  
State of the Art in Emission Control and Residue Quality - A Rational Point of  
View. presented at: The Future of European Thermal Waste Treatment, Paris, 7.-  
8.September 1995

[Vogg 1985] Vogg, H.; Stieglitz, L.:

Thermal Behavior of PCDD/PCDF in Fly Ash from Municipal Incinerators.  
Vortrag zur Tagung „Chlorinated Dioxins and Related Compounds“, Bayreuth,  
16.-19.September 1985

[Vogg 1986] Vogg, H.; Stieglitz, L.:

Thermal Behavior of PCDD/PCDF in Fly Ash from Municipal Incinerators.  
Chemosphere, 15 (1986), 9-12, 1373-1378

[Vogg 1987] Vogg, H.; Metzger, M.; Stieglitz, L.:

Recent Findings on the Formation and Decomposition of PCDD/PCDF in  
Municipal Solid Waste Incineration. Waste Management & Research, 5 (1987),  
285-294

[Vogg 1988a] Vogg, H.:

Von der Schadstoffquelle zur Schadstoffsene - neue Konzepte der  
Müllverbrennung. Chem.-Ing.-Tech., 60 (1988), 4, 247-255

[Vogg 1988b] Vogg, H.; Christmann, A.; Wiese, K.:

Das 3R-Verfahren, ein Baustein zur Schadstoffminimierung bei der Müllver-  
brennung. VGB-Kraftwerkstechnik, 68 (1988), 3, 258-261

[Vogg 1989] Vogg, H.; Merz, A.; Stieglitz, L.; Vehlow, J.:

Chemical-Process Engineering Aspects of Dioxin Reduction in Waste Incinera-  
tion Processes. VGB-Kraftwerkstechnik, 69 (1989), 8, 693-699

[Vogg 1990] Vogg, H.; Merz, A.; Stieglitz, L.; Albert, F.W.; Blattner, G.:

Zur Rolle des Elektrofilters bei der Dioxinbildung in Abfallverbrennungsanlagen.  
Abfallwirtschaftsjournal, 2 (1990), 9, 529-536

[Vogg 1991] Vogg, H.; Hunsinger, H.; Merz, A.; Stieglitz, L.; Vehlow, J.:

Head-end-Techniken zur Dioxinminderung. in: VDI (Hrsg.), Prozeßführung und  
Verfahrenstechnik in der Müllverbrennung, VDI-Berichte 895, 193-210, Tagung  
in Essen, 18.-19. Juni 1991, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1991

[Vogg 1992a] Vogg, H.:

Technische Minderungsmaßnahmen für Dioxine/Furane in Abfallverbrennungs-  
anlagen. Organohalogen Compounds, 6 (1992), 1, 279ff

[Vogg 1992b] Vogg, H.; Hunsinger, H.; Merz, A.; Stieglitz, L.:

Influencing the Production of Dioxin/Furan in Solid Waste Incineration Plants by

Measures Affecting the Combustion as well as the Flue Gas Cleaning Systems.  
Chemosphere, 25 (1992), 1-2, 149-152

[Vogg 1994a] Vogg, H.:

Abfallverbrennung - ein Zugpferd für die Erforschung polychlorierter  
Dioxine/Furane und deren Minderung in der Umwelt. in: VDI-GVC (Hrsg.),  
Jahrbuch 1995 - Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, VDI-Verlag,  
Düsseldorf, 1995

[Vogg 1994b] Vogg, H.; Kreis, S.; Hunsinger, H.:

Wet scrubbers - a potential PCDD/F source ? Organohalogen Compounds, 20  
(1994), 305-307

[Weiß 1983] Weiß, J.:

Einführung in die Ionenchromatographie - Grundlagen, Instrumentation und  
Anwendungsmöglichkeiten. Teil 1-4:

Chemie für Labor und Betrieb, 34 (1983), 7, 293-297

Chemie für Labor und Betrieb, 34 (1983), 8, 342-345

Chemie für Labor und Betrieb, 34 (1983), 11, 494-500

Chemie für Labor und Betrieb, 35 (1984), 2, 59-66

[White 1963] White, H.J.:

Industrial Electrostatic Precipitators. Addison Wesley, Reading - Massachusetts  
(USA), 1963

[White 1991] White, D.; Nebel, K.:

Review of SD/FF Versus SD/ESP System Performance for Acid Gas, Particulate  
and CDD/CDF Control. Proceedings of the International conference on municipal  
solid waste combustion, Tampa (Florida/USA) 15-19.4.1991

[Wintermeyer 1994] Wintermeyer, D.; Rotard, W.:

Dioxin-Emission und -Deposition in der Bundesrepublik Deutschland - Versuch  
einer Bilanzierung. Staub - Reinhaltung der Luft, 54 (1994), 81-86

[Xiaosheng] Xiaosheng, G.; Shimin, B.; Ruiha, H.:

Study on Accelerating Chemical Reaction by Means of High Voltage Corona  
Electrostatic Field. Proc. of the 4th International Conference on Electrostatic  
Precipitation, 756-758

- [Yamamoto 1989] Yamamoto, T.; Inoue, S.; Sawachi, M.:  
Post Furnace Formation and Progressive Chlorination of PCDD and PCDF in  
Municipal Waste Incinerator. Chemosphere, 19 (1989), 1-6, 271-276
- [ZAR 1992] Zweckverband Abfallentsorgung Rangau:  
Schwel-Brenn-Anlage Fürth - Allgemeinverständliche Zusammenfassung der  
Antragsunterlagen zum Antrag auf Planfeststellung; Juli 1992
- [Zentner 1970] Zentner, R.:  
Der räumlich-zeitliche Aufbau der negativen impulsförmigen Koronaentladung.  
Abhandlungen des Institutes für Hochspannungstechnik und elektrische Anlagen,  
Karlsruhe, 1970
- [Zink 1988] Zink, P.:  
Analytische Untersuchungen von Elektrofilterstäuben aus Müllverbrennungs-  
anlagen (MVA) unter besonderer Berücksichtigung des Schwermetalles Blei.  
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1988
- [Zober 1990] Zober, A.; Messerer, P.; Huber, P.:  
Thirty-four-year mortality follow-up of BASF employees exposed to 2,3,7,8-  
TCDD after the 1953 accident. Int.Arch.Occup.Environ.Health, 62 (1990), 139-  
157