

KfK 5000
März 1992

Symposium
25 Jahre LIT
5 Jahre TAMARA

Forschung und Entwicklung im
Kernforschungszentrum Karlsruhe
zur Hausmüllverbrennung
7./8. April 1992
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Laboratorium für Isotopentechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH

Laboratorium für Isotopentechnik

KfK 5000

Symposium

25 Jahre LIT

5 Jahre TAMARA

Forschung und Entwicklung im Kernforschungszentrum Karlsruhe

zur Hausmüllverbrennung

7./8. April 1992

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Inhalt

Chemische Reaktionen in Flugaschen	1
Dr. Ludwig Stieglitz	
Versuche zur chemisch-oxidativen Zerstörung primärseitig gebildeter Dioxine/Furane	23
Prof. Dr. Hubert Vogg, Dipl.-Ing. (FH) Hans Hunsinger	
Modellansätze zum Betriebsverhalten einer Rostfeuerung am Beispiel TAMARA	38
Dipl.-Ing. Thomas Behrendt, Dr. Hans Dittrich, Dr. Andrzej Lubecki	
Prozeßleittechnik und Prozeßführung für die Müllverbrennung	57
Dipl.-Inf. (FH) Rolf Kerpe, Dipl.-Ing. Jerzy Depta, Dr. Klaus Mittag, Dr. Klaus Nagel, Dr. Andreas Jaeschke	
Problemelement Quecksilber - von der Spezifizierung über kontinuierliche Emissionsüberwachung zur Prozeßsteuerung	77
Dr. Hartmut Braun	
Verfahren zur Restreinigung von Abgasen	95
Dr. Jürgen Furrer, Dr. Siegfried Kreis, Dr. Joachim Stöhr, Dipl.-Ing. (FH) Hans Hunsinger	
Das LIT-Konzept zur Emissionsüberwachung	110
Dr. Albert Merz, Prof. Dr. Hubert Vogg	
Reststoffe - Charakterisierung, Behandlung, Verwertung	124
Dr. Jürgen Vehlow, Dr. Jürgen Schneider, Dr. Gudrun Pfrang-Stotz	

Chemische Reaktionen in Flugaschen

L. Stieglitz

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Institut für Heiße Chemie

1 Einleitung

Nach der Entdeckung von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und -Furanen (PCDF) in Emissionen von Müllverbrennungsanlagen [1] spielten Flugaschen bei der Diskussion der Dioxinproblematik zunächst die Rolle eines Transportmediums. Als Bildungsmechanismus wurden Reaktionen in der Gasphase diskutiert, bei denen im Hochtemperaturfeld über organische Radikale (Ethin, Ethen, Methyl) organische Kohlenwasserstoffe aufgebaut werden, die wiederum mit Sauerstoff und Chlorradikalen zu Chlorbenzolen, Chlorphenolen und andern Vorläufersubstanzen reagieren können. Über Kondensations-, Umlagerungs- und Dechlorierungsreaktionen sollten die verschiedenen Kongenere der PCDD/PCDF entstehen. Aufgrund der damals vorliegenden Daten aus Verbrennungsanlagen wurde jedoch von W.M. Shaub und W. Tsang ein kinetisches Modell entwickelt und daraus abgeleitet, daß Oberflächenreaktionen allgemein oder Reaktionen in/auf Flugaschen eine mögliche Quelle der PCDD/PCDF darstellen und homogene Gasphasenreaktionen dagegen nur eine untergeordnete Rolle spielen [2]. Bei der Zusammenfassung der Ergebnisse aus Laborversuchen und der Erfahrungen aus dem Betrieb von Verbrennungsanlagen kamen B. Commoner et al. ebenfalls zu dem Schluß, daß "at least the final stages in the production of PCDD/PCDF take place in association with fly ash particles" [3]. Als mögliche Reaktionen wurden dabei Prozesse wie die physikalische Adsorption von chlorhaltigen Vorläufersubstanzen auf Flugaschen mit nachfolgender Kondensation angenommen. Die Reaktionsfähigkeit von Flugasche gegenüber 1,2,3,4-TetraCDD wurde von G.A. Eiceman und H.O. Rghei [4-7] demonstriert: Im Temperaturbereich von 100-300° C wurde mit Helium als Trägergas eine irreversible Zersetzung unter teilweiser Dechlorierung zu Trichlordibenzodioxinen beobachtet. Ebenso wurde bei hohen Konzentrationen von HCl in der Gasphase die Bildung höher chlorierter Dibenzodioxine im Temperaturbereich von 50-250° C festgestellt, wobei sich ein deutlicher Einfluß der Matrix auf die heterogenen Reaktionen zeigte. Eine eindeutige Beziehung dieser

Prozesse zu der Bildung von PCDD/PCDF bei Verbrennungsprozessen konnte jedoch nicht hergestellt werden.

Die ersten experimentellen Daten über die direkte Bildung von PCDD/PCDF auf Flugasche wurden von uns 1985 berichtet [8]. Es konnte gezeigt werden, daß durch eine thermische Behandlung von Flugasche im Luftstrom bei 300° C eine starke Zunahme der PCDD-konzentration von ursprünglich 395 ng/g auf 3915 ng/g , die von PCDF von 358 auf 4580 ng/g erfolgt. Die Ergebnisse wurden dahingehend interpretiert, daß in Flugasche ein Bildungspotential für diese Substanzklassen vorliegt, das durch die thermische Behandlung in Luft aktiviert wird.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde postuliert, daß zumindest ein Großteil der Dioxine und Furane nicht im Brennraum gebildet wird, sondern erst im Niedertemperaturbereich der Anlage bei Temperaturen von 300-400° C, wie z.B. an den Ausgängen des Abhitzekeessels oder in den Filteranlagen. Diese Hypothese wurde sehr bald bestätigt durch Messungen in Kanada [9], Österreich [10], sowie vorallem durch A. Nottrodt et al. [11]. In der letzteren Studie wurde mit Hilfe einer speziell entwickelten Probenahmesonde Rohgas am Ausgang des Brennraums bei 800° C , sowie im Abgas bei 300° C gezogen und analysiert. Hierbei wurden im Hochtemperaturbereich nur extrem niedere Konzentrationen von PCDD/PCDF gemessen, während bei 300° C die üblichen Konzentrationen erhalten wurden.

2 Die De-Novo-Synthese von Organohalogenverbindungen

Durch die Arbeiten zur Neubildung von PCDD/PCDF auf Flugaschen konnten Hinweise auf Bildungsbedingungen dieser Substanzklassen in Verbrennungsanlagen und Möglichkeiten zur Minimierung abgeleitet werden [26]. Dagegen bestand über Ursprung, Art und Rolle der dafür verantwortlichen organischen Vorläuferverbindungen weitgehend Unklarheit. Man ging zunächst von der Überlegung aus, daß eine Kondensation von organischen Chlorverbindungen, wie Chlorbenzolen, Chlorphenolen und Chlorbiphenylen abläuft, ähnlich wie sie von T.J. Nestrick, L.L. Lamparski bei der präparativen Darstellung einzelner Dioxinisomere eingesetzt wird , oder bei der Pyrolyse entsprechender Verbindungen erfolgt [12, 13]. In Analogie zu diesem Mechanismus zeigten F.W. Karasek et al. in Modellstudien, daß [¹³C-6]-Pentachlorphenol auf Flugasche in Inertatmosphäre zu Tetra- bis Octachlordibenzodioxinen bei 300° C reagiert [14,15]. Diese Hypothese wird nach wie vor in Grundlagenarbeiten verfolgt [16].

Im Gegensatz hierzu zeigten Arbeiten am Kernforschungszentrum, daß bei der Neubildung von PCDD/PCDF im Temperaturbereich von 300 +/- 25° C eine Reaktion vorliegt, die als "De-Novo-Synthese" anzusehen ist [22,23,25]. Unter dieser

Bezeichnung ist im engeren Sinne die Bildung von PCDD/PCDF aus organischem Material durch Reaktion mit anorganischem Chlorid zu verstehen. Die Untersuchung von Flugaschen aus verschiedenen Anlagen zeigte, daß die Neubildung von Dioxinen/Furanen ein allgemeines Phänomen bei Material aus kommunalen Müllverbrennungsanlagen ist.

Hinweise auf diese neuartige Reaktion wurden durch die Interpretation folgender Ergebnisse erhalten:

a) das Verhalten erschöpfend extrahierter Flugasche

Flugasche wurde im Soxhlet während 4 Std. mit Benzol extrahiert und im Vakuum getrocknet. Auf diese Weise wurden eventuell vorhandene Vorläufersubstanzen, wie Chlorbenzole, Phenole, etc entfernt. Die thermische Behandlung unter Standardbedingungen (300° C, 2 Std.) ergab PCDD-Konzentrationen von insgesamt 2380 ng/g. Die Daten sind in Tabelle 1 gezeigt. Die gemessenen Konzentrationen sind somit nicht auf extrahierbare, niedermolekulare Komponenten zurückzuführen, müssen vielmehr aus nicht extrahierbarem Material entstanden sein.

b) das Verhalten speziell behandelter Flugasche

Flugasche wurde in leicht saurer, wässriger Suspension mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach Gefriertrocknung einer thermischen Behandlung (300° C, 2 Std.) in einem Luftstrom unterzogen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 gezeigt. Die PCDD-Konzentrationen blieben weitgehend ungeändert. Dies zeigte, daß anorganische Spezies, wie Übergangsmetalle, die Reaktion wesentlich beeinflussen, ihre Aktivität durch Sulfidbildung jedoch blockiert wird [17].

c) Verhalten in Inertgas

Versuch in Inertgas, wie CO₂, N₂, führten statt zur Bildung zu einem Abbau [17]. Diese Tatsache wurde von Hagenmaier et al. [18, 19] im Detail untersucht und als Verfahren zur Entsorgung von Flugasche weiterentwickelt [20] .

Tab. 1: Bildung von PCDD in vorbehandelter Flugasche durch Erhitzen im Luftstrom bei 300° C

Kongeren	Konzentrationen ng/g		
	unbehandelte Flugasche	Extraktion mit Benzol (24 Std.)	Behandlung mit H ₂ S Gefriertrocknung
TetraCDD	105	50	80
PentaCDD	70	290	76
HexaCDD	60	1230	78
HeptaCDD	50	470	25
OctaCDD	20	340	26
PCDD	305	2380	285

d) Aufhellung von Flugasche

Bei der thermischen Behandlung von Flugasche wurde eine Farbänderung von dunkelgrau nach hellgrau beobachtet. Dies wurde mit dem Abbau vom Kohlenstoff der Flugasche unter katalytischer Mitwirkung spezieller Metallionen, besonders von Kupfer, in Verbindung gebracht [21].

Aus diesen Beobachtungen wurde die These abgeleitet, daß der partikuläre Kohlenstoff der Flugasche, der aufgrund unvollständiger Verbrennung in Konzentrationen von einigen Prozent vorhanden ist, die eigentliche Quelle für die Synthese ist und in einer metall-ionen-katalysierten Reaktion mit Chloriden zu PCDD/PCDF umgewandelt wird.

2.1 Bildungsbedingungen für PCDD/PCDF

Flugasche von Müllverbrennungsanlagen besteht aus einer Mischung von SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ und CaO als Hauptkomponenten, Kalium-, Natrium- und Magnesiumchloriden und Oxiden als Nebenbestandteilen, sowie entsprechenden Verbindungen von Übergangs- und Schwermetallen, wie Zn, Cu, Cd, Hg und Pb im oberen ppm-Bereich. In Tab. 2 ist eine typische Zusammensetzung gezeigt. Wesentlich für unsere Betrachtungen ist die Anwesenheit von Chlorid und Kohlenstoff im Prozentbereich.

Tab. 2 : Typische Zusammensetzung von Flugasche (Labor für Isotopentechnik)

Si	16.7 %	Cr	810 ppm	O (rest)	36.3 %
Ca	8.9 %	Sb	580 ppm	SO ₄ ²⁻	8.2 %
Al	8.2 %	Cd	280 ppm	Cl ⁻	3.0 %
K	3.3 %	Ni	140 ppm	CO ₃ ²⁻	1.2 %
Fe	3.0 %	As	100 ppm	F ⁻	0.2 %
Na	2.0 %	Hg	- 20 ppm	PO ₄ ³⁻	0.02 %
Zn	1.6 %			NO ₃ ⁻	0.01 %
Mg	1.3 %			Carbon	4.2 %
Ti	0.7 %				
Pb	0.53 %				
Ba	0.28 %				
Sn	0.18 %				
Cu	0.11 %				
Mn	0.08 %				

Data from
Laboratorium für Isotopentechnik
KfK

Neben der chemischen Zusammensetzung ist von Bedeutung in welcher chemisch - mineralogischen Form die Elemente vorliegen, da hierdurch das chemische und physikalische Verhalten bestimmt ist. Durch die Anwendung lichtoptischer Untersuchungsverfahren konnte ein Reihe von mineralogischen Phasen ermittelt werden. So kommt Eisen sowohl im elementaren Zustand als auch in den Phasen Magnetit (Fe₃O₄), Hämatit (Fe₂O₃) und Limonit (FeOOH) vor. Titan liegt als TiO₂ in den Modifikationen Rutil und Anatas vor. Als kupferhaltige Phase wurde Cuprit (Cu₂O) identifiziert, daneben elementares Cu [32]. Um den Beitrag verschiedener anorganischer Spezies zur Synthese von PCDD/PCDF differenzieren zu können, wurde eine Serie von Versuchen mit Modellmischungen durchgeführt. Hierzu wurden Mischungen hergestellt mit Mg-Al-Silikat als Matrix, KCl als Chlorid-Donor, Metallchloriden als Katalysator und Kohlenstoff verschiedenen Ursprungs als Rohstoff für organische Komponenten. Diese Mischungen wurden unter Standardbedingungen (300° C, 2 Std., Luftstrom, wasserdampf-gesättigt) thermisch behandelt. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

a) Einfluß verschiedener Metallionen

Eine Ausgangsmischung von 1% Aktivkohle und 1% KCl in Mg-Al-Silikat wurde jeweils mit Metallchloriden (1%) versetzt und erhitzt, und die gebildeten PCDD/

PCDF-Konzentrationen bestimmt. Hinsichtlich ihrer katalytischen Wirkung können die eingesetzten Metallionen in vier Gruppen eingeteilt werden: Bei Zusätzen von FeCl_2 , CaCl_2 , CdCl_2 liegen die gebildeten PCDD/PCDF Konzentrationen im Bereich des Blindwertes ($< 0.5 \text{ ng/g}$). MgCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 , MnCl_2 , NiCl_2 und HgCl_2 führen zu einer Neubildung von bis zu 10 ng/g , PbCl_2 und wasserfreies FeCl_3 ergaben $25 - 60 \text{ ng/g}$. Von beachtlicher Wirkung, vergleichbar mit den in Flugaschen erzielten Konzentrationen war nur Kupfer (II)chlorid, mit dem über 600 ng/g Chlordioxine und 4300 ng/g Chlorfuranen gebildet wurden. Durch Variation der Kupferkonzentration im Bereich von 0.08 bis 0.4% konnte gezeigt werden, daß die Bildung sehr stark von der Kupferchloridkonzentration abhängt [22,23]. Die Wirkung von FeCl_3 wurde im Detail in Konzentrationen von $3\% \text{ Fe}$, $7\% \text{ Cl}$ und $3,6\%$ Aktivkohle im Temperaturbereich von $300 - 450^\circ \text{ C}$ studiert. Das Maximum der PCDD/PCDF-Ausbeute lag bei 350° C (3369 ng PCDD/g , 6594 ng PCDF/g). Ein Vergleich der Wirkung von Cu/Fe zeigt, daß die Gesamtausbeute bei Cu etwa 500 ng PCDD/PCDF pro $\mu\text{mol Cu}$ beträgt, während für Fe nur etwa 20 ng pro $\mu\text{mol Fe}$ erhalten werden. Da jedoch der Fe -Gehalt in Flugasche bei $2-3\%$ liegt und der von Cu nur bei ca. $0,1\%$, muß in Flugaschen auch dem Eisen eine gewisse katalytische Wirkung zugeordnet werden [24].

b) Abhängigkeit vom Kohlenstoff

In Modellmischungen (Mg-Al-silikat , $1\% \text{ KCl}$, $0,4\% \text{ Cu (II)}$) mit Kohlenstoff (1%) verschiedenen Ursprungs (Zuckerkohle, aus Pyrolyse von Glucose; Aktivkohle, gereinigt; Ruß, gereinigt, aus Hausfeuerung) bildete sich bei thermischer Behandlung in allen Fällen PCDD/PCDF. Der Konzentrationsbereich lag je nach Kohlenstoffspezies für PCDD bei $200-2400 \text{ ng/g}$ und für PCDF zwischen 5050 und 7750 ng/g . Ähnliche Versuche mit Graphit ergaben dagegen keine Bildung oberhalb des Blindwertes von $0,5 \text{ ng/g}$ [22, 23]. In ähnlichen Modellsystemen konnte durch Variation des Kohlenstoffanteils (Aktivkohle) im Bereich von $1-8\%$ nachgewiesen werden, daß eine sehr gute Proportionalität sowohl der Konzentration der Kongeneren, als auch der Gesamtsumme der Chlordioxine/Furane mit dem Kohlenstoffgehalt besteht. Ähnliche Aussagen wurden erhalten nach Dotierung von gereinigter Aktivkohle zu Flugasche, bei der zuvor durch thermische Behandlung bei 500° C der ursprünglich vorhandene Kohlenstoff entfernt worden war. In weiteren Untersuchungen wurden verschiedene Kohlenstoff-Spezies eingesetzt, bei denen die Oberfläche des Kohlenstoffs in weiten Grenzen von 22 bis $1090 \text{ m}^2/\text{g}$ variierte. Es konnte keine Korrelation zwischen der Größe der Oberfläche und der PCDD/PCDF-Ausbeute erhalten werden [33].

c) Abhängigkeit vom Chloridgehalt

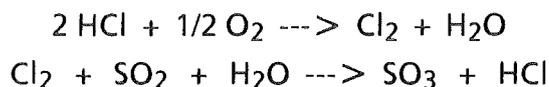
Die Bildung von PCDD/PCDF hängt von der Konzentration an anorganischem Chlorid ab. Ergebnisse der thermischen Behandlung von Modellmischungen, bei denen der Chloridgehalt zwischen 0,5 und 6% variierte, sind in Tabelle 3 gezeigt. Die Abhängigkeit ist besonders bei den höher chlorierten Spezies im Konzentrationsbereich von 0,5 bis 4% Chlorid ausgeprägt. Eine weitere Erhöhung des Chloridgehaltes führte innerhalb der experimentellen Fehler zu keinem wesentlichen Anstieg der PCDD/PCDF-Ausbeute.

Tab. 3 : Abhängigkeit der PCDD/PCDF-Bildung vom Chloridgehalt, System Mg-Al-Silikat, 4% Aktivkohle, 0,4% Cu(II), 0,5 - 6% KCl thermische Behandlung : 300° C, 2 Std. im Luftstrom

Kongenerere	Konzentration PCDD/PCDF ng/g				
	Prozentgehalt Cl				
	0,5	1	2	4	6
TetraCDD	7	14	11	12	9
PentaCDD	33	36	41	50	37
HexaCDD	73	109	111	192	174
HeptaCDD	165	194	230	492	453
OctaCDD	191	231	320	777	639
PCDD	470	584	713	1523	1312
TetraCDF	190	223	205	286	273
PentaCDF	388	441	426	653	582
HexaCDF	405	473	493	686	760
HeptaCDF	333	391	450	770	738
OctaCDF	134	172	228	339	331
PCDF	1449	1699	1802	2733	2684
PCDD/CDF	1919	2284	2514	4256	3996

d) Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gasphase

Der starke Einfluß der Sauerstoffkonzentration wurde bereits erwähnt. Während im sauerstofffreien System keine Bildung meßbar ist, läuft mit 1% Sauerstoff bereits eine Reaktion ab, die mit weiterer Erhöhung des Sauerstoffgehaltes stark zunimmt. Einen merklichen Einfluß, besonders auf das Kongenerenmuster, hat auch die Anwesenheit von Wasserdampf [21, 26, 33]. Demgegenüber konnten Auswirkungen anderer Komponenten, wie SO₂ und HCl, in Laborversuchen noch nicht klar definiert werden. Nach R.D. Griffin sollte vorallem SO₂ eine PCDD/PCDF-Entstehung verhindern [34], da nach



elementares Chlor mit Schwefeldioxid reagiert und somit die Voraussetzung zur Chlorierung (nach üblichen Vorstellungen) nicht mehr gegeben ist. Versuche mit Flugaschen und Modellsystemen mit Konzentrationen von 300-600 mg/m³ Schwefeldioxid und 300 mg HCl/m³ in der Gasphase zeigten zunächst eine Abnahme der PCDD/PCDF-Bildung, der jedoch bei 600 mg/m³ wieder eine Zunahme der Dioxin / Furan-Konzentration folgte [24]. Insgesamt sind gegenwärtig die experimentellen Daten noch zu wenig belastbar um eindeutige Aussagen machen zu können.

2.2 Die Bildung anderer Organohalogenverbindung

Neben PCDD/PCDF werden durch die Umsetzung des Kohlenstoffs mit Chlorid eine Vielfalt anderer Organohalogenverbindungen gebildet. So wurden beim Erhitzen von Modellmischungen (Mg-Al-silikat, 4% Aktivkohle, 7% Cl 0,4% Cu als Chlorid) Tri- bis Hexachlorbenzole freigesetzt, wobei Tetra- und Pentachlorbenzole mit Konzentrationen von jeweils 20 ppm pro Std. erzeugt werden. Bemerkenswert ist der große Unterschied in der Ausbeute der verschiedenen Isomere: 1,2,3-Trichlorbenzol stellt 61% des gesamten Trichlorbenzols dar, gefolgt von dem 1,2,4-Isomeren mit 34%, wogegen das 1,3,5,-substituierte Isomere nur zu 5% vorliegt. Ähnlich werden bei den Tetrachlorbenzolen überwiegend das 1,2,3,4-TetraClBz, sowie das 1,2,3,5-TetraClBz gebildet. Bei Einsatz von Mischungen von KCl/KBr (Molverhältnis 10:1) konnten alle theoretisch möglichen, gemischt halogenierten Chlorbromspezies, wie auch die reinen Tetra- bis Hexabrombenzole identifiziert werden. In ähnlicher Weise wurde die Bildung von Polychlornaphthalinen und Polychlorbiphenylen als Funktion der Reaktionszeit untersucht [27].

In einer umfassenden Studie konnte eine Vielfalt anderer Substanzklassen neu gebildet auf Flugaschen nachgewiesen und die Abhängigkeit ihrer Bildung von Reaktionszeit und Temperatur erarbeitet werden. [28,29]. Insgesamt wurden folgende Substanzklassen als Reaktionsprodukte auf Flugaschen identifiziert (Anteil in %):

Halogenbenzole (Cl ₂ -Cl ₆)	84,7
Chlordibenzodioxine (Cl ₂ -Cl ₈)	1,44
Chlordibenzofurane (Cl ₂ -Cl ₈)	6,55
Chlornaphthaline (Cl ₂ -Cl ₆)	2,8
Chlorbenzofurane (Cl ₂ -Cl ₆)	1,3
Chlorbenzotrile (Cl ₂ -Cl ₅)	0,75
Chlorbenzothiophene (Cl ₂ -Cl ₆)	1,0
Chlorthiophene (Cl ₂ -Cl ₄)	1,7
Chlorbiphenyle (Cl ₂ -Cl ₆)	0,15
Chlorphenole	0.01

Ohne bisherige Quantifizierung wurden zusätzlich Polychlorbenzophenone, -Xanthone und -Dibenzopyrone nachgewiesen.

2.3 Vorschlag eines Mechanismus

Von G. Schwarz wurde die Temperaturabhängigkeit der Bildung obiger Organohalogenverbindungen im Bereich von 250 bis 550° C in 50° Intervallen studiert. Hierbei konnte neben dem bereits früher festgestellten Maximum der Substanzausbeute bei 300-350° C ein weiteres Maximum bei 470° C entdeckt werden. Dieses zweite Maximum tritt bei allen Substanzklassen auf, vorallem bei niederen Chlorierungsgraden. [28, 29] In Abb. 1 ist die Temperaturabhängigkeit für die PCDD/PCDF-Entstehung (Reaktionszeit 2 Std.) in Flugasche gezeigt.

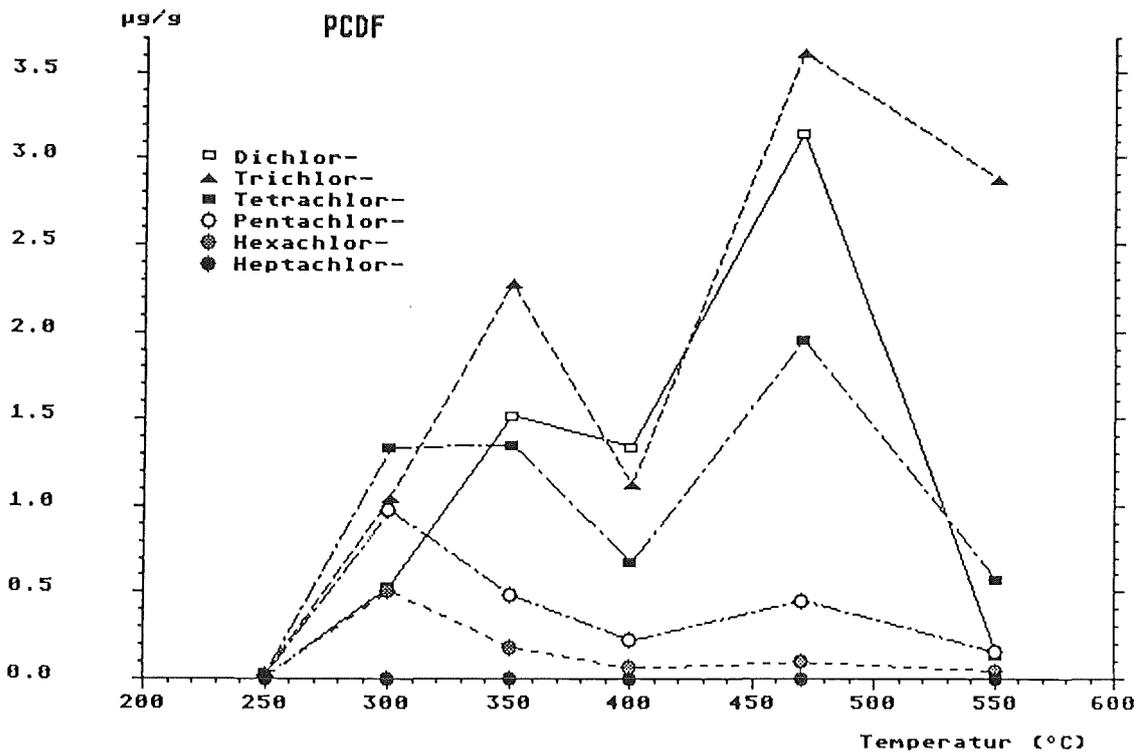
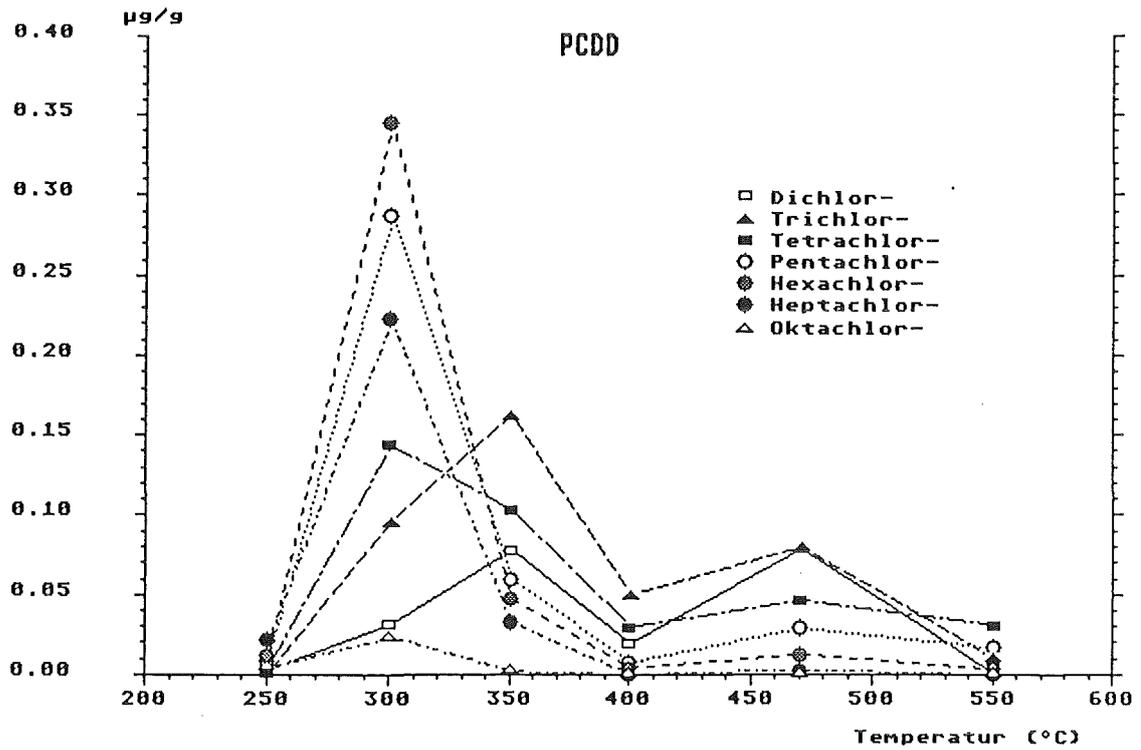


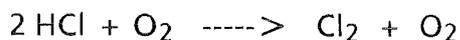
Abb. 1: Abhängigkeit der Bildung von PCDD/PCDF in Flugasche von der Temperatur. Reaktionszeit: 2 Std.

Bei der Diskussion eines Mechanismus ist deshalb nach den beiden Temperaturbereichen zu unterscheiden.

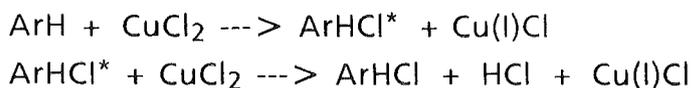
a) Temperaturbereich 300-350° C

Die bisher im Detail diskutierte Abhängigkeit der Bildung von Kohlenstoff, anorganischem Chlorid und Kupfergehalt bezieht sich auf Reaktionen, die in diesem Bereich ablaufen. Hierbei sind zwei Prozesse zu unterscheiden: die Übertragung von Cl auf das Kohlenstoffgerüst, sowie der Abbau zu kleineren Einheiten.

Als Grundprozess zur Bildung von Chlorverbindung wurde zunächst eine Umsetzung mit elementarem Chlor angenommen, das nach Deacon, katalysiert durch Cu-ionen über



entstehen sollte. Experimentelle Ergebnisse von B.K.Gullett et al. zeigen jedoch, daß eine Chlorierung erst bei 450° C messbar abläuft [31]. Als Alternative zur Umsetzung mit elementarem Chlor wird deshalb ein direkter Transfer des Liganden Cl, allgemein von X, vorgeschlagen. Die Wechselwirkung von Metallionen, wie Cu(II), mit organischen Systemen ist in der organischen Chemie bekannt. Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, speziell Polyzyklen ArH, erfolgt der direkte Transfer von Chlorid nach D.C. Nonhebel [30]:



In diesem Prozess wird Cu(II) zu Cu(I) reduziert. Um weiter am Reaktionszyklus teilnehmen zu können, muß Cu(I) oxydiert werden. Dies wird durch den Sauerstoff der Gasphase bewirkt, eine Erklärung der Tatsache, daß die Anwesenheit von Sauerstoff für die Reaktion wesentlich ist. Der Ligandentransfer ist nicht beschränkt auf Chlorid, sondern läuft auch mit Bromid ab, in flüssigen Systemen sogar mit Jodid [30]. Bei den Reaktionen in Flugaschen tritt an die Stelle des definierten Kohlenwasserstoffs ArH die relativ undefinierte Struktur des Kohlepartikels. Aus Untersuchungen an Aktivkohlen und ähnlichen Systemen ist jedoch bekannt, daß diese überwiegend aus aromatischen Schichtstrukturen bestehen, deren Gitterabstände im Vergleich zum Graphitgitter aufgeweitet und damit einem chemischen Angriff zugänglicher sind. Zusätzlich können je nach thermischer Vorgeschichte

und chemischer Behandlung funktionelle Gruppen, wie OH, Etherbrücken, Carboxyl- und Lactongruppen an der Oberfläche vorliegen.

Die intermediär sich bildenden Strukturen mit Kohlenstoff-Chlorbindungen werden oxydativ zu kleineren, flüchtigen und thermodynamisch stabileren Einheiten abgebaut. Diese Reaktion wird ebenfalls durch Metallionen katalysiert und kann in einem weiten Temperaturbereich auch oberhalb von 300° C ablaufen. Hauptprodukt dieses Abbaus ist Kohlendioxid, das bei den thermischen Versuchen durch Adsorption an KOH nachgewiesen wurde [27,28,32]. Auf diese Vorgänge wird weiter unten eingegangen. In Abb. 2 ist der vorgeschlagene Mechanismus schematisch dargestellt.

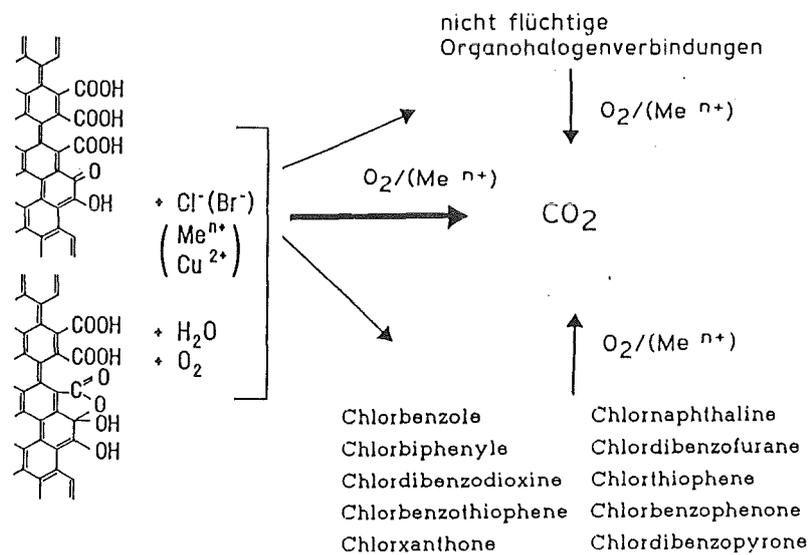


Abb. 2: Schematische Darstellung der Bildung von Organohalogenverbindungen durch Ligandentransfer und oxydativen Abbau von Kohlenstoff

b) Temperaturbereich 400-500° C

Das Auftreten eines weiteren Maximums der Substanzausbeute im Temperaturbereich von 400 - 500° C weist auf einen anderen Mechanismus zur Entstehung flüchtiger Organohalogenverbindungen hin. Eine eindeutige Interpretation der Ergebnisse ist noch nicht möglich. Es können zwei Ursachen diskutiert werden:

- Der Übergang vom Ligandentransfer zu einer Chlorierungsreaktion unter Beteiligung von elementarem Chlor als Zwischenstufe.
- Die bevorzugte, schnelle Verdampfung der flüchtigeren niederchlorierten Verbindungen. Die bei den Experimenten beobachteten Konzentrationen sind das Ergebnis konkurrierend ablaufender Bildungs- und Zersetzungsreaktionen. Bei den erhöhten Temperaturen können flüchtige, niederchlorierte Verbindungen schneller verdampfen und sich damit der Zersetzung entziehen, so daß ein Bildungsmaximum vorgetäuscht wird.

3 Die Bildung von makromolekularen Strukturen mit Kohlenstoff-Chlor-Bindungen und ihr Abbau

Neben der Identifizierung und Quantifizierung von individuellen Organohalogenverbindungen und ihrer Isomere wurde das Verhalten summarischer Größen, wie des organischen Kohlenstoffs, sowie des Gesamt-organisch gebundenen Chlors (TOX) bei der thermischen Behandlung von Flugaschen und Modellmischungen studiert. Die Bestimmung des Kohlenstoffs erfolgte dabei nach einer Vorschrift von M. Metzger [35], das organisch gebunden Halogen nach einer DIN-Vorschrift, die von J. Schleihauf den veränderten Bedingungen angepasst wurde [36]. Weiterhin wurde mit ähnlichem Verfahren das extrahierbare, organisch gebundene Halogen (EOX) bestimmt. In Tab. 4 sind typische Daten für eine Modellsystem (Mg-Al-Silikat, 7% Cl, 4% Aktivkohle, 0,4% Cu(II)) aus einer thermischen Behandlung bei 300° C als Funktion der Reaktionszeit gezeigt [24].

Tab. 4 : Verhalten von organischem Kohlenstoff (TOC), gesamt-organisch gebundenem Chlor (TOX) und extrahierbarem, organischem Chlor (EOX) bei der thermischen Behandlung einer Modellmischung (Mg-Al-silikat, 7% Cl, 4% C, 0,4% Cu als Kupferchlorid) bei 300° C

	Reaktionszeit (Std.)				
	0,25	0,5	1,0	2,0	4,0
PCDD (nmole/g)	7,9	8,8	17,4	21,6	40,2
PCDF (nmole/g)	21,6	26,8	47,4	64,4	101,9
PClBz (nmole/g)	49,7	133,5	239,9	420,1	473,5
Org. Kohlenstoff (%)	3,2 ± 0,2	3,0 ± 0,2	2,95 ± 0,2	2,20 ± 0,1	2,0 ± 0,1
" " (mmole/g)	2,7	2,5	2,46	1,83	1,67
Gesamt Organ.Chlor					
TOX [µg/g]	302	392	456	390	519
[µmole/g]	8,5	11,1	12,9	11,0	14,6
Extrahierb.Organ.Chlor					
EOX [µg/g]	25	69	148	67	115
[µmole/g]	0,71	1,95	4,2	1,9	3,2
EOX/TOC [x 10 ³]	0,26	0,78	1,71	1,04	1,92
TOX/TOC [x 10 ³]	1,03	4,4	5,2	6,0	8,7

Ausgehend von einer Konzentration von 4% (3,33 mmol/g) nimmt der Kohlenstoff im Verlauf der Reaktion ab und nähert sich nach 2- 4 Std. einem Wert um 1,7 mmol/g. Gleichzeitig nimmt das organisch gebundene Chlor (TOX) auf einen Wert von 13-15 µmol/g zu. Aus den Messwerten des TOX und der Kohlenstoffkonzentration lässt sich formal ein Chlorierungsgrad TOX/TOC, d.h. ein Chlor/Kohlenstoffverhältnis berechnen. Dies steigt im Verlauf der Reaktion von $1 \cdot 10^{-3}$ bis auf $8,7 \cdot 10^{-3}$ an, entsprechend der zunehmenden Bildung von hochmolekularen Organochlorverbindungen. Über die Bestimmung des extrahierbaren organisch gebundenen Chlors kann der Anteil der niedermolekularen Komponenten abgeschätzt werden. Dieser liegt nach 15 min. Reaktionszeit bei 8% und erhöht sich auf 17 - 33% nach längerer Versuchsdauer. Außer den summarischen Daten sind auch die Konzentrationen der Chlordioxine,-Furane und -Benzole gezeigt. Hauptkomponenten sind die Chorbazole. Je nach Reaktionszeit beträgt ihr Anteil am TOX 0,4 bis 2,6% , sowie 4,6 bis 15% des extrahierbaren organischen Chlors (EOX).

Neben dem Verhalten der Organohalogenverbindungen wurde auch die Kinetik des Kohlenstoffabbaus und die Freisetzung von Kohlendioxid untersucht. In Abb. 3 sind die Ergebnisse aus der thermischen Behandlung von Flugasche bei 300° und 450° C und einer Reaktionszeit bis zu 6 Std. enthalten. Bei 300° C nimmt nach ca. 2 Std. nach einem Umsatz von ca. 60% die Reaktion merklich ab, bei 450° C ist bereits nach 90 min. ein weitgehender Abbau von 90% des Kohlenstoffs erreicht. In der Abb. 3 sind ebenfalls Werte für das freigesetzte Kohlendioxid enthalten, die durch Adsorption an KOH gemessen wurden. Insgesamt kann damit 85% des abgebauten Kohlenstoffs bilanziert werden. [28, 37]

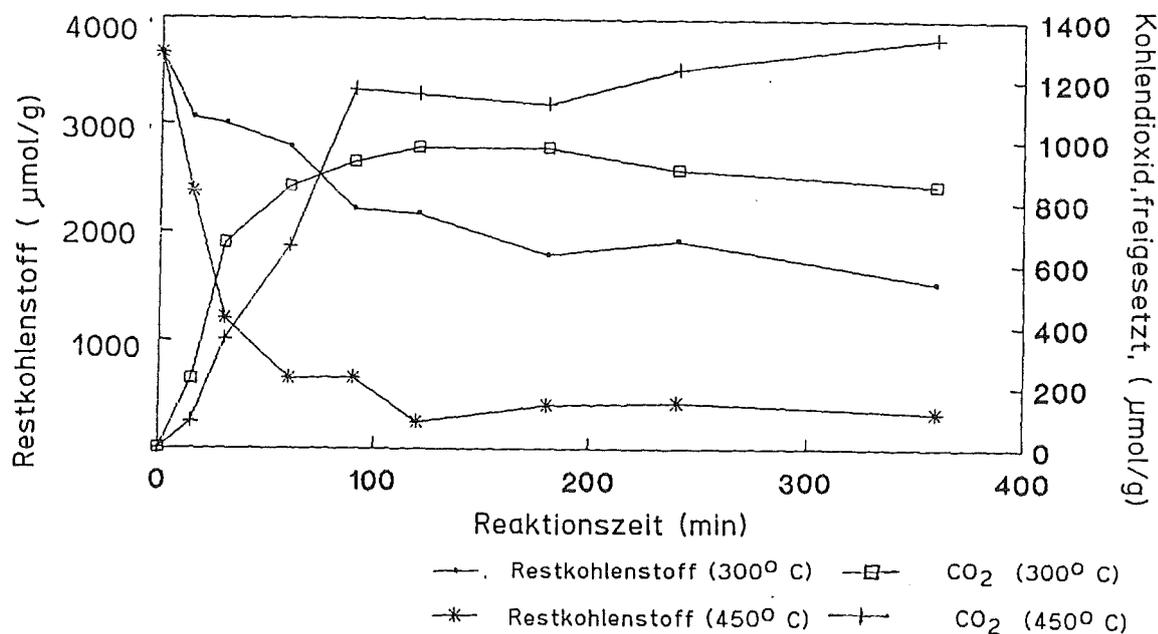


Abb.3 : Abbau von Kohlenstoff in Flugasche bei 300° und 450° C und Freisetzung von Kohlendioxid

Die Verzögerung des Abbaus kann ihre Ursache haben in

- einer Vergiftung des Katalysators bei niederen Temperaturen
- im Verbrauch eines notwendigen Reaktionspartners.

Der Kohlenstoff wird in einer Fest-Fest-Reaktion durch Metallchlorid aktiviert. Bei genügend hohen Konzentrationen des Reaktionspartners ergibt sich eine Reaktion erster Ordnung für Kohlenstoff. Mit dem Fortschritt der Reaktion wird die Konzentration des Metallchlorids in der Umgebung des Kohlenstoffpartikels erniedrigt, so daß die Reaktion verzögert wird. Eine Weiterreaktion hängt von einem diffusionskontrollierten Nachschub des Reaktionspartners oder seiner Neubildung ab, z.B. durch Oxydation von Cu(I) zu Cu(II).

Die Daten des Kohlenstoffabbaus können zunächst in erster Näherung durch eine Reaktion erster Ordnung interpretiert werden. Das Verhalten bei längeren Versuchszeiten wird jedoch besser durch eine Kombination von zwei Reaktionen quasi erster Ordnung beschrieben werden. Es wird folgende Gleichung erhalten:

$$C_t = C_0 * (a * e^{-k_1 * t} + b * e^{-k_2 * t})$$

wobei C_t die Konzentration des Restkohlenstoffs nach einer Reaktionszeit t (min) und C_0 die Ausgangskonzentration ist. Die entsprechenden Konstanten sind

$$\begin{aligned} \text{für } 300^\circ\text{C: } a &= 0,387, & k_1 &= 0,0165 \text{ min}^{-1} \\ b &= 0,613, & k_2 &= 0,0009 \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{für } 450^\circ\text{C: } a &= 0,873, & k_1 &= 0,0431 \text{ min}^{-1} \\ b &= 0,137, & k_2 &= 0,001 \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

Insgesamt wird demnach die Abbaugeschwindigkeit des Kohlenstoffs durch zwei Reaktionen bestimmt, die je nach Temperatur verschieden stark die Abbaugeschwindigkeit beeinflussen.

Der Abbau des Kohlenstoffs kann außer durch chemische Analyse auch durch Einsatz der Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) verfolgt werden. Hierbei wird das Präparat (10 - 40 mg) mit einem konstanten, linearen Temperaturprogramm aufgeheizt (4°C/min). Endotherme oder exotherme Wärmetönungen, die aufgrund von Reaktionen auftreten, können durch Vergleich mit einem inerten Bezugssystem gemessen werden. Charakteristische Größen des Meßverfahrens sind die sog. Peaktemperatur, -die Temperatur, bei der die Reaktion maximalen Umsatz hat-, und die Wärmetönung, positiv oder negativ, in J/g.

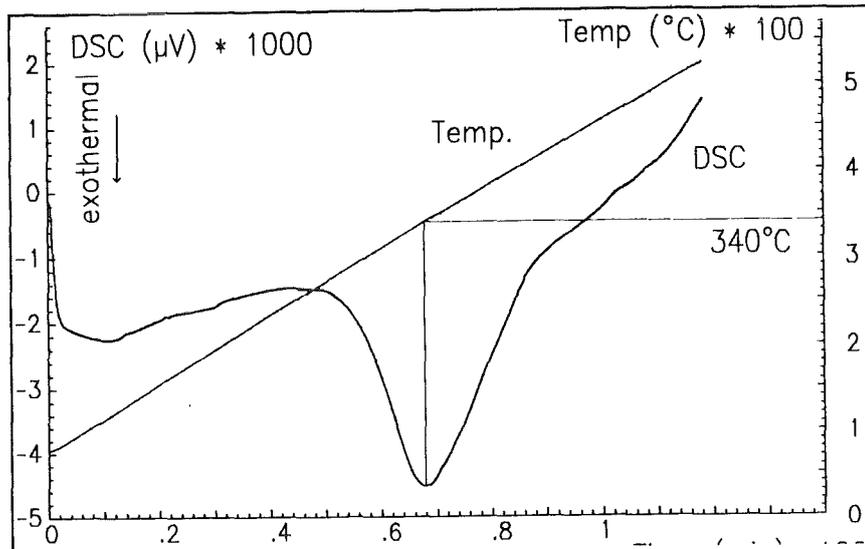


Abb. 4 : DSC-Kurve einer Flugasche

In Abb. 4 ist eine typische DSC-Kurve einer Flugasche dargestellt. Bei etwa 285° C setzt eine exotherme Reaktion ein (Onset-Temperatur), die bei 340° C ihr Peakmaximum erreicht. Aufgrund des bekannten Kohlenstoffgehaltes (4,6%) errechnet sich eine Enthalpie von 13,2 J/mg C, entsprechend einem Betrag von - 158 kJ/mol. Dies ist beträchtlich niedriger als der Wert für die direkte Oxydation des Kohlenstoffs nach $C + O_2 \rightarrow CO_2$ von -393,77 kJ/mol. Mit gleichem Verfahren wurde in Modellmischungen der Einfluß von Metallchloridzusätzen auf den Kohlenstoffabbau studiert: Ohne Metallchlorid erfolgt eine Oxydation von Kohlenstoff (Aktivkohle), beginnend bei 471° C, merklich erst bei 544° C. Der Zusatz von $CuCl_2$ im Konzentrationsbereich von 0,2 bis 5% führt zu einer Erniedrigung der Peaktemperatur bis auf 350° C, die bereits ab einer Cu-Konzentration von 3,5% erreicht wird. Die Wirkung wird noch weiter verstärkt durch Zugabe von KCl, so daß hierbei eine Peaktemperatur von 308° C (Onset-Temperatur 269° C) erhalten wird. Ähnlich effektiv ist Kupferbromid. Bei anderen Cu-Verbindungen liegen die Peaktemperaturen wesentlich höher. Auch bei Zusätzen anderer Metallchloride oder Oxide werden Umsätze erst oberhalb von 400° C erhalten [28,37,38]. Aus diesen Messungen geht hervor, daß Kupferhalogenide sehr wirksam die Oxydationstemperatur des Kohlenstoffs erniedrigen und somit zum Abbau beitragen. Ihre Rolle ist damit eine doppelte: sie sind Katalysatoren beim Transfer von Halogeniden unter Bildung von Organohalogenverbindungen, sowie beim oxydativen Abbau zu Kohlendioxid.

Durch die Kombination der erwähnten Meßmethoden, zusammen mit der Bestimmung relevanter Einzelkomponenten, wie PCDD/PCDF, können Eigenschaften von Flugaschen charakterisiert werden. Dies wird deutlich durch den Vergleich zweier Flugascheproben, A1 und A2, die in der gleichen Anlage vor dem Elektrofilter entnommen wurden. Die Proben wurden durch Analyse des Gehaltes an PCDD/PCDF, an Kohlenstoff, an TOX, sowie durch Peaktemperatur und Enthalpie charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengefasst. Probe A1 enthält bei 1,8% C 36 ng PCDD/g und 81 ng PCDF/g. Der Gehalt an gesamt-organischem Chlor beträgt $160 \pm 11,5 \mu\text{g/g}$. Die DSC-Temperatur ist $353,9^\circ\text{C}$, die dabei auftretende Enthalpie $12,25 \text{ J/mg C}$. Der Kohlenstoffgehalt der Probe A2 liegt deutlich höher bei 7,3%, die PCDD/PCDF-Konzentrationen liegen bei 302 ng/g bzw. 172 ng/g vor. Demgegenüber liegt der TOX-Gehalt bei $127,6 \pm 1,4 \mu\text{g/g}$ als Peaktemperatur und $1,58 \text{ J/mg C}$.

Tab. 5 : Vergleich der Eigenschaften von Flugasche

	Flugasche A1		Flugasche A2	
	unbehandelt	therm. behandelt (300 °C, 2h)	unbehandelt	therm. behandelt (300 °C, 2h)
Tetra CDD	2	24	13	61
Penta DD	1	26	26	61
Hexa CDD	6	50	90	105
Hepta CDD	10	79	84	60
Octa CDD	17	220	89	42
PCDD	36	398	302	329
Tetra CDF	36	96	64	68
Penta CDF	29	128	57	67
Hexa CDF	9	73	30	33
Hepta CDF	8	56	16	13
Octa CDF	-	12	6	-
PCDF	81	366	172	181
PCDD/CDF	117	764	474	510
% C	1,8	n.b.	7,3	n.b.
TOX ($\mu\text{g/g}$)	$160,5 \pm 4,5$	n.b.	$127,6 \pm 1,4$	n.b.
DSC ($^\circ\text{C}$)	353,9	n.b.	331,5	n.b.
Enthalpie (J/mgC)	12,25	n.b.	1,58	n.b.

Mit den Proben wurde zur weiteren Charakterisierung eine thermische Behandlung (300 °C, 2 Std) durchgeführt und die Konzentrationen an PCDD/PCDF bestimmt. Hierbei treten wesentliche Unterschiede auf: In Probe A1 nimmt die

PCDD -Konzentration trotz des niederen Kohlenstoffgehaltes um den Faktor 11, die der PCDF um den Faktor 4,5 zu, während in Probe A2 sowohl PCDD, als auch PCDF nahezu unverändert bleiben. Dies gilt auch für das Kongenerenmuster der Furane, bei den Dioxinen findet eine leichte Dechlorierung mit Bildung von Tetra- und PentaCDD statt. Durch diesen Vergleich der beiden Flugaschen wird deutlich, daß die PCDD/PCDF-Bildung nicht nur von der Konzentration des Kohlenstoffs, sondern auch von dessen Reaktionsfähigkeit abhängt. Diese ist im Präparat A1 weitgehend vorhanden, so daß nur 1,8% C ausreichen um bei nochmaliger thermischer Behandlung 764 ng PCDD/PCDF/ g zu erzeugen. Die gemessene Enthalpie von 12,25 J/mg C liegt vergleichbar mit Proben aus anderen Verbrennungsanlagen. Anders verhält sich Flugasche A2. Trotz des Gehaltes von 7,3% C erfolgt praktisch keine Bildung, obwohl eine exotherme Reaktion bereits bei 331,5° C abläuft. Aus der auftretenden Wärmetönung von nur 1,58 J/mg C ist jedoch ersichtlich, daß die damit verbundene Reaktion im Vergleich zu A1 verschieden sein muß. Anscheinend liegt hier eine Flugasche vor, bei der aufgrund ihrer thermischen Vorgeschichte keine weitere Reaktion möglich ist.

4 Zusammenfassung

Flugasche ist aufgrund ihrer Zusammensetzung an anorganischen Komponenten, speziell durch ihren Gehalt an Chlorid, Übergangs- und Schwermetallen und Kohlenstoffpartikeln ein Reaktionsmedium, in dem im weiten Temperaturbereich von 250° bis 500° C Organohalogenverbindungen entstehen, durch Dechlorierung umgewandelt und abgebaut werden oder durch Verdampfung in die Gasphase übertreten können. Durch Laboruntersuchungen an Flugaschen und Modellsystemen konnten die Reaktionsbedingungen definiert und ein Mechanismus abgeleitet werden, der in der organischen Chemie der flüssigen Phase bekannt ist und nunmehr damit auch für Reaktionen in den Phasen Gas-Feststoff übertragbar ist. Demnach erfolgt im Temperaturbereich um 300° C (275- 350° C) ein direkter Transfer von Halogeniden (Cl, Br) auf das Gerüst der Kohlenstoffpartikel unter Bildung von makromolekularen Organohalogenverbindungen. Die Übertragung ist verbunden mit der Reduktion des Metall-Ions ($Cu^{II} \rightarrow Cu^I$). Um in den Reaktionszyklus wieder zurückkehren zu können, muß in nachfolgender Reaktion mit Sauerstoff eine Reoxydation erfolgen. Ebenfalls metallionen-katalysiert ist der Abbau der Kohlenstoffstrukturen durch Sauerstoff, der bereits ab 300° - 350° C abläuft

und zu Kohlendioxid als Endstufe führt. Nebenprodukte dieser Reaktion sind Organohalogenverbindungen, von denen PCDD/PCDF neben einer Vielfalt anderer Verbindungen im Spurenbereich gebildet werden.

Die Ergebnisse wurden in erster Linie durch Laboruntersuchungen an Flugaschen und Modellsystemen erhalten. Zur weiteren Interpretation sind noch eine Reihe von Fragen offen: So ist es erforderlich die anorganische Zusammensetzung definierten chemisch/mineralogischen Verbindungen zuzuordnen, d.h. die einzelnen relevanten Spezies zu erforschen. Ebenso besteht weitgehend Unklarheit über die Art, Struktur des Kohlenstoffs, des Anteils an funktionellen Gruppen, aus der die Reaktionsfähigkeit und damit die Ausbeute der einzelnen Verbindungsklassen abgeleitet werden kann. Dies ist vorallem von Interesse um das Verhältnis von PCDD/PCDF erklären zu können.

Von weiterer Problematik ist natürlich die Übertragung von Laborexperimenten auf die Verhältnisse in Verbrennungsanlagen. Ausgehend von der Bildung im Brennraum durchlaufen die Partikel eine Reihe von verschiedenen Temperaturzonen, werden an den Wänden der Anlage deponiert um nach unbestimmter Verweilzeit wieder abgelöst und gegebenenfalls erneut adsorbiert zuwerden. Die Verweilzeit der Feststoffe in den jeweiligen Temperaturzonen ist unbekannt, so daß - ausgehend von Labordaten- eine direkte Modellierung der Bildung und Zerstörung von PCDD/PCDF in den Anlagen noch nicht möglich ist.

5 Literatur

- [1] Olie, K., P.L. Vermeulen, O. Hutzinger, *Chemosphere* **6**, 455 (1977)
- [2] Shaub, W.M., W. Tsang in *Human and Environmental Risks of Chlorinated Dioxins and Related Compounds* R.E. Tucker, A.I. Young, a.P. Gray eds. New York Plenum Press, pp731-748 (1983)
- [3] Commoner, B. , T. Webster, K.Shapiro, M.McNamara, Vortrag 78th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, Detroit, Juni 16-21 (1985)
- [4] Eiceman, G.A., H.O. Rghei, *Chemosphere* **11**, 569 (1982)
- [6] H.O. Rghei, G.A. Eiceman, *Chemosphere* **11**, 832 (1982)
- [7] H.O. Rghei, G.A.Eiceman *Chemosphere* **14**, 167 (1985)
- [8] Vogg, H. L. Stieglitz, *Chemosphere* **15**, 1373 (1986)
- [9] Environment Canada: The National Incinerator Testing and Evaluation Program, Two Stage Combustion Prince Edwards Island, Summary Report EPS/UP/1, Sept. 1985
- [10] Löffler, H. in "Messen und Analysieren an Abfallbehandlungsanlagen", K.J. Thome´-Kozmensky, J.Jager,K.E. Lorber eds. EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH. Berlin, p 277 (1987)
- [11] Nottrodt, A. U. Düwel, K. Ballschmiter in *Dioxin, Eine technische, analytische, ökologische und toxikologische Herausforderung*, VDI-Bericht 634, 595, (1987)
- [12] Lamparski, L.L., T.J. Nestrack, *Chemosphere* **10**, 3, (1981)
- [13] Nestrack, T.J., L.L. Lamparski, R.H. Stehl, *Anal.Chem.* **51** , 2273 (1979)
- [14] Karasek, F.W., L.C. Dickson, *Science* **237**, 754 (1987)
- [15] Dickson, L.C., F.W. Karasek, *Chemosphere* **19**, 277 (1989)
- [16] Dickson, L.C., D. Lenoir, O. Hutzinger, *Chemosphere* **19**, 277, (1989)
- [17] Stieglitz, L. H.Vogg, *Chemosphere*, **16**, 1917 (1987)
- [18] Hagenmaier, H.P., M. Kraft, Brunner, H. Haag, R., *Environ.Sci.Technol.* **21**,1080, 1987
- [19.] Hagenmaier, H.P., Brunner, H., Haag, R., Kraft, M., *Environ.Sci.Technol.* **21**, 1085, 1987.
- [20] Hagenmaier, H.P., M. Kraft, R. Haag, H. Brunner, *InternationalConference on Municipal Waste Combustion*, April11-14, 1989, Hollywood, Fl. USA, *Conference Proceedings Vol.2*, p.5B-33.
- [21] Vogg, H. M. Metzger, L. Stieglitz, *Waste Management & Research* (1987), **5**, 285.
- [22] Stieglitz, L., H. Vogg, *Municipal Waste Incineration , Proceedings*, p 37-47, Oct. 1-2, 1987, Montreal, Quebec, Canada

- [23] Stieglitz, L., G. Zwick, J. Beck, W. Roth, H. Vogg Chemosphere 18, 1219 (1989)
- [24] Stieglitz, L., H. Vogg, G. Zwick, J. Beck, H. Bautz Chemosphere, im Druck
- [25] Stieglitz, L., H. Vogg, ISWA 88, Proceedings of the 5th International Solid Waste Conference, Sept. 11-16, 1988, Copenhagen, DK, Vol.1, 331-335, 1988, Academic Press.
- [26] Vogg, H. J. Vehlow, L. Stieglitz in Dioxin, Eine technische, analytische, ökologische und toxikologische Herausforderung, VDI-Bericht 634, 541, (1987)
- [27] Stieglitz, G. Zwick, J. Beck, H. Bautz, W. Roth Chemosphere 19, 283 (1989)
- [28] Schwarz, G. Dissertation Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg 1991
- [29] Schwarz, G. , L. Stieglitz, W. Roth , Organohalogen Compounds, Dioxin 90-EPRI-Seminar, ed. O. Hutzinger, H. Fiedler, Ecoinforma Press , Vol 3.p 169, 1990
- [30] Nonhebel, D.C., Chem.Soc. (London) Spec.Publ. 24, 409 (1970)
- [31] Gullett, B.K., K.R. Bruce, L.O. Beach, Waste Management & Research (1990) 8 , 203.
- [32] Hundesrügge, T., K.H. Nitsch, W. Rammansee, P. Schöner, Müll und Abfall, 6/89, 318.
- [33] Stieglitz, L., G. Zwick, J. Beck, H. Bautz, W. Roth, Chemosphere 20, 1963, (1990)
- [34] Griffin, R.D. Chemosphere 15, 1987, (1986)
- [35] Metzger, M. Fresenius Z. Anal. Chem. 327, 726, (1987)
- [36] Schleihauf, J. Diplomarbeit Ruprecht-Karl-Universität Heidelberg 1992
- [37] Schwarz, G., L. Stieglitz, zur Publikation eingereicht bei Chemosphere
- [38] Eichberger, M., Diplomarbeit Ruprecht-Karl-Universität Heidelberg 1992

Versuche zur chemisch-oxidativen Zerstörung primärseitig gebildeter Dioxine/Furane

H. Vogg, H. Hunsinger
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Laboratorium für Isotopentechnik

1 Einleitung

Das Auftreten von Dioxinen/Furanen bei Abfallverbrennungsprozessen beruht vorzugsweise auf De-Novo-Synthesen bei der Abkühlung der Rauchgase, vor allem im Temperaturbereich zwischen 250 und 450 °C. In heterogenen Gasphasenreaktionen spielen als Reaktanden die Flugstäube mit ihren wichtigen Inhaltsstoffen, z.B. dem organischen Kohlenstoff, den Alkali- und Erdalkali-Chloriden sowie den meist ebenfalls in Chloridform vorliegenden Metallaktivatoren, aus der Gasphase vor allem der Sauerstoffgehalt und der anwesende Wasserdampf die dominierende Rolle. Dioxine/Furane können als intermediär auftretende Produkte bei der Oxichlorierung von aktiven Kohlenstoff-Spezies verstanden werden [1 - 4].

Es lag nahe, zu vermuten, daß dieser Prozeß chemisch-oxidativer Umwandlung von partikulärem Kohlenstoff zu CO bzw. CO₂ durch gezielte Zugabe von Oxidantien beschleunigt bzw. eventuell zu niedrigeren, im Hinblick auf die De-Novo-Bildung von Dioxinen/Furanen weniger kritischen Temperaturen, z.B. unterhalb 200 °C, verschoben werden kann. Möglicherweise sollte dadurch aber auch eine Zerstörung schon vorhandener, primärseitig gebildeter Dioxine/Furane noch nachträglich gelingen.

Dieser Idee folgend wurden 1989 an der Pilot-Hausmüllverbrennungsanlage TAMARA des Kernforschungszentrums Karlsruhe erste Versuche mit Wasserstoffperoxid, injiziert ins Rohgas bei 220 °C, durchgeführt. Wasserstoffperoxid wurde gewählt, weil einerseits seine Oxidationswirkung über freie OH-Radikale in Verbindung mit den im Rohgas als Flugstaubinhaltsstoffe anwesenden Metallkatalysatoren als besonders vorteilhaft eingeschätzt wurde, andererseits kein nachteiliges Reaktionsprodukt aus dem Oxidationsmittel selbst resultiert. Diese Versuche waren auf Anhieb sehr ermunternd, so daß daraus bis heute ein breit angelegtes

Untersuchungsprogramm sich entwickelte, über dessen aktuellen Stand nachfolgend berichtet wird.

Um die logische Verkettung der einzelnen Versuchsabschnitte nachvollziehen zu können, werden in Kapitel 2 die ersten sog. Bypaß-Versuche an TAMARA, die an anderer Stelle bereits publiziert wurden [5], nachrichtlich nochmals erwähnt. In Kapitel 3 wird auf die sog. Fullscale-Versuche an TAMARA eingegangen, die den gesamten Rauchgasstrom zum Untersuchungsgegenstand hatten. In Kapitel 4 werden Experimente an einer Bypaß-Versuchsstrecke einer großtechnischen Hausmüllverbrennungsanlage behandelt.

2 Bypaß-Versuche an TAMARA

Sämtlichen an TAMARA durchgeführten Versuchen muß vorausgeschickt werden, daß im Rohgas von TAMARA aufgrund hervorragenden Ausbrands, der sich in CO-Werten $< 5 \text{ mg/Nm}^3$ sowie C-Gehalten im Flugstaub von 0,1 - 0,2% ausdrückt, fast ausschließlich gasförmige Dioxin/Furan-Spezies vorliegen. Dieser Sachverhalt bedeutet einerseits zwar momentan eine Nichtvergleichbarkeit zu den realen Verhältnissen in großtechnischen Anlagen, andererseits werden dadurch jedoch absehbare künftige Entwicklungen an Großanlagen vorweg genommen, die auf abgasseitige weitere Ausbrandverbesserungen abzielen mit der Folge, daß Restmengen gebildeter Dioxine/Furane dann auch dort gasförmig auftreten werden.

Da eine zeitgleiche Beprobung des Rohgases vor und nach der Injektionsstelle für das Wasserstoffperoxid zum damaligen Zeitpunkt (1989) noch nicht zur Verfügung stand, wurden die Versuche so organisiert, daß während 4 Stunden zunächst ohne Wasserstoffperoxidzugabe der Grundzustand ermittelt und unmittelbar danach anschließend, ebenfalls über 4 Stunden sich erstreckend, jetzt aber mit Wasserstoffperoxid-Dosierung, der neue veränderte Zustand beprobt wurde.

Das Versuchsschema für diese 89iger Bypaß-Experimente an TAMARA ist in Abbildung 1 dargestellt.

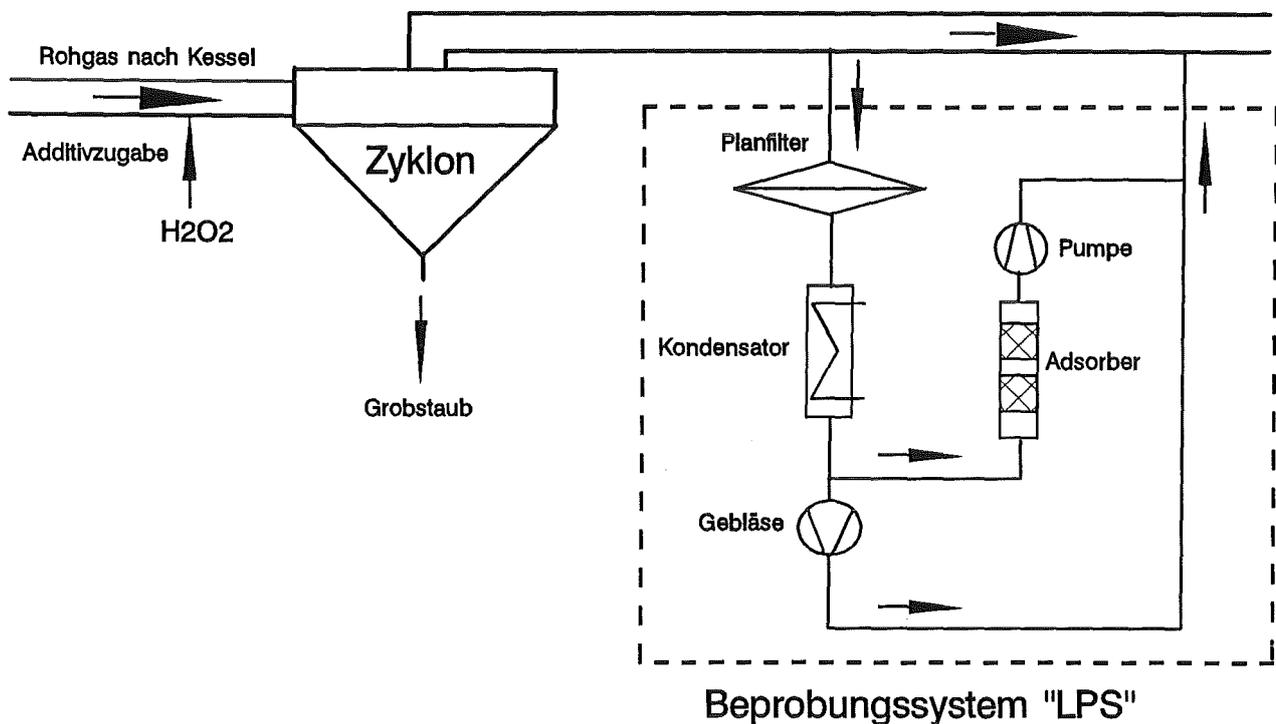


Abb. 1: Versuchsschema für Bypaßversuche an TAMARA

Die H_2O_2 -Injektion wurde so gewählt, daß eine Rohgaskonzentration von $80 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{Nm}^3$ sich einstellte. Die Verweilzeit des zugegebenen H_2O_2 bis zum BeprobungsfILTER lag im Bereich von ca. 1 Sekunde, die mittlere Belegung des Filters mit Rohgasstaub betrug ca. $9 \text{ mg Staub}/\text{cm}^2$.

Es wurde eine signifikante Zerstörung sowohl von Dioxinen als auch von Furanen gefunden. Die Zerstörungsgrade bei diesen mehr orientierend als systematisch angelegten Versuchen erreichten 60 bis 99%. Trends deuteten darauf hin, daß eine 8%ige H_2O_2 -Lösung eine günstigere Wirkung als eine auf 0,25% verdünnte H_2O_2 -Lösung aufweist.

Der Mechanismus der Dioxin/Furan-Zerstörung blieb vorläufig unklar, wenngleich Hinweise vermuten lassen, daß die abgeschiedenen und vom Rohgas durchströmten Flugstäube eine katalytische Rolle bei der oxidativen Zersetzungsreaktion spielen.

Um die halbtechnische Übertragbarkeit zu testen, wurde beschlossen, TAMARA rohgasseitig mit einem Gewebefilter auszustatten und eine zeitgleiche Beprobung auf Dioxine/Furane, einerseits rohgasseitig vor der Additiv-Injektion, andererseits reingasseitig hinter dem Gewebefilter, mit Hilfe jeweils eines Langzeitprobenahme-Systems (LPS) [6] zu installieren. Über erste Ergebnisse an diesem so modifizierten Entstaubungssystem von TAMARA wird nachfolgend berichtet.

3 Fullscale-Versuche an TAMARA

Das neue Entstaubungskonzept von TAMARA ist in Abb. 2 dargestellt.

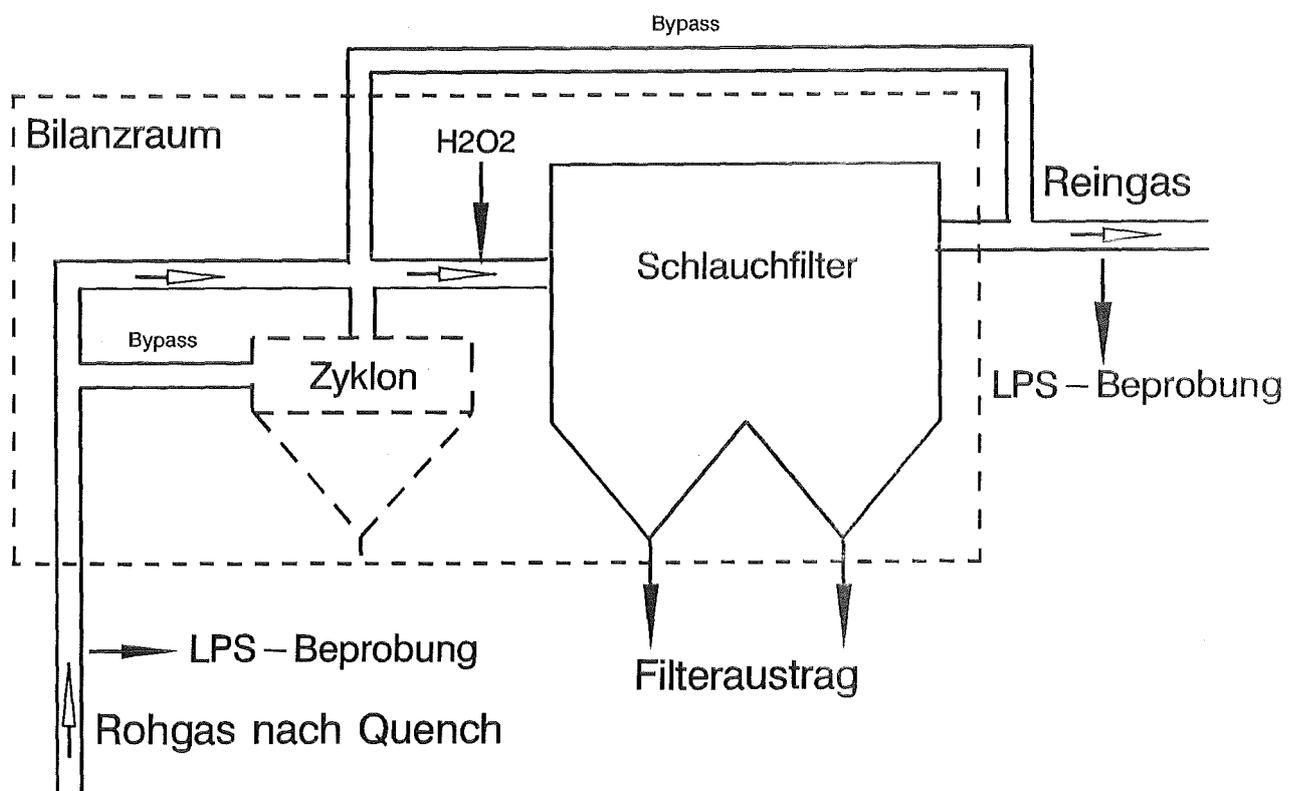


Abb. 2: Neues Entstaubungskonzept von TAMARA

Wahlweise kann die Anlage nur mit Zyklon, nur mit Gewebefilter oder auch in hintereinander geschalteter Kopplung mit beiden Aggregaten betrieben werden. Für die H_2O_2 -Versuche war nur das Gewebefilter in Funktion. In Abbildung 2 eingezeichnet sind auch die beiden simultan arbeitenden LPS-Systeme für die Beprobung der Dioxine/Furane, ferner ist auch die Position der H_2O_2 -Injektion zu sehen.

Das Gewebefilter selbst besteht aus 36 PTFE-Nadelfilz-Filterschläuchen mit Goretex-Membran, die ausgewählt wurden, weil damit eine besonders gute Entstaubung für die sehr fein dispersen Rohgasstäube in TAMARA sicherzustellen war. Dies wurde in der Praxis auch bestätigt. Ausgehend von einer Rohgasstaubkonzentration von ca. 400 - 500 mg/Nm³ läßt sich durch das Gewebefilter eine Verminderung auf < 0,4 mg Staub/Nm³ erreichen, was einem Abscheidegrad von > 99,9% entspricht. Die Abreinigung der Filterschläuche erfolgt im Abstand von 30 Minuten mit einer Pausenzeit von 60 Sekunden für alle 6 Schlauchreihen, nachdem, ausgehend von einem anfänglichen Druckverlust von 9 - 10 mbar, ein maximaler Druckverlust von 13 - 14 mbar erreicht ist.

Anknüpfend an die Orientierungsversuche aus 1989 wurde im Juni 1991 eine erste Meßkampagne, bestehend aus 2 Grundversuchen ohne H₂O₂-Zugabe sowie 2 Versuche mit H₂O₂-Injektion, letztere unter Beibehaltung der injizierten H₂O₂-Menge von 80 mg/Nm³, durchgeführt. Die Rauchgasdaten lagen bei 430 mg Staub, 490 mg HCl, 160 mg SO₂, 160 g H₂O, bezogen jeweils auf 1 Nm³, der Sauerstoffgehalt bei 12% trocken. Die Gewebefilter-Eintrittstemperatur betrug 195 °C, die Austrittstemperatur 180 °C.

Bei den Grundversuchen ohne Additivzugabe waren die Dioxin/Furan-Rohgas- und Reingaskonzentrationen identisch.

Ohne ersichtlichen Grund - sowohl die Verbrennungsbetriebsdaten als auch die Zusammensetzung der Flugstäube, letztere quantitativ analysiert auf alle interessierenden Inhaltsstoffe, wurden in Betracht gezogen - wichen die Ergebnisse für die beiden H₂O₂-Versuche sehr voneinander ab. Während als Zerstörungsgrade bei Versuch 1 für Dioxine lediglich 40% und für Furane sogar nur 10% ermittelt wurden, wurde bei Versuch 2 sowohl für Dioxine als auch Furane eine Minderung von 90% gefunden.

Diese starke Streuung der Resultate setzte sich in einer weiteren, insgesamt 16 Einzelversuche umfassenden Meßkampagne, alle mit H₂O₂-Dosierung, im September 1991 fort. Ziel dieser Versuche war es, den Einfluß der H₂O₂-Konzentration im Rauchgas auf die Zerstörungseffizienz der Dioxine/Furane zu bestimmen. Es wurden 4 Konzentrationen zwischen 50 mg H₂O₂/Nm³ und 400 mg H₂O₂/Nm³, jeweils um den Faktor 2 sich verdoppelnd, eingestellt. Zusätzlich wurde jeweils noch ein unmittelbar auf das Erstexperiment folgendes Wiederholexperiment durchgeführt. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse.

Tab. 1: Rohgas/Reingas-Vergleich in Abhängigkeit der zudosierten H₂O₂-Konzentration

50 mg H ₂ O ₂ /Nm ³				100 mg H ₂ O ₂ /Nm ³			
		Rohgas ng/Nm ³	Reingas ng/Nm ³			Rohgas ng/Nm ³	Reingas ng/Nm ³
(1)	PCDD	8	6	(3)	PCDD	13	8
	PCDF	16	13		PCDF	11	10
(2)	PCDD	8	11	(4)	PCDD	9	4
	PCDF	9	15		PCDF	12	16

200 mg H ₂ O ₂ /Nm ³				400 mg H ₂ O ₂ /Nm ³			
		Rohgas ng/Nm ³	Reingas ng/Nm ³			Rohgas ng/Nm ³	Reingas ng/Nm ³
(5)	PCDD	5	9	(7)	PCDD	12	7
	PCDF	16	8		PCDF	10	8
(6)	PCDD	11	8	(8)	PCDD	11	4
	PCDF	33	11		PCDF	12	5

Die daraus resultierenden Zerstörungsgrade in Abhängigkeit der H₂O₂-Konzentration sind in Abbildung 3 zusammengestellt.

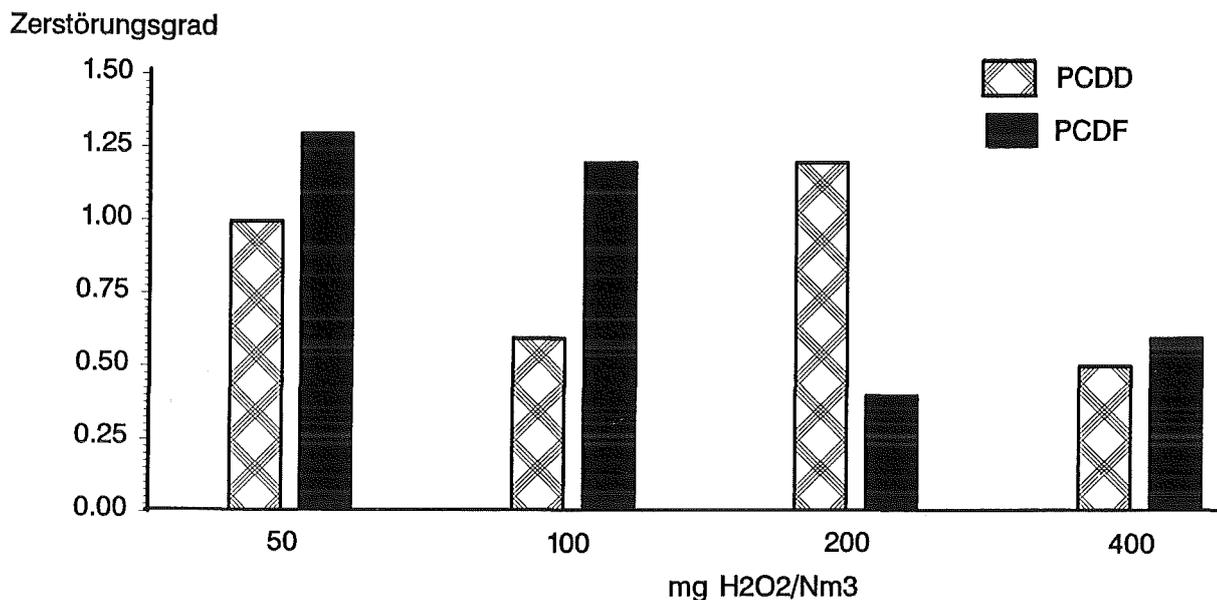


Abb. 3: Dioxin/Furan-Zerstörungsgrade in Abhängigkeit der H₂O₂-Konzentration

Mit zunehmender H₂O₂-Konzentration ist offensichtlich ein positiver Zerstörungseffekt verbunden, wenngleich die früheren günstigen Ergebnisse mit nur 80 mg/Nm³ H₂O₂-Dosierung nicht reproduziert werden konnten.

Ursache für die großen Schwankungen in den Resultaten und die insgesamt nicht befriedigende Zerstörungsausbeute ist vermutlich die Tatsache, daß die auf der Gewebe-Membran während eines Abreinigungszyklus aufgebaute Flugstaubschicht nicht ausreicht, um die Oxidationsreaktion durch das H₂O₂ voll zur Entfaltung zu bringen. Im Vergleich zu den Bypaß-Versuchen aus dem Jahre 1989, bei denen die mittlere Staubbelegung des Filters ca. 9 mg/cm² betrug, werden auf dem Gewebefilter bei der bisherigen Betriebsweise nur ca. 0,25 mg Flugstaub/cm² erreicht. Dies entspricht einer Filterkuchenschicht von lediglich ca. 10 µm. Außerdem muß in Betracht gezogen werden, daß es sich bei Verwendung der Goretex-Membran um eine reine Oberflächenfiltration handelt, mit der im vorliegenden Anwendungsfall negative Folge, daß nahezu keine Staubreste unmittelbar nach der Abreinigung auf dem Filter verbleiben. Als nächstes wird daher versucht werden, die Reinigungszyklen zu verlängern und damit die Filterkuchenschicht zu vergrößern. Auch an Staub-Rezirkulation ist gedacht. Notfalls muß auf Schläuche mit Tiefenfiltrationswirkung übergegangen werden.

4 Bypaß-Versuche an einer großtechnischen Hausmüllverbrennungsanlage

Unabhängig von den mehr grundlagenorientierten Untersuchungen an TAMARA bestand sehr frühzeitig Interesse, den Einfluß von Oxidantien auf eine mögliche In-situ-Zerstörung von Dioxinen/Furanen sofort auch an realen Großanlagen zu testen. Zwei Voraussetzungen sollten dabei erfüllt sein: Als zentrales Entstaubungsaggregat sollte ein Gewebefilter vorhanden sein, der angeströmte Filterkuchen aber nicht mit Kalkadditiven, z.B. aus einem vorgeschalteten Sprühtrockner bei Trockensorptionsverfahren, und dessen Reaktionsprodukten vermengt bzw. verdünnt sein.

Als Lösung bot sich eine Versuchsanlage der Firma Noell, installiert am MHKW Würzburg, an, die die genannten Randbedingungen erfüllte. In einem sog. Technologietransfer-Kooperationsvertrag zwischen den Firmen Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH und Noell GmbH Würzburg wurden gemeinsame Versuche an der Teststrecke vereinbart und mit den experimentellen Arbeiten im Herbst 1991 begonnen.

Die Versuchsanlage erlaubt bis zu 5000 m³ Rohgas des MHKW Würzburg direkt hinter Kesselausgang in einem Bypaß abzuzweigen und durch die Noell-eigene Teststrecke zu leiten. Ähnlich wie bei TAMARA besteht das Gewebefilter ebenfalls aus Teflonschläuchen, ausgerüstet mit Oberflächenmembranen, allerdings von verschiedenen Herstellern. Im Gegensatz zu TAMARA verbleiben beim Abreinen Restmengen Staub auf dem Filter, was in einem hohen Anfangsdruckverlust von 20 mbar zum Ausdruck kommt. Der maximale Druckverlust bei den Experimenten betrug 28 mbar. Um gezielt bestimmte Temperaturen zwischen 220 °C und 160 °C einstellen und deren Einfluß auf das Untersuchungsergebnis studieren zu können, wurde die Versuchsanlage zusätzlich noch mit einer Wasserquenche ausgestattet.

Den für die nachfolgend beschriebenen H₂O₂-Versuche relevanten Ausschnitt aus der Teststrecke zeigt Abbildung 4.

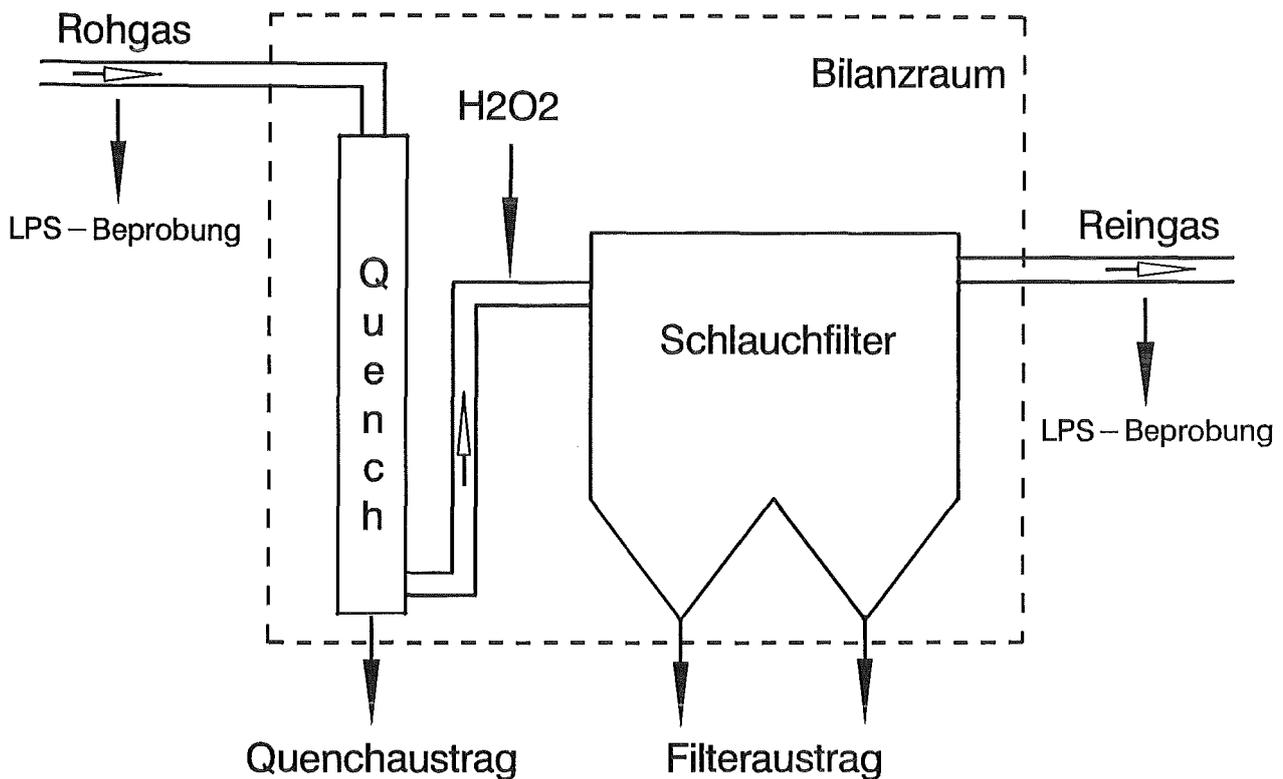


Abb. 4: Teilausschnitt der Testanlage der Firma Noell am MHKW Würzburg

Eingezeichnet in Abbildung 4 sind die Bilanzraumgrenzen sowie die gaseitigen Beprobungen mit 2 installierten LPS, ferner die Beprobungsstellen für die Feststoffausträge. Für die Versuche selbst wurde die Anlage mit einem Rohgasvolumenstrom von ca. 3500 Nm³/h betrieben. Der Abreinigungszyklus für die Filterschläuche betrug 30 Minuten; die mittlere Massenbelegung mit Staub auf dem Filter kann mit ca. 1 mg/cm² angegeben werden.

In Abschnitt 4.1 wird zunächst auf die bisher vorliegenden Erkenntnisse, betreffend ausschließlich den Bilanzraum selbst, ohne H₂O₂-Dosierung eingegangen. In Kapitel 4.2 wird über die bisherigen Versuche mit H₂O₂-Injektion berichtet.

4.1 Bilanzraum-Gewebefilter

Rohgas-Beprobungen mit Hilfe des im KfK entwickelten Langzeitprobenahmesystems [8] haben den großen Vorteil, daß dadurch die Verteilung von Dioxinen/Furanen nicht nur auf die beiden Korngrößen Grobstaub-Feinstaub, sondern auch auf gesamtpartikelförmige Spezies einerseits, gasförmige Spezies andererseits ermittelt werden kann. In einem vierstündigen Beprobungsexperiment vom Dezember 1991 wurden bei einem Rohgas-Staubwert von 2,02 g/Nm³ für die Würzburger Testanlage die in Tabelle 2 wiedergegebenen Erkenntnisse gewonnen.

Tab. 2: Dioxin/Furan-Rohgaskonzentrationen [ng/Nm³]
Versuch W31/01

	Grobstaub	Feinstaub	Kondensat	PUR-Schaum	Σ
08CDD	47,4	-	-	-	47,4
H7CDD	19,7	0,5	0,4	-	20,6
H6CDD	14,1	0,9	1,8	0,6	16,8
P5CDD	5,4	-	0,3	0,2	5,9
T4CDD	2,7	-	1,4	0,6	4,7
PCDD	89,3	0,8	3,9	1,4	95,4
08CDF	-	-	-	-	-
H7CDF	0,8	-	0,7	0,4	1,9
H6CDF	13,7	0,3	5,6	2,4	22,0
P5CDF	31,3	0,6	16,5	9,0	57,4
T4CDF	33,4	0,4	14,2	20,3	68,3
PCDF	79,2	1,3	37,0	32,1	149,6

Die Ergebnisse bedeuten für das Rohgas einen abgeschätzten TE-Wert von 4 ng/Nm³. Sie zeigen darüber hinaus, daß ca. 5% der Dioxine und ca. 46% der Furanen im Rohgas gasförmig vorliegen.

Die Ergebnisse für den Bilanzraum Gewebefilter zeigt Tabelle 3. Den Berechnungen liegt ein Gasvolumenstrom von 3400 Nm³/h und ein Staubaustrag aus dem Gewebefilter von 6,125 kg/h zugrunde. Die Quenchausträge können vernachlässigt werden. Zu den Reingaswerten ist zu bemerken, daß nahezu ausschließlich gasförmige Dioxine/Furane gefunden wurden. Der Reingas-Staubgehalt wurde zu 3,5 mg/Nm³ ermittelt.

Tab. 3: Gewebefilterbilanz [$\mu\text{g}/\text{h}$]
Versuch W31/01

	Rohgaseintritt	Gewebefilteraustritt	Reingasaustritt
08CDD	161,4	84,5	3,7
H7CDD	69,9	72,3	0,5
H6CDD	57,1	63,1	0,9
P5CDD	19,6	40,4	0,2
T4CDD	15,8	22,7	0,1
PCDD	324,8	283,0	5,5
08CDF	-	-	-
H7CDF	6,5	21,4	-
H6CDF	75,3	83,3	0,8
P5CDF	195,5	175,2	2,3
T4CDF	232,6	194,8	2,3
PCDF	509,9	474,7	5,5

Im Rahmen zu erwartender, nicht allzu großer Genauigkeiten geht die Dioxin/Furan-Bilanz erstaunlich gut auf, was vor allem im Hinblick auf das Rohgas eine gelungene repräsentative Beprobungstechnik unter Beweis stellt.

Das gefundene Rohgas/Reingas-Ergebnis darf als hervorragend bezeichnet werden, liegen doch sowohl die Dioxin- als auch Furan-Werte im Reingas bei lediglich ca. 1% der Rohgaswerte. Dies bedeutet, daß im untersuchten vorliegenden Fall der vorgeschriebene Emissionsgrenzwert von 0,1 ng TE/Nm³ bereits hinter dem Gewebefilter als erster Rauchgasreinigungsstufe deutlich unterschritten wird. Obwohl ca. fast die Hälfte der zum TE-Wert besonders beitragenden Furane im

Rohgas gasförmig vorliegen, wird offensichtlich aufgrund der langsamen Anströmung des Filterkuchens (1 cm/s) in Verbindung mit dem zu 0,9% ermittelten Kohlenstoffgehalt der Flugstäube eine vorzügliche adsorptive Reinigung für das Rohgas erreicht.

4.2 H₂O₂-Injektion

Im Anschluß an das in 4.1 beschriebene Bilanzierungsexperiment wurde einen Tag später ein analoger Versuch, diesmal aber mit H₂O₂-Eindüsung durchgeführt. Die H₂O₂-Zugabe wurde 15 Stunden vor Beginn der wiederum über 4 Stunden sich erstreckenden Beprobung gestartet. Es wurde eine H₂O₂-Rohgaskonzentration von 200 mg/Nm³ eingestellt und dazu eine 15%ige H₂O₂-Lösung verwendet. Tabelle 4 zeigt zunächst wiederum die bei diesem Versuch ermittelten Dioxin/Furan-Rohgaskonzentrationen.

Tab. 4: Dioxin/Furan-Rohgaskonzentrationen [ng/Nm³]
Versuch W31/02

	Grobstaub	Feinstaub	Kondensat	PUR-Schaum	Σ
08CDD	33,2	-	-	-	33,2
H7CDD	14,8	1,2	1,4	-	17,4
H6CDD	14,6	0,3	3,6	-	18,5
P5CDD	8,9	-	3,5	-	12,4
T4CDD	4,5	-	1,2	0,3	6,0
PCDD	76,0	1,5	9,7	0,3	87,5
08CDF	-	-	-	-	-
H7CDF	0,9	0,8	1,8	0,8	4,3
H6CDF	16,8	1,8	10,0	3,6	32,2
P5CDF	43,5	0,8	24,6	5,5	74,4
T4CDF	45,3	0,3	18,9	17,0	81,5
PCDF	106,5	3,7	55,3	26,9	192,4

Obige Rohgaswerte entsprechen einer abgeschätzten TE-Konzentration von 5,5 ng/Nm³. Die gasförmigen Anteile sind ähnlich wie bei Versuch W31/01, sie tragen zum TE-Wert mit ca. 40% bei.

Die Bilanzergebnisse sind in Tab. 5 zusammengestellt. Sie basieren auf einem Gasdurchsatz von 3000 Nm³/h und einem durch Wägung bestimmten Staubaustrag aus dem Gewebefilter von 4,675 kg/h. Das Reingas enthielt wiederum nur gasförmige Dioxine/Furane, der Reingasstaubwert betrug 3,9 mg/Nm³.

Tab. 5: Gewebefilterbilanz [$\mu\text{g/h}$]
Versuch W31/02

	Rohgaseintrag	Gewebefilteraustrag	Reingasaustrag
08CDD	98,4	50,5	-
H7CDD	51,1	46,8	1,3
H6CDD	54,9	45,8	1,5
P5CDD	36,4	29,5	-
T4CDD	17,8	10,3	0,2
PCDD	258,6	182,9	3,0
08CDF	-	-	-
H7CDF	12,6	28,5	0,3
H6CDF	95,5	95,4	1,2
P5CDF	219,4	195,4	3,1
T4CDF	240,7	167,4	3,2
PCDF	568,2	468,7	7,8

Wie im Vergleichsexperiment 01 wurden auch bei Versuch 02 die Dioxin/Furan-Konzentrationen des Rohgases auf ca. 1% im Reingas gemindert, d.h. hinter dem Gewebefilter liegt eine sichere Unterschreitung des 0,1 ng TE/Nm³ Grenzwertes vor. Der Kohlenstoffgehalt der Filterstäube war 1,0%.

Auch wenn im Bilanzvergleich bei Versuch 02 vor allem bei den Dioxinen ein möglicherweise reales Defizit, verursacht durch die H₂O₂-Injektion, nicht zu übersehen ist, dürfen diese Ergebnisse keinesfalls schon als Beleg dafür angesehen werden, daß mit H₂O₂ in Kombination mit einem Gewebefilter eine Zerstörung von Dioxinen auch großtechnisch gelingt. Dazu ist der gefundene Effekt zu gering und nicht signifikant genug.

Verglichen mit den in Abschnitt 3 skizzierten TAMARA-Versuchen ist dieser Sachverhalt keinesfalls überraschend, nachdem die mittlere Staubmassenbelegung des Filters auch beim Würzburger Versuch mit 0,75 mg/cm² lediglich um den Faktor 3 erhöht war. Von den Bypaß-Versuchen an TAMARA (Kap. 2) ist man bezüglich der Filterbelegung immer noch mehr als den Faktor 10 entfernt.

Wir werten diese Erkenntnis als wichtiges Zwischenergebnis, den eingeschlagenen Weg weiter zu verfolgen, d.h. dafür Sorge zu tragen, daß die verfahrenstechnischen Voraussetzungen zur Realisierung dickerer Filterkuchenschichten konsequent in die Tat umgesetzt werden.

5 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Das 1989 in Bypaß-Experimenten an TAMARA erstmalig gefundene Ergebnis einer möglichen Zerstörung von Dioxinen/Furanen durch Injektion von Wasserstoffperoxid ins Rohgas von Abfallverbrennungsanlagen wurde im Detail weiter studiert und die Übertragbarkeit auf die großtechnische Praxis durch Einbeziehung von Entstaubungsapparaten auf Gewebefilterbasis sowohl an TAMARA als auch an einer Versuchsanlage der Firma Noell, angekoppelt an das MHKW Würzburg, getestet. Die dabei gewonnenen wichtigsten Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Am TAMARA-Gewebefilter wurde eine Zerstörung gasförmiger Dioxine/Furane beobachtet, allerdings mit starker Streuung der Versuchsergebnisse und mit gegenüber früher schlechteren Zerstörungsausbeuten. Ursache dafür dürfte mit ziemlicher Sicherheit die bei diesen Versuchen sehr dünne Filterbelegung mit Flugstaub sein, die lediglich 0,25 mg/cm², gleichbedeutend eine Schichtdicke von ca. 10 µm, betrug.
- An der Würzburger Testanlage treten im Gegensatz zur nur gasförmige Dioxine/Furane produzierenden TAMARA-Anlage sowohl an Partikel angelager-

te als auch gasförmige Dioxine/Furane auf. Die Kohlenstoffgehalte der Flugstäube sind mit ca. 1% gegenüber TAMARA um den Faktor 10 erhöht. Dies läßt Adsorptionsreaktionen auf dem Gewebefilter vermuten, die die Wirkung des H₂O₂ überlagern.

- In der Tat wurde an der Würzburger Anlage auch ohne H₂O₂-Addition ein Rohgas/Reingas-Verhältnis der Dioxin/Furan-Konzentrationen von 100 gefunden, verbunden mit einer starken adsorptiven Eliminierung gasförmiger Spezies. Die Reingaswerte liegen signifikant < 0,1 ng TE/Nm³.
- Ein Minderungseffekt durch Zugabe von H₂O₂ darf beim Würzburger Versuch bestenfalls als angedeutet, keinesfalls aber als gesichert gelten. Ursache dafür dürfte auch hier die zu geringe Staubschicht von lediglich 0,75 mg/cm² sein.
- Die technischen Versuche, sowohl an TAMARA als auch in Würzburg, werden konsequent fortgesetzt. Die Bemühungen werden vor allem darauf ausgerichtet sein, dickere Filterstaubschichten auf großtechnischen Gewebefiltern zu realisieren. Zu gegebenem Zeitpunkt wird über die dann vorliegenden Ergebnisse wieder berichtet werden.

6 Literatur

- [1] Vogg, H., Stieglitz, L., Chemosphere 15 (1986) 1373
- [2] Vogg, H., Metzger, M., Stieglitz, L., Waste Management and Research 5 (1987) 285
- [3] Vogg, H., et al., VGB Kraftwerkstechnik 69 (1989) 795
- [4] Stieglitz, L., et al., Chemosphere 16 (1987) 1917
- [5] Vogg, H., Hunsinger, H., Stieglitz, L., Chem. Eng. Technol. 13 (1990) 221
- [6] Merz, A., Becker, E., Schweizer Maschinenmarkt, 50 (1990)
- [7] Vogg, H., Organohalogen Compounds, Vol. 6, (1992), Bd. 1 (im Druck)
- [8] Merz, A., Vogg, H., vorliegender KfK-Report Nr. 5000 (1992)

Modellansätze zum Betriebsverhalten einer Rostfeuerung am Beispiel TAMARA

Th. Behrendt, H. Dittrich, A. Lubecki

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Laboratorium für Isotopentechnik

1 Einleitung

In der Hausmüllverbrennung werden immer höhere Anforderungen an die Qualität der Endprodukte gestellt. Bei der Schlacke wird ein maximaler Ausbrand und ein minimaler Gehalt an mobilisierbaren Schwermetallen angestrebt. Das Abgas, welches den Feuerraum verläßt, soll wenig Flugstäube enthalten und muß möglichst frei von organischen Spurenstoffen sein. Ebenso muß der Restgehalt an Kohlenmonoxid im Abgas bei möglichst geringer Stickoxidbildung minimal gehalten werden.

Diesen Forderungen kann man nur dann nachkommen, wenn es gelingt, den Verbrennungsprozeß kontrolliert ablaufen zu lassen. Jede Feuerungsregelung leidet darunter, daß die Zusammensetzung und die Eigenschaften des eingebrachten Mülls unvorhersehbar schwanken. Die Messung der im Feuerraum freigesetzten Wärme (Dampfmenge) und der Sauerstoffgehalt im Rauchgas werden dabei oft als Hilfsmittel verwendet, um Schwankungen auszugleichen. Diese Hilfsmittel reichen allerdings nicht aus, um alle Eigenschaften, die für einen kontrollierten Verbrennungsablauf bekannt sein müssen, vollständig zu erfassen.

Ein Optimum an Information über den Verbrennungsprozeß erhält man erst, wenn Rechenmodelle eingesetzt werden, die im Hintergrund des Prozesses ablaufen und die Meßdaten verarbeiten. Diese Modelle sind universell einsetzbar, wenn sie auf allgemeinen physikalisch-chemischen Grundlagen aufbauen. Sie liefern umso bessere Ergebnisse, je umfangreicher und präziser die installierte Meßtechnik ist, auf die zurückgegriffen werden kann.

Will man mit Hilfe solcher Modelle ein Regelungskonzept für die Feuerung realisieren, so müssen darin nicht nur die stationären Zustände beschrieben, sondern

es muß auch das zeitliche Übertragungsverhalten der Anlage berücksichtigt sein. Erst dann kann durch gezielte Parameteränderungen in endlicher Zeit von einem stationären Zustand in einen anderen sicher übergeführt werden.

In diesem Beitrag wird gezeigt, wie die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Mülls und Kenngrößen zur Beurteilung des jeweiligen Betriebszustandes kontinuierlich aus Größen berechnet werden können, die an einer Anlage meßbar sind. Hierzu wurde ein entsprechendes Rechenmodell aufgestellt, an TAMARA installiert, getestet und weiterentwickelt. Einige Ergebnisse dieses Modells werden vorgestellt.

Das instationäre Betriebsverhalten bei einer sprungartigen Änderung des Unterwindes wurde systematisch untersucht. Es wurde ein einfaches Modell entwickelt, welches das gefundene Übertragungsverhalten beschreibt.

2 Stoff- und Energiestromanalyse im stationären Betriebszustand

Ziel der Stoffstrom- und Energiestromanalyse ist es, den jeweiligen stationären Betriebszustand zu beschreiben und Kenngrößen zu seiner Beurteilung zur Verfügung zu stellen.

Es wurde ein Rechenprogramm entwickelt, mit dem die Müllzusammensetzung (Brennbares, Asche, Feuchte, ...), der Heizwert des Brennstoffes sowie Stoff- und Energieströme in der Anlage berechnet und dargestellt werden können. Dieses Programm wurde an TAMARA installiert. Es läuft dort simultan zur Meßwertaufzeichnung im Hintergrund ab, so daß die Ergebnisse sofort zur Verfügung stehen.

Die Ergebnisse wurden für verschiedene Betriebszustände überprüft. Über einen Zeitraum von zwei Jahren wurden regelmäßig Müllproben entnommen, analysiert und mit berechneten Werten verglichen. Im stationären Betriebszustand wurden dem Müll Stoffe mit bekannter Zusammensetzung beigemischt, um das Modell zu testen. Es wurden systematisch Meßgeräte, die für die Rechnung wichtig sind, überprüft und notwendige Korrekturen vorgenommen.

2.1 Bilanzierung von Stoff- und Energieströmen

Grundlage der Berechnungen sind allgemeingültige Stoff - und Energiebilanzen um den Verbrennungsofen von TAMARA. Das Schema des Ofens mit dem gewählten Kontrollraum ist in Abb. 1 dargestellt.

Für die Bilanzierung werden die folgenden Meßwerte benötigt:

- Müll: - Müllmassenstrom
- Verbrennungsluft: - Normvolumenstrom
 - Temperatur
 - Feuchte
- Rauchgas: - Normvolumenstrom
 - Temperatur
 - Kohlendioxidgehalt
 - Wassergehalt
 - Sauerstoffgehalt
- Schlacke: - Temperatur
- Sonstiges: - Barometrischer Druck
 - Umgebungstemperatur

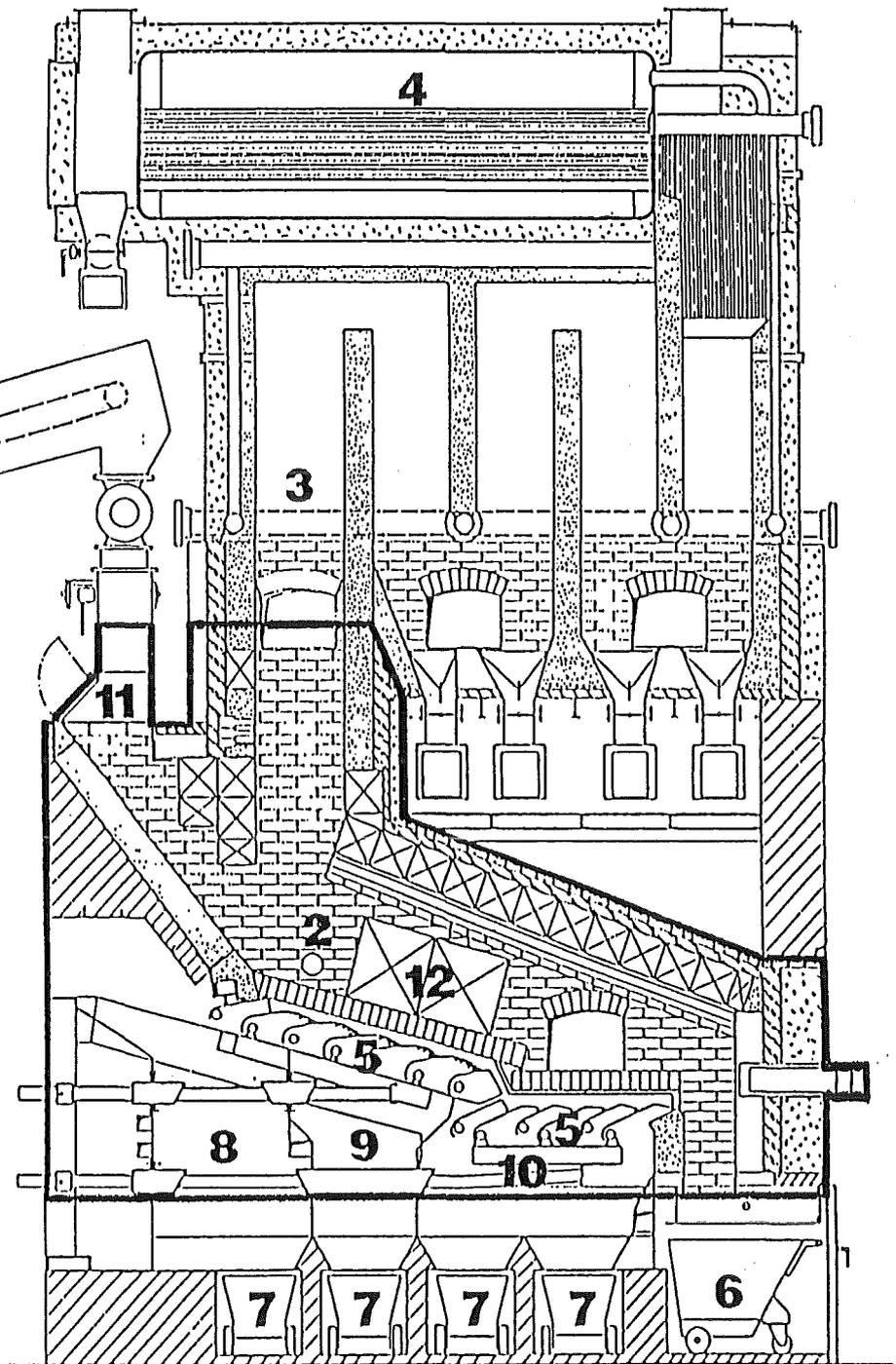
An Energieströmen werden zusätzlich die

- Wärmeverluste des Verbrennungsofens und die
- hydraulische Energie, die dem Rostantrieb zugeführt wird,

berücksichtigt. Die ein- und austretenden Energie- und Stoffströme mit den jeweiligen Meßgrößen sind in Abb. 2 gezeigt. Bei den Stoffströmen sind die jeweiligen Meßgrößen angegeben.

Die Versuchsanlage TAMARA ist bereits standardmäßig mit einer aufwendigen Meßtechnik versehen. Für die Bilanzierungsrechnung wurde diese Meßtechnik zusätzlich noch ergänzt. Die Hauptverbrennungsprodukte im Rauchgas, d.h. H_2O , CO_2 und O_2 , werden kontinuierlich gemessen. Der Müllmassenstrom wird mittels einer Dosierbandwaage bestimmt und auf einen vorgegebenen Sollwert geregelt. Die mittlere Rauchgastemperatur wird aus einer Netzmessung über den Rauchgasquerschnitt berechnet. Der Strahlungsaustausch zwischen Wand und Thermoelementen wird dabei berücksichtigt. Die mittlere Schlacketemperatur wird direkt im Ofen am Rostabwurf gemessen.

- ① Bandwaage
- ② Feuerraum
- ③ 1. Strahlungszug
- ④ Kessel
- ⑤ Rost
- ⑥ Schlackewagen
- ⑦ Behälter für Rostdurchfall
- ⑧ 1. Unterwindzone
- ⑨ 2. Unterwindzone
- ⑩ 3. Unterwindzone
- ⑪ Müllaufgabeschacht
- ⑫ Seitenwandkühlung



— Kontrollraumgrenze

Abb. 1: Ofen der Versuchsanlage TAMARA mit eingezeichneter Kontrollraumgrenze

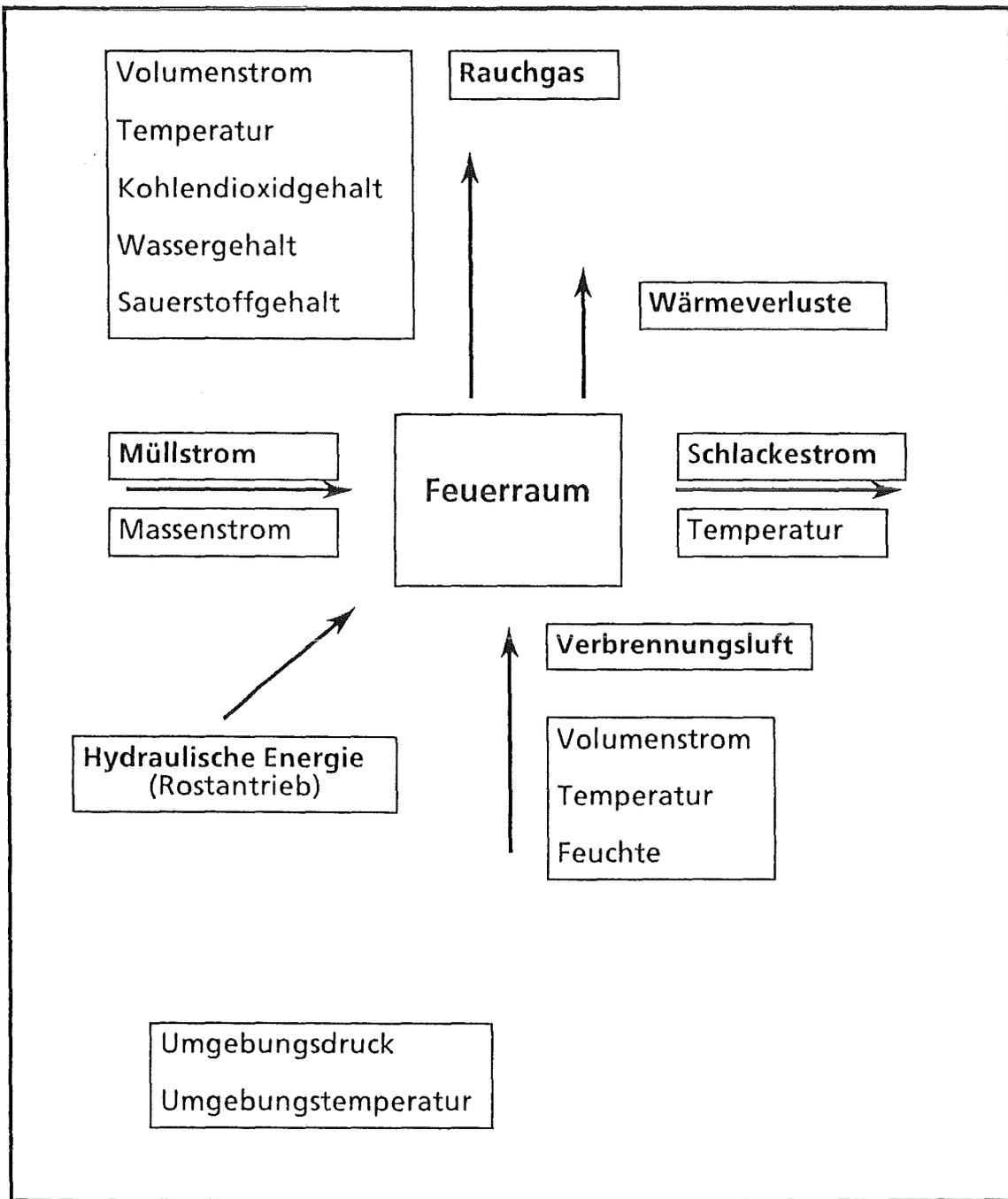


Abb. 2: Stoff- und Energieströme, die die Kontrollraumgrenze überschreiten

In der **Stoffbilanz** werden nacheinander die Bilanzen für die Elemente C, H, O und N aufgestellt. Andere Elemente bleiben unberücksichtigt, weil sie von untergeordneter Bedeutung sind. Das Gleichungssystem, welches man erhält, ist nicht eindeutig lösbar, da die Anzahl der Unbekannten die Anzahl der Gleichungen um Eins übersteigt. Es kann zwar berechnet werden, welche Mengen an H und O im Brennstoff vorhanden sind, es kann aber keine Aussage darüber gemacht werden, ob sie als H und O in der Trockenmasse oder als H₂O im Brennstoff vorliegen. Dazu müßte entweder die Müllfeuchte kontinuierlich gemessen oder eine Annahme über die Brennstoffzusammensetzung gemacht werden. Da bisher kein zuverlässiges Meßverfahren zur kontinuierlichen Bestimmung der Müllfeuchte existiert, wird für die Bilanzierung ein konstantes Verhältnis von C zu H in der Trockenmasse des Mülls angenommen [2].

Das C/H-Verhältnis schwankt bei Hausmüll in einem sehr engen Intervall. In acht europäischen BraM-Sorten (BraM = Brennstoff aus Müll) wurde ein fast linearer Zusammenhang zwischen C und H in der Trockenmasse gefunden [3]. Bei anderen Elementen wurden schlechtere Korrelationen festgestellt.

Dieser Zusammenhang gilt auch für den Gesamtmüll und verschiedene Müllfraktionen. Das C/H - Verhältnis liegt dort etwa im Bereich zwischen 7 und 8 kgC/kgH [4, 5, 6, 7].

Bei Müllproben, die über einen Zeitraum von zwei Jahren an TAMARA analysiert wurden, lag das C/H-Verhältnis im Bereich zwischen 7,3 und 7,8 kgC/kgH. Für die Berechnungen wird deshalb ein mittleres C/H-Verhältnis von 7,5 kgC/kgH angenommen.

Aus der berechneten Müllzusammensetzung können dann die Kenngrößen zur Beurteilung des Betriebszustandes ermittelt werden.

In der **Energiebilanz** werden der Falschluffstrom und der Schlackenmassenstrom, die man aus der Stoffbilanz erhält, verwendet. Beide Ströme werden an der Versuchsanlage TAMARA nicht kontinuierlich erfaßt. Die anfallende Schlackenmenge wird nur chargenweise gewogen. Die Energiebilanz liefert als wichtigstes Ergebnis den unteren Heizwert des Mülls.

2.2 Ergebnisse der Bilanzierungsrechnung

Aus der Bilanzierungsrechnung erhält man Stoff- und Energieströme an verschiedenen Stellen der Anlage, einige Eigenschaften des Brennstoffs und Kenngrößen zur Beurteilung des jeweiligen Betriebszustandes. Die wichtigsten Ergebnisse sind:

- Volumenströme der zu- und abgeführten Gase, feucht und trocken
- Massenströme der Elemente und einzelner Stoffe
- Energieströme
- momentan verbrennende Müllmenge
- Brennstoffzusammensetzung
 - C,H, O
 - Wasser
 - Asche
 - Brennbares
- Heizwert
- Kenngrößen, z.B.
 - Mindestsauerstoffbedarf
 - Mindestluftbedarf
 - Luftzahl

In Abb. 3a und 3b sind beispielhaft die Brennstoffzusammensetzung und der Heizwert des Mülls über einen Zeitraum von 14 Stunden dargestellt. Die kurzfristigen Schwankungen der Größen um ihren Mittelwert sind sehr klein. Zufällige Fehler der Meßgeräte sowie kurzfristige Schwankungen des Abbrandes spielen bei der Berechnung eine untergeordnete Rolle. Hierin spiegelt sich die große Zuverlässigkeit der Meßgeräte wieder, die an TAMARA installiert sind. Weiterhin zeigt dies, daß wegen der aufwendigen Brennstoffdosierung und der vorrausgegangenen Homogenisierung des Mülls der Verbrennungsablauf sehr gleichmäßig ist.

Aus den Kurvenverläufen kann man längerfristige Schwankungen der Brennstoffzusammensetzung ablesen. Diese Informationen können direkt verwendet werden, um die Betriebsparameter den veränderten Mülleigenschaften anzupassen. So bewirkt z. B. eine Erhöhung der Müllfeuchte eine Verlängerung der Trocknungszone.

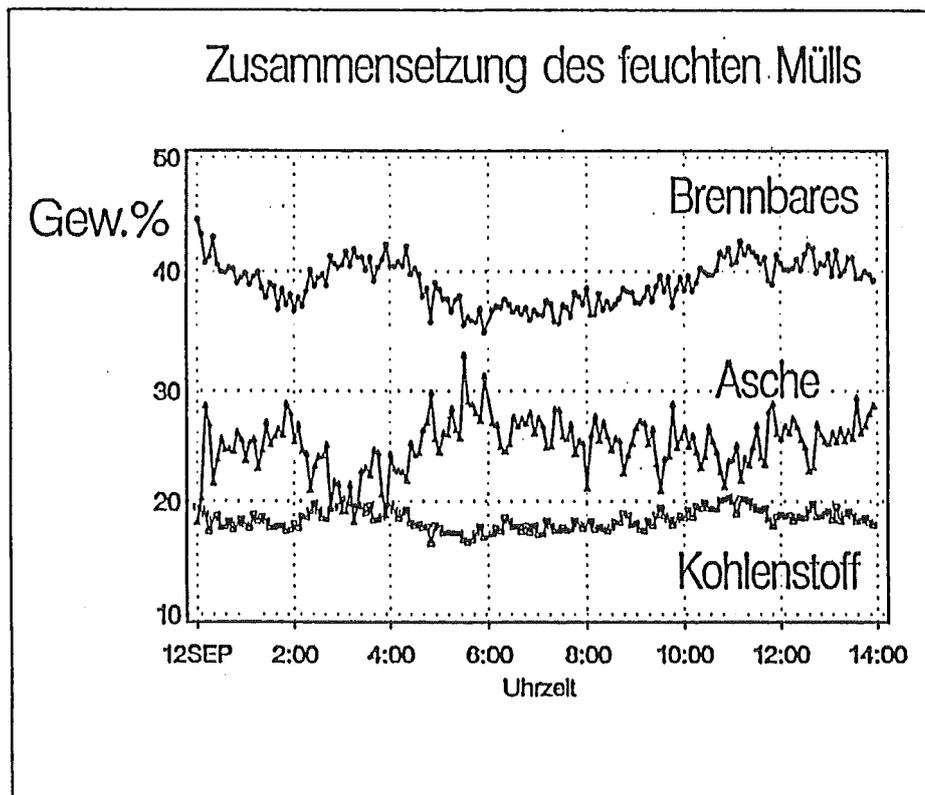
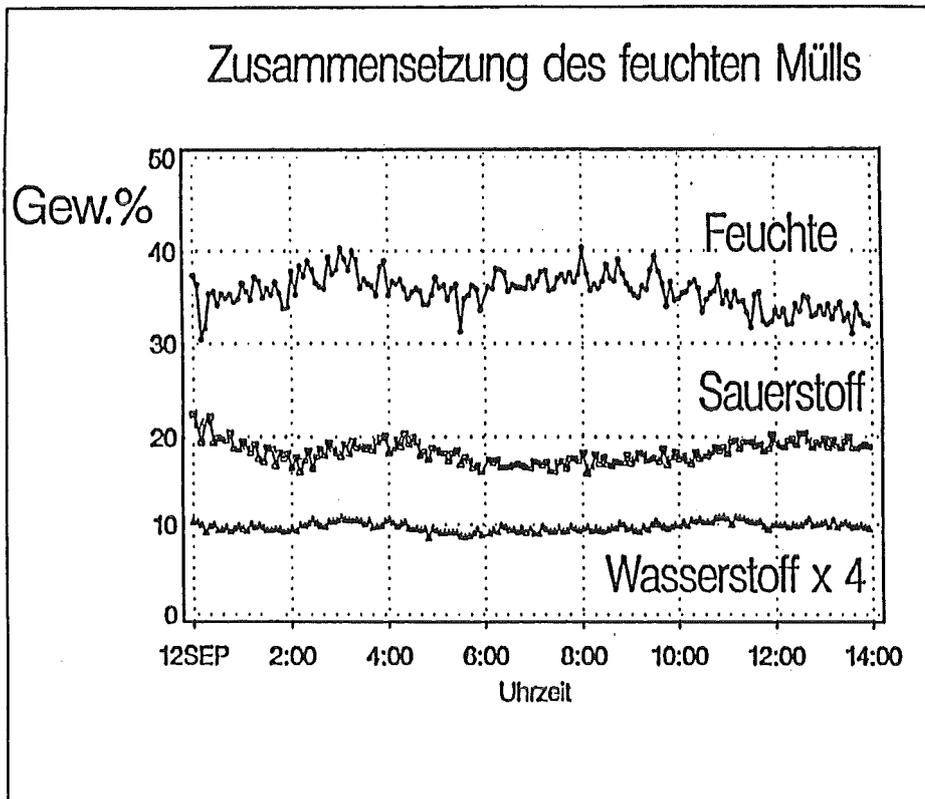


Abb. 3a: Zusammensetzung des momentan verbrennenden Mülls
 Berechnungsgrundlage: Stoffbilanz

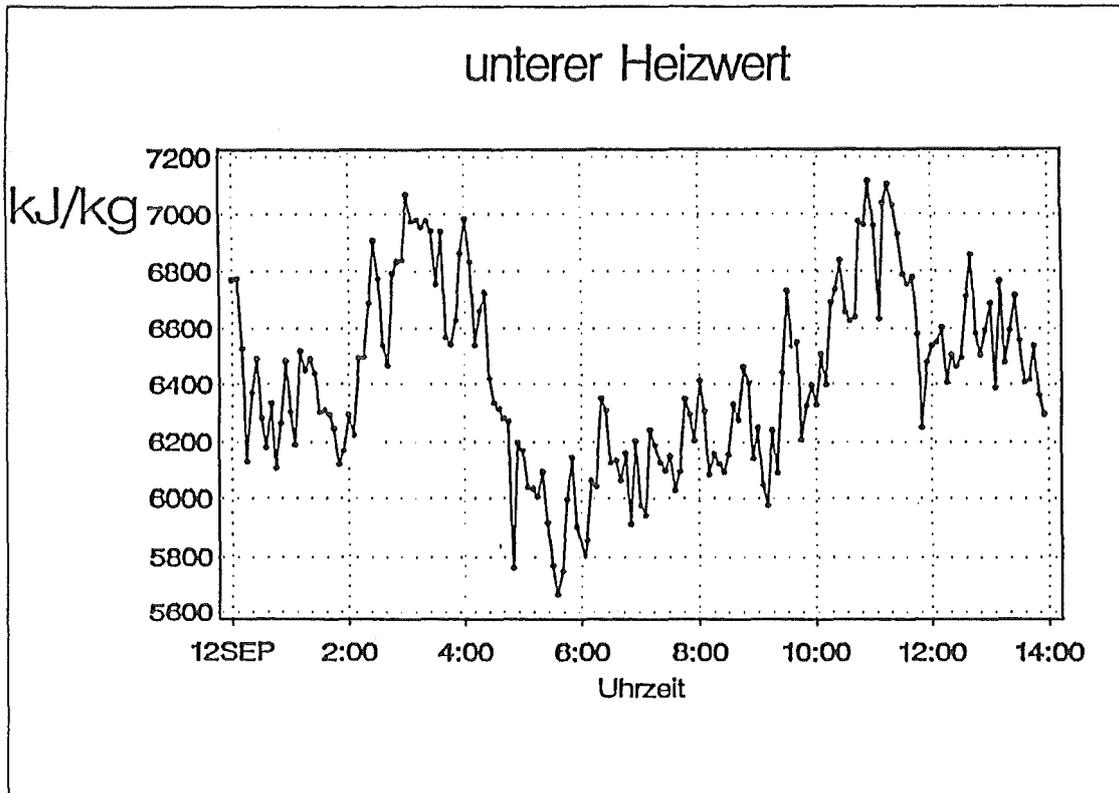


Abb. 3b: Der untere Heizwert des Mülls
Berechnungsgrundlage: Energiebilanz

Die Ergebnisse in Abb. 3a sind aus der Rauchgaszusammensetzung, d.h. aus der Stoffbilanz, berechnet worden. Der Heizwert in Abb. 3b wurde aus Temperaturmessungen, d.h. über die Energiebilanz, ermittelt. Vergleicht man beide Kurven, so kann man die Änderungen des Heizwertes aus der Müllzusammensetzung erklären.

Der Verlauf des Heizwertes entspricht im wesentlichen dem Verlauf des Kohlenstoffgehaltes und des Brennbares im Müll. So ist die Zunahme des Heizwertes zwischen 2 und 4 Uhr und zwischen 10 und 12 Uhr darauf zurückzuführen, daß sich der Kohlenstoffgehalt und der Anteil an Brennbarem im Müll erhöhen.

Vor 2 Uhr und nach 12 Uhr ist das Brennbare im Müll ebenfalls hoch, allerdings nicht aufgrund des Kohlenstoffgehaltes, sondern aufgrund des chemisch gebundenen Sauerstoffs. In diesen Zeiträumen enthält der Müll mehr teiloxidierte Substanzen, was sich in einem entsprechenden Rückgang des Heizwertes niederschlägt.

Die Müllfeuchte beträgt im Mittel 35 Gew. % (bis ca. 10 Uhr), so daß die Kurven für den Aschegehalt und den Anteil an Brennbarem spiegelbildlich verlaufen. Die kleine Abnahme der Feuchte gegen Ende des Zeitraumes (ab 10 Uhr) bewirkt einen leichten Anstieg des Heizwertes. Zwischen 0 und 2 Uhr und zwischen 12 und 14 Uhr sind die Gehalte an Brennbarem, Sauerstoff und Kohlenstoff etwa gleich, trotzdem ist aufgrund der abnehmenden Müllfeuchte im zweiten Zeitraum der Heizwert höher. Die Kurven des Wasserstoff- und des Kohlenstoffgehaltes verlaufen parallel, da für die Berechnung das Verhältnis von C zu H im Brennstoff als konstant angenommen wurde.

Diese Korrelation zwischen Heizwert und Müllzusammensetzung konnte für alle TAMARA - Meßkampagnen beobachtet werden.

3 Instationäres Betriebsverhalten infolge Änderung des Unterwindes

Das Berechnungsprogramm wurde auch als Hilfsmittel verwendet, um instationäre Prozesse im Feuerraum zu untersuchen. Ziel ist es, Grundlagen für eine präzisere Regelung zu liefern, die auch den Übergang zwischen zwei stationären Zuständen berücksichtigt. An der Versuchsanlage TAMARA wurde einer der wichtigsten Betriebsparameter zur Beeinflussung des Verbrennungsablaufes auf dem Rost, der Unterwindvolumenstrom, untersucht. Mit dem Unterwind kann man in die Verbrennung am schnellsten und direktesten eingreifen.

3.1 Verlauf der Meßgrößen

In Abb. 4a und 4b ist der zeitliche Verlauf einiger wichtiger Meßgrößen bei einer sprunghaften Erhöhung des Unterwindes in der Hauptverbrennungszone dargestellt. Der Müllmassenstrom wurde dabei konstant gehalten. Man erkennt, daß etwa 20 Minuten nach der Erhöhung wieder ein neuer stationärer Betriebszustand erreicht wird.

Bei einer Erhöhung des Unterwindvolumenstromes erwartet man, daß der Sauerstoffgehalt im Rauchgas schnell ansteigt (theoretischer Verlauf). Tatsächlich aber fällt er zunächst auf 8 % ab. Der Wert, der direkt nach der Unterwinderhöhung gemessen wird, unterscheidet sich von dem Wert im späteren stationären Zustand um fast 4 Vol. %. Vergleichbare Auswirkungen zeigen sich in dem Verlauf

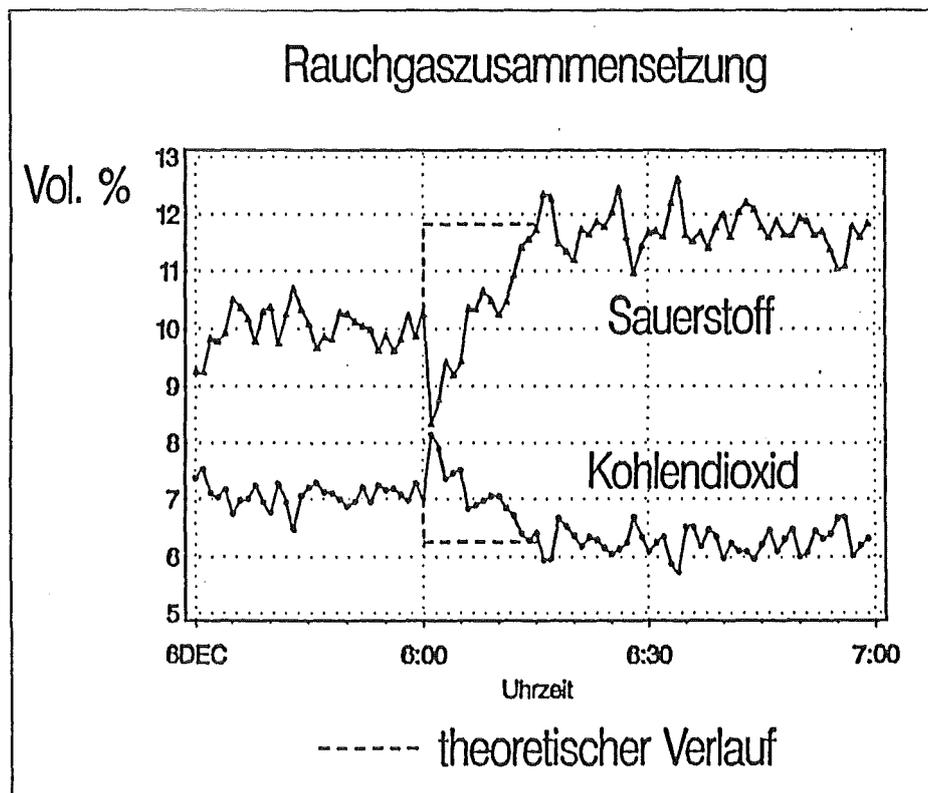
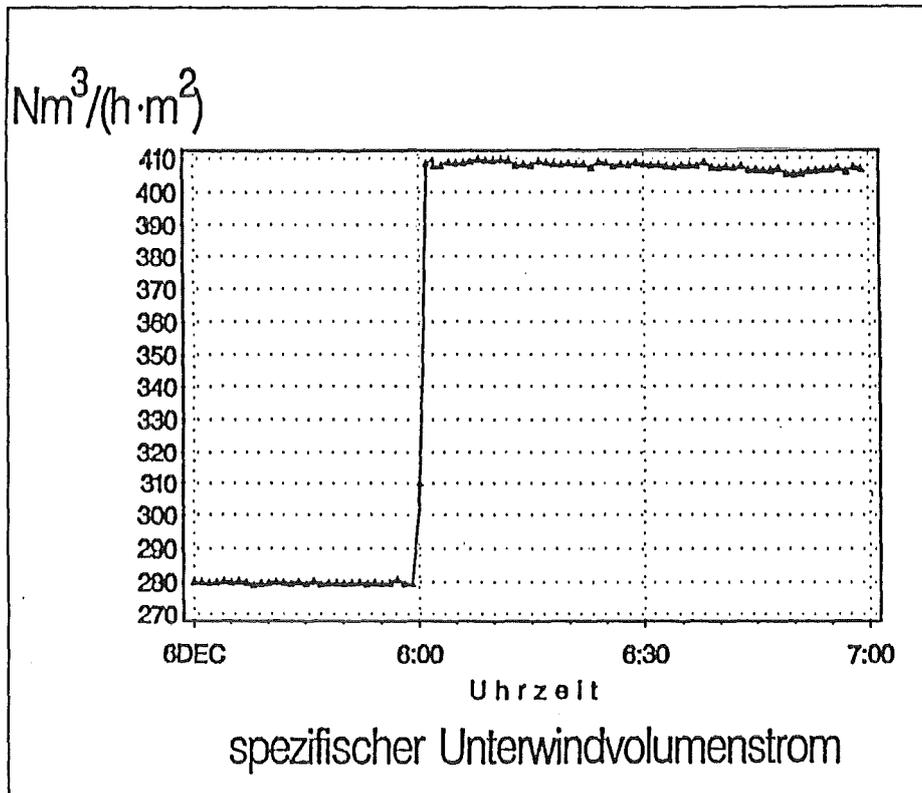


Abb. 4a: Spezifischer Unterwindvolumenstrom und die daraus resultierende Änderung der Rauchgaszusammensetzung

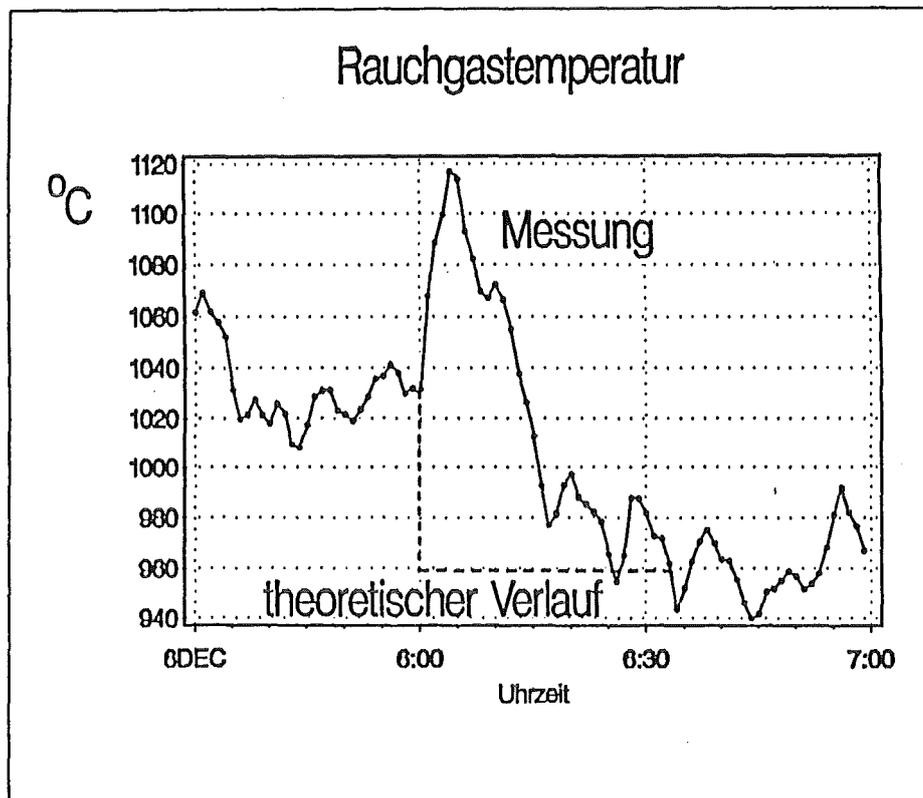


Abb. 4b: Rauchgastemperatur bei sprungartiger Erhöhung des Unterwindes (siehe Abb. 4a)

der Rauchgastemperatur. Die Temperatur fällt zunächst nicht ab, sondern steigt sogar um fast 100 °C an. Die Feuerung verhält sich also im Übergangsbereich genau umgekehrt wie erwartet. Instationäre Vorgänge auf dem Rost haben einen erheblichen Einfluß auf den Verbrennungsablauf; gleichartige Effekte werden auch an Großanlagen beobachtet [1].

Die Ursache liegt darin, daß sich die momentan verbrennende Müllmasse im Übergangszustand erheblich von der Müllmasse unterscheidet, die kontinuierlich dem Feuerraum zugeführt wird. Die Menge an Unverbranntem auf dem Rost nimmt in dieser Phase bei einer Unterwindreduzierung zu oder verringert sich, wenn der Unterwind erhöht wird.

In Abb. 5 wird der Verlauf der momentan verbrennenden Müllmasse, die aus der Rauchgaszusammensetzung berechnet wird, dargestellt. Es handelt sich um den gleichen Versuchspunkt wie in Abb. 4. Die momentan verbrennende Müllmasse steigt schlagartig nach der Unterwinderhöhung um etwa 25 % an. Diese Zunah-

me ist wesentlich stärker als die Zunahme der Verbrennungsluft, so daß im Endeffekt der Sauerstoffgehalt im Rauchgas kurzzeitig abfällt. Danach nimmt die momentan verbrennende Müllmasse kontinuierlich ab, bis sie nach etwa 20 Minuten den stationären Wert wieder erreicht hat. Die Menge an Unverbranntem auf dem Rost hat sich während des gesamten Vorgangs verringert; die Hauptbrennzone verkürzte sich.

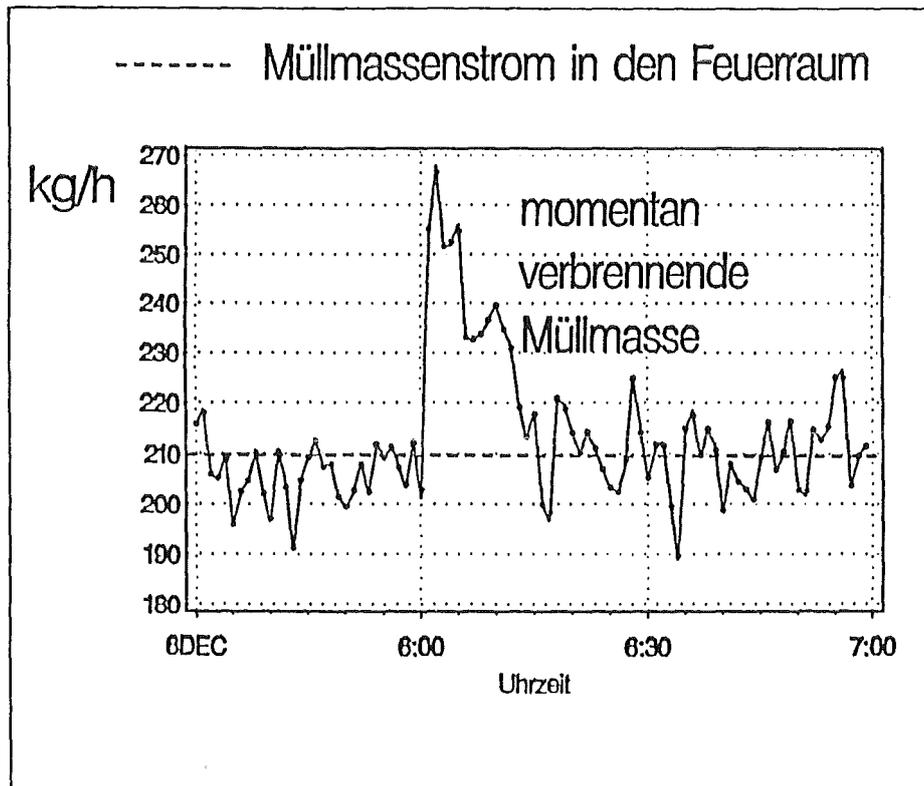


Abb. 5: Momentan verbrennende Müllmasse bei Erhöhung des Unterwindes (siehe Abb. 4)

3.2 Modell zur Berechnung der momentan verbrennenden Müllmasse

Es wird ein einfaches Modell vorgestellt, mit dem die momentan verbrennende Müllmasse berechnet und der in Kapitel 3.1. beschriebene Effekt erklärt werden kann. Wenn die momentan verbrennende Müllmasse bekannt ist, folgen daraus alle anderen Größen (z.B. Rauchgastemperatur, O₂-Gehalt, CO₂-Gehalt, usw.).

Basis für dieses Modell sind Ergebnisse, die an einer Laborapparatur [8] ermittelt wurden. Dort wurde der Verbrennungsablauf auf dem Rost simuliert. Es wurde angenommen, daß folgende drei Punkte an der Versuchsanlage TAMARA gültig sind:

- 1.) Die Massenumsatzrate des Brennstoffs ist in der Hauptverbrennungszone konstant.
- 2.) Die Massenumsatzrate ist dem Unterwindvolumenstrom proportional.
- 3.) Die Zündung des Brennstoffes ist in dem betrachteten Betriebsbereich vom Unterwindvolumenstrom unabhängig.

Die Massenumsatzrate ist die Brennstoffmasse, die pro Rostfläche und Zeiteinheit in die Gasphase überführt wird (Einheit: $\text{Kg}_{\text{Brennstoff}} / (\text{m}^2_{\text{Rost}} \cdot \text{h})$).

Aus den Annahmen ergibt sich, daß die momentan verbrennende Müllmasse

- der Länge der Hauptbrennzone und
- der Massenumsatzrate

proportional ist.

Der Vergleich zwischen dem Modellansatz und den Meßergebnissen ist in Abb. 6 dargestellt. Hier wurde der Unterwind sprungartig reduziert. Die beiden stationären Betriebszustände vor 20³⁰ Uhr und nach 21⁰⁰ Uhr unterscheiden sich durch die Länge der Hauptbrennzone. Je höher der Unterwindvolumenstrom ist, desto kürzer ist die Hauptbrennzone.

Praktisch ohne zeitlichen Verzug nimmt die momentan verbrennende Müllmasse mit dem Unterwindvolumenstrom ab. Der Grund liegt darin, daß die Massenumsatzrate durch den verkleinerten Unterwindvolumenstrom schlagartig reduziert wird.

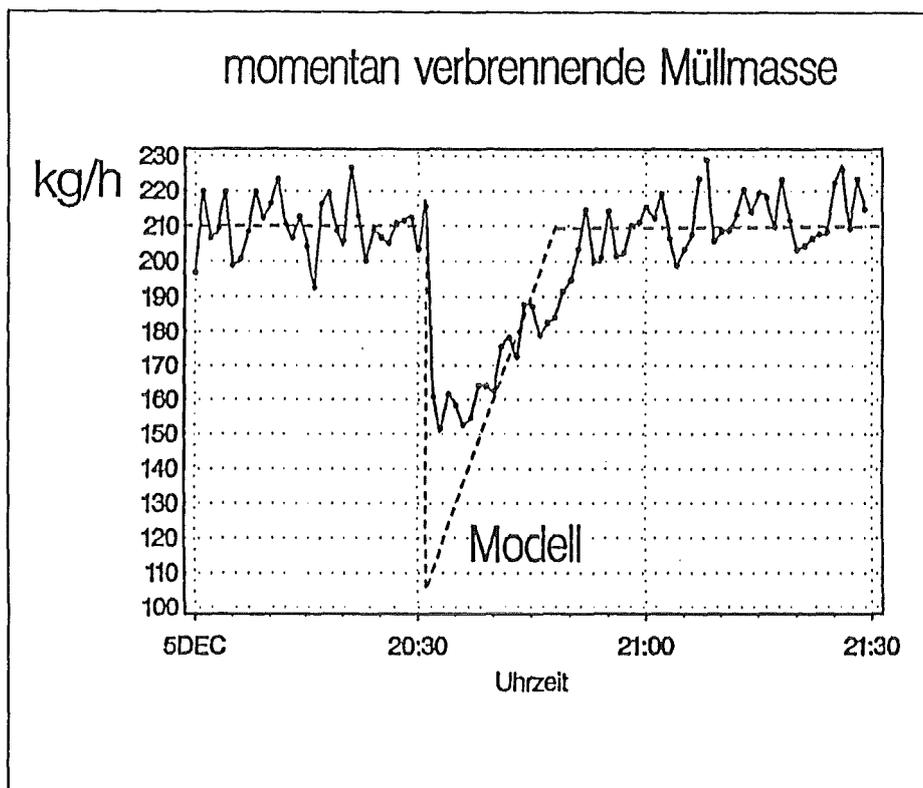
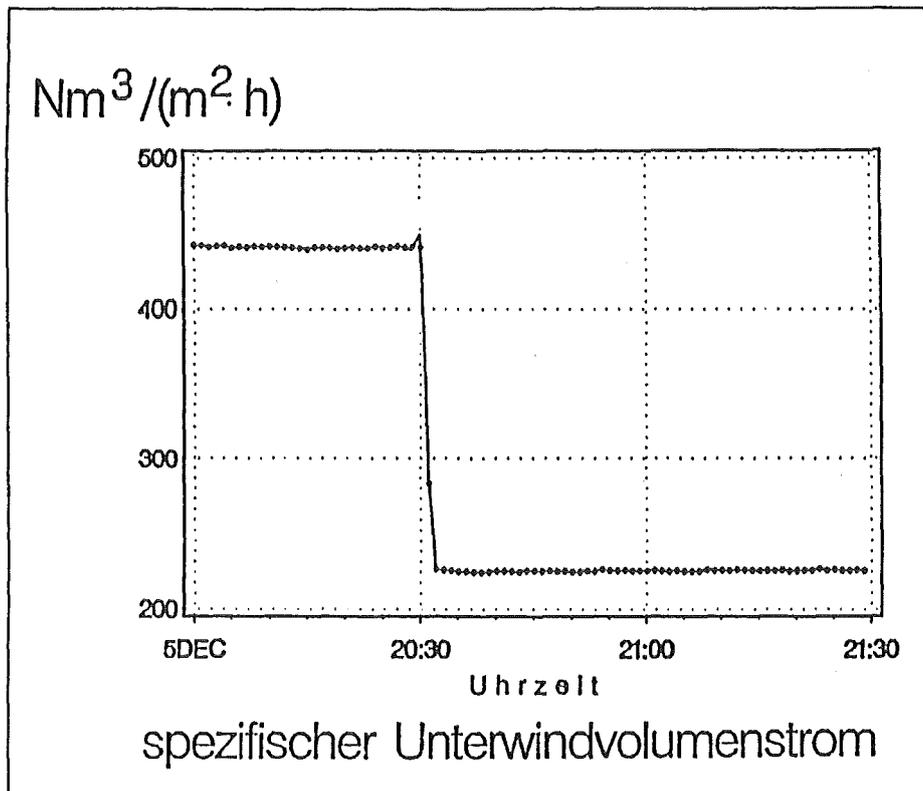


Abb. 6: Vergleich zwischen Modell und Messung: Verlauf der momentan verbrennenden Müllmasse bei Abnahme des Unterwindes

Anschließend nimmt die Länge der Hauptbrennzone linear zu, bis sie ihre endgültige Länge erreicht hat. Entsprechend nimmt auch die momentan verbrennende Müllmasse zu.

Die Peakfläche entspricht der Masse an Brennstoff, die zusätzlich auf dem Rost gespeichert wurde. Der gemessene Verlauf folgt dem berechneten verzögert; die Spitze des Peaks ist nicht so stark ausgeprägt. Dies beruht darauf, daß andere Vorgänge, wie z.B. das Aufheizen des Rostes, überlagert sind. Der charakteristische Verlauf, ein steiler Abfall und ein anschließend fast linearer Anstieg der momentan verbrennenden Müllmasse konnte bei allen Versuchen beobachtet werden.

Der Verlauf der momentan verbrennenden Müllmasse beruht also auf zwei Effekten: Einer schnellen Änderung der Massenumsatzrate und der langsamen Anpassung der Länge der Hauptbrennzone. In Abb. 7 ist die Verlängerung der Hauptbrennzone bei einer Abnahme des Unterwindes schematisch dargestellt. Die auf dem Rost gespeicherte Brennstoffmasse nimmt zu.

Für das Modell benötigt man geometrische Daten des Ofens, Betriebsparameter und eine konstante Größe. Die Konstante ist der Proportionalitätsfaktor zwischen Unterwindvolumenstrom und Massenumsatzrate (Annahme 2).

Der Proportionalitätsfaktor gibt an, welche Luftmenge notwendig ist, um das Brennbare in 1 kg Müll in die Gasphase zu überführen. An der Versuchsanlage TAMARA wird etwa der Mindestluftbedarf des Mülls benötigt. Das weist darauf hin, daß Kurzschluß- und Bypaßströmungen im Gutbett eine untergeordnete Rolle spielen, da die gleichen Ergebnisse auch an einer Laborapparatur ermittelt wurden [8].

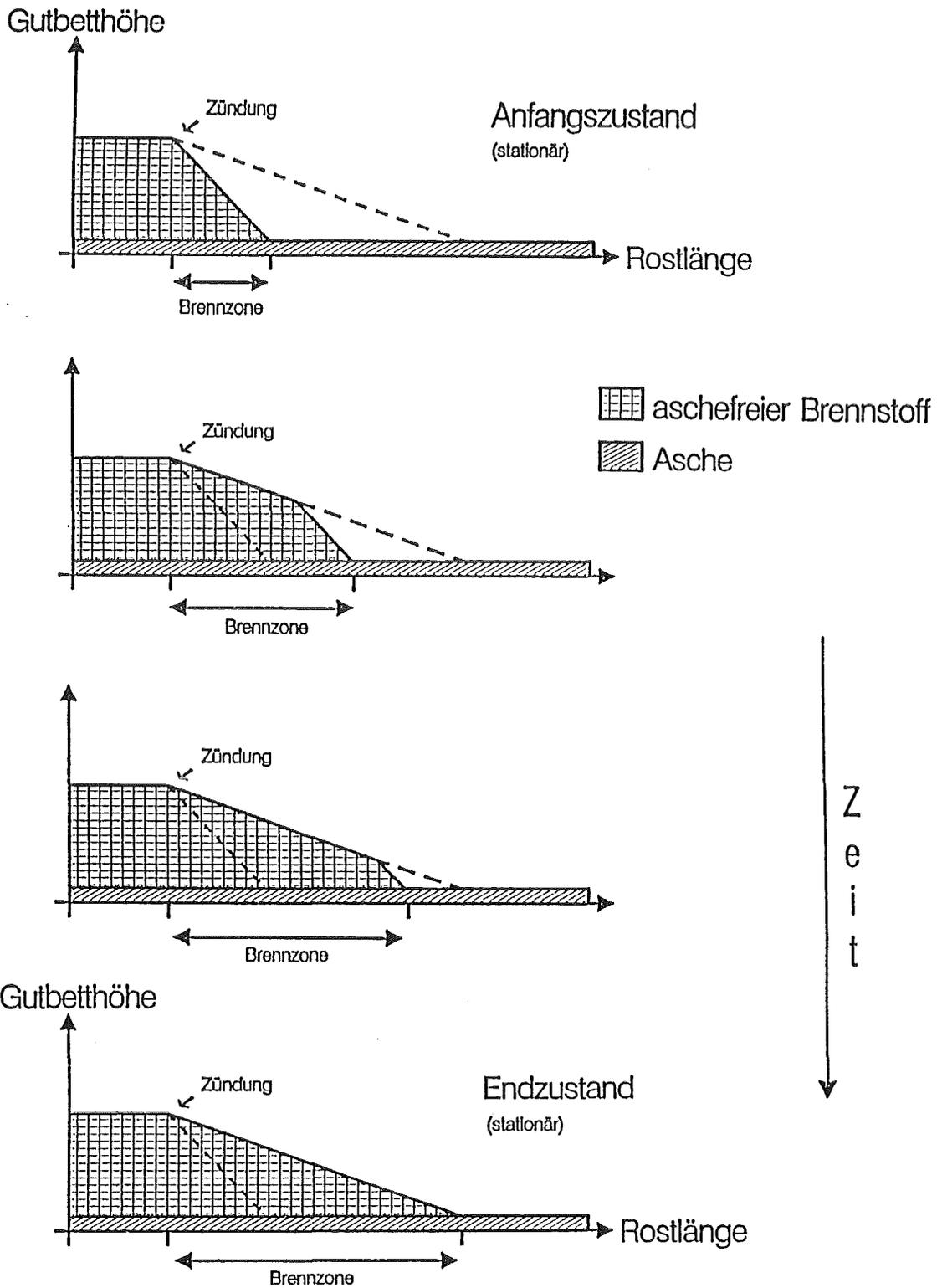


Abb. 7: Schematische Darstellung:
 Der zeitliche Verlauf der Änderung des aschefreien Brennstoffs auf dem Rost bei einer Reduzierung des Unterwindvolumenstromes.

Folgende Ergebnisse können mit Hilfe des Modells für verschiedene Unterwindvolumenströme und Müllmassenströme berechnet werden:

- Länge der Hauptbrennzone im stationären und im instationären Fall
- Änderung der Brennstoffmasse auf dem Rost
- Verlauf der momentan verbrennenden Müllmasse
- maximale Abweichung der momentan verbrennenden Müllmasse vom stationären Wert
- Dauer des instationären Vorganges

Aus dem Modell kann man weiterhin ableiten, daß durch folgende Maßnahmen instationäre Effekte vermindert werden können:

- Rostverbreiterung und damit geringere Gutbetthöhe
- höhere Rostgeschwindigkeit
- verringerter Müllmassenstrom
- verbesserte Rostkonstruktion mit weniger Kurzschluß- und Bypaßströmungen im Gutbett

4 Zusammenfassung

Für eine verfeinerte Regelung einer Müllverbrennungsanlage ist es notwendig, die Müllzusammensetzung und die Eigenschaften des Mülls kontinuierlich zu kennen. Außerdem muß das instationäre Betriebsverhalten einer Rostfeuerung bekannt sein.

Die Müllzusammensetzung kann aus allgemeingültigen Stoff- und Energiebilanzen um den Verbrennungsofen berechnet werden. Neben der bereits vorhandenen Meßtechnik ist vor allem eine CO₂- und eine H₂O-Messung erforderlich. Die Annahme, daß das Verhältnis von C zu H in der Trockenmasse des Mülls konstant ist, ist eine notwendige Bedingung.

Das instationäre Betriebsverhalten einer Rostfeuerung infolge Änderung des Unterwindes wurde am Beispiel der Versuchsanlage TAMARA vorgestellt. Der Übergang von einem stationären Zustand zu einem neuen Betriebszustand dauert ca. 30 Minuten. Er kann anhand eines einfachen Modells erklärt werden.

Damit stehen erste brauchbare Bausteine zur Verfügung, die in einer weitergehenden Regelung Verwendung finden können.

5 Literaturverzeichnis

- [1] Horch, K., Mützenich, G., Meßergebnisse bei automatisierter Feuerung am Beispiel des Müllheizkraftwerkes Bamberg, Seminar "Meßtechnik bei Verbrennungsanlagen", VDI - Bildungswerk, 16./17.11.1987
- [2] Merz, A., Dittrich, H., Kahane, P., Konzeption einer Rohgasdauerbeprüfung zur Beurteilung und Optimierung eines Müllverbrennungsprozesses, in: Thomé-Kozmiensky, Müllverbrennung und Umwelt 2 (1987)
- [3] Bünsow, W., Auswertung von Feuerungsversuchen mit Brennstoff aus Müll (BraM) in Industriekesseln mittlerer Leistung, Diss. FB20 Berlin, 1986
- [4] Bilitewski, B., Bilanzierung von Aufarbeitungsprozessen, in: Thomé-Kozmiensky, Müllverbrennung und Umwelt 2 (1987)
- [5] Greiner, B., et al., Bericht des Umweltbundesamtes, 7/83, UBA-FB83-033
- [6] Tillman, D. A., Rossi, A. J., Vick, K. M., Incineration of Municipal and Hazardous Solid Wastes, Academic Press Inc. 29 (1989)
- [7] Fink, F., Ussar, M. B., Der Hausmüll als Brennstoff, Fortschr.-Ber. VDI-Z. 6 (1968), 20
- [8] Rogers, J. E. L., Sarofim, A. F., et al., Combustion Characteristics of Simulated and Shredded Refuse, 15th Int. Symp. on Comb. (1975), 1137-1148

Prozessleittechnik und Prozessführung für die Müllverbrennung

R. Kerpe, J. Depta, K. Mittag, K. Nagel,
A. Jaeschke
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Institut für Datenverarbeitung in der Technik

1 Einführung

Die rechnergestützte Prozeßleit- und -führungstechnik eröffnet für die Müllverbrennung die Möglichkeit, die Betriebssicherheit und den verfahrenstechnischen Wirkungsgrad weiter zu verbessern. Das vorrangige Ziel der Entwicklung einer spezifisch auf die Anforderungen der Müllverbrennung abgestimmten Prozeßleittechnik und Prozeßführung ist es, - wie auch bei verfahrenstechnisch orientierten Entwicklungen /1/ - die Entstehung bzw. Freisetzung von Schadstoffen bei der Verbrennung zu reduzieren und die Effizienz des Abgasreinigungsprozesses zu erhöhen. Dabei fallen der Prozeßleit- und -führungstechnik im wesentlichen die Aufgaben zu:

- Unterstützung der Anlagenoperateure oder automatische Prozeßsteuerung, um den Prozeß im verfahrenstechnisch optimalen Arbeitsbereich zu fahren,
- frühzeitiges, sicheres Erkennen von Störtrends, Vermeidung sicherheitsrelevanter und umweltbelastender Störfälle.

Allgemein lassen sich für den Rechneinsatz an technischen Anlagen (Prozeßinformationssysteme) drei Ebenen abgrenzen:

- die prozeßnahe 'Prozeßleitebene',
- die anlagenbezogene 'Prozeßführungsebene' und
- die Produktionsbereich-umfassende 'Betriebsführungsebene'.

Die drei Ebenen entsprechen in etwa dem organisatorischen Aufbau eines Betriebs und seiner räumlichen Aufteilung. Sie sind so abgegrenzt, daß sie möglichst autark sind und nur ein verdichteter und effektiv kontrollierbarer Informationsfluß zwischen den Ebenen existiert.

Jede der drei Ebenen führt Steuerungs-, Regelungs- und Überwachungsfunktionen durch. Hierfür werden die Soll-, Grenz- und Planungswerte von der jeweils übergeordneten Ebene vorgegeben und anhand dieser Werte in jeder Ebene detailliertere Vorgaben für die jeweils unterlagerte Ebene abgeleitet. Diesem Informationsfluß gegenläufig gibt jede Ebene die für die Planung und Bilanzierung notwendigen Informationen an die überlagerte Ebene ab.

In der Prozeßleitebene werden die Grundfunktionen der Prozeßleittechnik ausgeführt: Erfassen der analogen und digitalen Meßgrößen, Grenzwertüberwachung, Steuern, Regeln und ggf. örtliche Bedienung.

Aufgabe der Prozeßführungsebene ist es, über den Funktionsrahmen der Prozeßleitungsebene hinausgehend, den Prozeß zu optimieren und zu überwachen. Funktionen dieser Ebene sind: Informationsdarstellung, Bedienen, Protokollieren und Optimieren.

Die Betriebsführungsebene umfaßt die logistische, technische und betriebswirtschaftliche Überwachung und Steuerung. Das beinhaltet die Funktionen Planung, Berichtswesen und Abrechnung.

Zur Realisierung der zwei prozeßnahen Ebenen stehen heute modulare Prozeßleit/führungssysteme zur Verfügung, die entsprechend den spezifischen Anforderungen des Prozesses konfiguriert werden. Diese Systeme basieren für die Funktionen der Prozeßleitungsebene auf dezentralen, mikroprozessorgesteuerten Modulen, die über einen Systembus kommunizieren. Für die o.g. Funktionen der Prozeßführungsebene nutzen sie Kleinrechner mit modularen, konfigurier- und parametrisierbaren Softwarepaketen. Die Systeme beinhalten vielfältige Überwachungs-, Bilanzierungs- und Berichtsfunktionen; sie bieten ausreichend Möglichkeiten zur redundanten Auslegung sicherheitstechnisch wichtiger Funktionen, sodaß sich heute Prozeßleit/führungssysteme mit hoher Sicherheit, Verfügbarkeit und gutem Bedienungskomfort konfigurieren lassen.

Die Funktionen der Betriebsführungsebene sind meist durch betriebsspezifische Anwendersoftware realisiert, die je nach Betriebsstruktur auf einem dedizierten Rechner oder mit anderen Anwendungen (z.B. Unternehmensplanung) auf großen Planungsrechnern laufen.

Der anhaltende Fortschritt im Bereich Hardware, der weiter steigende Leistung bei sinkenden Preisen bietet, und die kontinuierliche Weiterentwicklung der Softwaretechniken erschließen heute jedoch neue Möglichkeiten, den Wirkungsgrad und die Verfügbarkeit einer Anlage mit Hilfe weiter verbesserter, d.h. intelligenterer Prozeßinformationssysteme noch zu steigern.

Zur Integration von betriebs- und prozeßspezifischer Intelligenz in Prozeßinformationssystemen bieten sich u.a.

- der Einsatz von *Prozeßmodellen* und
- der Einsatz von *wissensbasierten Methoden*

an, deren Möglichkeiten in der Praxis der Müllverbrennung bisher noch nicht voll genutzt werden.

Mit dem Ziel, Konzepte und Werkzeuge für eine solche innovative Prozeßführung zu erarbeiten, wird im Institut für Datenverarbeitung in der Technik (IDT) des KfK für die Versuchsanlage zur Müllverbrennung TAMARA das Prozeßleit/führungssystem TPAS (TAMARA-Prozeß-Automatisierungssystem) entwickelt.

1.1 Einsatz von mathematischen Prozeßmodellen

Mathematische Prozeßmodelle können in Prozeßinformationssystemen zur *Prozeßbeobachtung*, zur *Störungsfrühdiagnose* und zur *Prozeßprognose* eingesetzt werden /2/. Weitere Bereiche sind noch die Bedienschulung sowie die Weiterentwicklung von Prozeßleit- oder Prozeßinformationssystemen .

Prozeßbeobachtung

Eine optimale Prozeßführung und -überwachung setzt die Kenntnis aller prozeßrelevanten Informationen voraus. Oft bestehen jedoch aus meßtechnischen, apparativen und wartungstechnischen Gründen keine Möglichkeiten zur online-Messung der notwendigen Prozeßgrößen. Die fehlenden zur Prozeßführung nötigen Informationen können jedoch über Verfahren der Prozeßsimulation erzeugt werden. Hierzu werden Prozeßmodelle synchron zum Prozeßverlauf ausgewertet und die gewünschten 'Meßwerte' aus der Simulation bestimmt /3/. Prozeßmodelle haben aber immer z.B. wegen nicht modellierbarer Störungen (Alterung, Verschmutzung...) qualitative und quantitative Fehler, die zu Abweichungen zwischen Prozeß und Modell führen. Um Konsistenz zwischen Prozeß und Modellzustand zu erreichen, müssen deshalb beim Prozeßbeobachter-Verfahren die meßbaren Prozeßgrößen in die Simulation einfließen, um anhand dieser den Beobachter fortlaufend an den aktuellen Prozeßzustand anzupassen.

Der prinzipielle Nachweis der Tauglichkeit des Verfahrens wurde für isolierte Beobachter (Einzelapparate) schon mehrfach erbracht /4/, /5/. Bei vernetzten Systemen mit gegenseitiger Kopplung und Nichtmeßbarkeit von relevanten Größen in fast allen Teilprozessen/Apparaten erhält man ein ebenso vernetztes System von Beobachtern, die analog zum technischen Prozeß miteinander gekoppelt sind. Eine effiziente Lösung dieses Systems von gekoppelten Differentialgleichungen unter Beachtung von teilmodellspezifischen Anforderungen und Echtzeitbedingungen erfordert spezielle numerische Verfahren /6/.

Störungsfrühdiagnose

Störungsfrühdiagnose dient dazu, sich anbahnende Störungen im Prozeß frühzeitig zu erkennen und die Störungsursache zu diagnostizieren, um durch rechtzeitiges gezieltes Eingreifen größere Sollabweichungen zu verhindern. Im Gegensatz zur herkömmlichen Fehlerdiagnose, die erst nach dem Auftreten einer Störung diese analysiert, besitzt die Frühdiagnose die Fähigkeit, bereits Entwicklungen und Trends, die möglicherweise auf Prozeßstörungen hinauslaufen, zu behandeln.

In dieser Methode werden die mathematischen Prozeßmodelle zur Berechnung von Trends und Kenngrößen numerisch ausgewertet und zur Analyse der Bezie-

hungen zwischen den Prozeßgrößen auch einer symbolischen Auswertung unterzogen.

Prozeßprognose

Die Prozeßprognose dient dazu, um, ausgehend vom aktuellen Zustand, das zukünftige Prozeßverhalten ohne Eingriffe oder Auswirkungen von Bedieneringriffen vorzuberechnen und zu bewerten. Die Prognoseergebnisse sind hierzu graphisch darzustellen und analog den realen Prozeßwerten bezüglich Grenzen u.ä. zu analysieren. Bediener und/oder Schichtführer werden hierdurch bei der Wahl der optimalen Prozeßführungsstrategie unterstützt.

In Verbindung mit der Störungsfrühdiagnose erlaubt die Prozeßprognose bei entsprechender zeitlicher Raffung, die Güte von Eingriffen bei sich anbahnenden Störungen vorherzusagen und zu bewerten. Gleichzeitig vermittelt das Arbeiten mit dem Prognosemodell ein online-Training und daraus resultierend, ein besseres Verständnis der dynamischen Prozeßzusammenhänge.

Zusammen mit dem Einsatz der Simulation für die Bedienschulung und für die Weiterentwicklung von Prozeßinformations- und -leitsystemen können auf der Basis von mathematischen Prozeßmodellen neue Konzepte entwickelt werden, die eine integrale Optimierung der Prozeßführung komplexer, dynamischer, verfahrenstechnischer Systeme erlauben.

1.2 Wissensbasierte Methoden

Bei komplexen verfahrenstechnischen Anlagen sind die physikalischen und chemischen Wechselwirkungen theoretisch oder über experimentelle Identifikation nur in einfachen Fällen für einzelne Anlagenkomponenten ableitbar. Eine modellbasierte Prozeßführung, wie oben skizziert, ist für die ganze Anlage nicht möglich.

Dennoch können Operateure einen solchen Prozeß hinreichend stabil fahren. Die Strategien der Bediener bauen auf ursächliche kausale Beziehungen zwischen den ihnen verfügbaren Prozeßgrößen. Dabei sind die Beziehungen oft vage oder unscharf. Sowohl die erkannten Beziehungen als auch die daraus resultierenden Strategien werden als heuristische Modelle bezeichnet und können mit modernen wissensbasierten Methoden der Informatik auf Rechnern abgebildet und ausgeführt werden /17/.

Hierbei stellt sich allerdings das Problem der Wissensakquisition und -validierung. Es gibt Ansätze mit Methoden des automatischen Lernens, heuristische Beziehungen automatisch in die Wissensbasis zu übernehmen und gegen früher erkannte Beziehungen zu validieren.

Von den wissensbasierten Methoden finden in technischen Systemen die folgenden Verfahren Anwendung /17/:

- regelorientierte Verfahren,
- logische Verfahren,
- konnektionistische/neuronale Verfahren,
- symbolische Lernverfahren.

Bei *regelorientierten Verfahren* beschreibt der Mensch die Aktionen, die bei bestimmten Bedingungen ausgeführt werden, das Schlußfolgerungssystem (der Regelinterpret) berechnet aufgrund der vorliegenden Situation die relevanten Regeln und führt diese dann auch aus.

In diesen Bereich gehören die Methoden der Expertensysteme. Für diese ergeben sich in Prozeßinformationssystemen Anwendungsmöglichkeiten, bevorzugt auf der Prozeßführungs- und der Betriebsführungsebene z.B. im Bereich der Betriebsplanung (Planung von Kampagnen, Vorbereitung und Durchführung von Wartungs- und Reparaturmaßnahmen), Ablaufsteuerung, -optimierung und -überwachung (Prozeßsituationsabhängige Bedienstrategien, Störfall- und Notstrategien), Bedienoberfläche (Prozeßsituationsabhängige Informationsauswahl und -darstellung) und Fehlerdiagnose (Nachweis von Geräteausfällen, Gerätefehlern, Bedienfehlern).

Die bisher häufigsten Anwendungen von Expertensystemen in Prozeßinformationssystemen liegen im Bereich Fehlerdiagnose /7/. In der Betriebsplanung sind bereits zahlreiche Systeme im Einsatz, dies allerdings nur dediziert für einzelne Planungsfunktionen und nicht integriert in Prozeßinformationssysteme. Expertensysteme zur intelligenten Steuerung von Bedieneroberflächen existieren erst in Ansätzen. Im Bereich Ablaufsteuerung und Optimierung sind nur wenige Entwicklungen bekannt.

Von den *logischen Verfahren* gewinnen im technischen Bereich die der *fuzzy logic* an Bedeutung. Vage, unscharfe Formulierungen, die als verbale Beschreibungen vorliegen und nicht direkt in Zahlenwerte umsetzbar sind, sind über die fuzzy logic darstell- und ausführbar. Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich hier auf der Prozeßleitebene. Auf Konzepten der fuzzy logic basierende Regler werden schon vereinzelt eingesetzt.

Neuronale Konzepte sind anwendbar, wenn eine Situation schwierig zu erkennen und die ihr entsprechende Handlung schwer zuzuordnen ist. Neuronale oder konnektionistische Systeme bewirken über eine Verteilung von Gewichten in Beziehungsnetzen eine Zuordnung von Elementen einer Zielmenge zu Elementen einer Eingabemenge. Die Gewichtungen lernt das neuronale System anhand von Trainingssequenzen automatisch über Rückkopplungsmechanismen. Die aktuellen Elemente (Muster) der Eingabemenge können beim Erkennungsprozeß

von den gelernten Mustern abweichen. Es wird nach dem größtmöglichen Ähnlichkeitsmaß zugeordnet.

Das Wissen eines neuronalen Systems ist implizit und nicht explizierbar. Ein neuronales Netz kann im allgemeinen nicht erklären, anhand welcher Merkmale es eine Zuordnung getroffen hat, was die Einsatzmöglichkeiten in der Prozeßführung stark einschränkt.

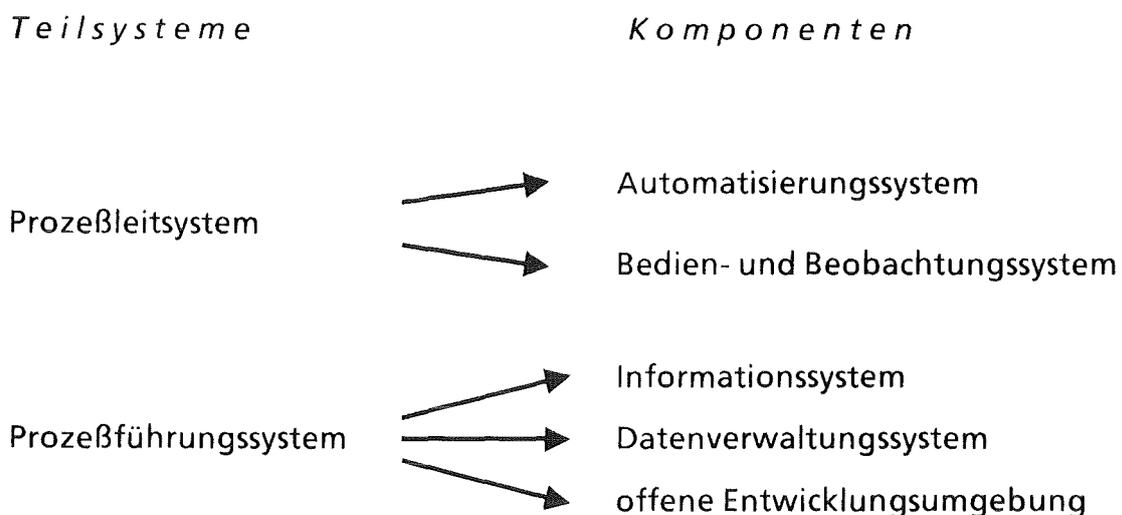
Symbolische Lernverfahren können bei vorgegebenen Elementarmerkmalen anhand von Trainingsbeispielen semantische Kategorien lernen und Eingaben entsprechend klassifizieren. Die Ergebnisse (Klassenzuordnungen) sind erklärbar. Transformationsfolgen im Sinne von Zeitreihen oder Situationsabläufen sind jedoch schwierig erlernbar.

2 Das Prozeßleit/führungssystem TPAS für die Versuchsanlage zur Müllverbrennung TAMARA

Das Prozeßleit/führungssystem TPAS hat im Rahmen der an der TAMARA laufenden Forschungsvorhaben zwei Aufgabenbereiche zu erfüllen:

- Leit/führungssystem für einen störungsfreien und sicheren Betrieb der TAMARA in den Versuchskampagnen und Unterstützung der chemisch/verfahrenstechnisch ausgerichteten Forschungsvorhaben an der Anlage und
- Systemumgebung für die Entwicklung und praktische Erprobung einer auf den Prozeßtyp ausgerichteten Prozeßleit/führungstechnik.

Dieser dualen Aufgabenstellung entspricht der Aufbau von TPAS (s. Abb. 1) mit folgenden Teilsystemen/Komponenten:



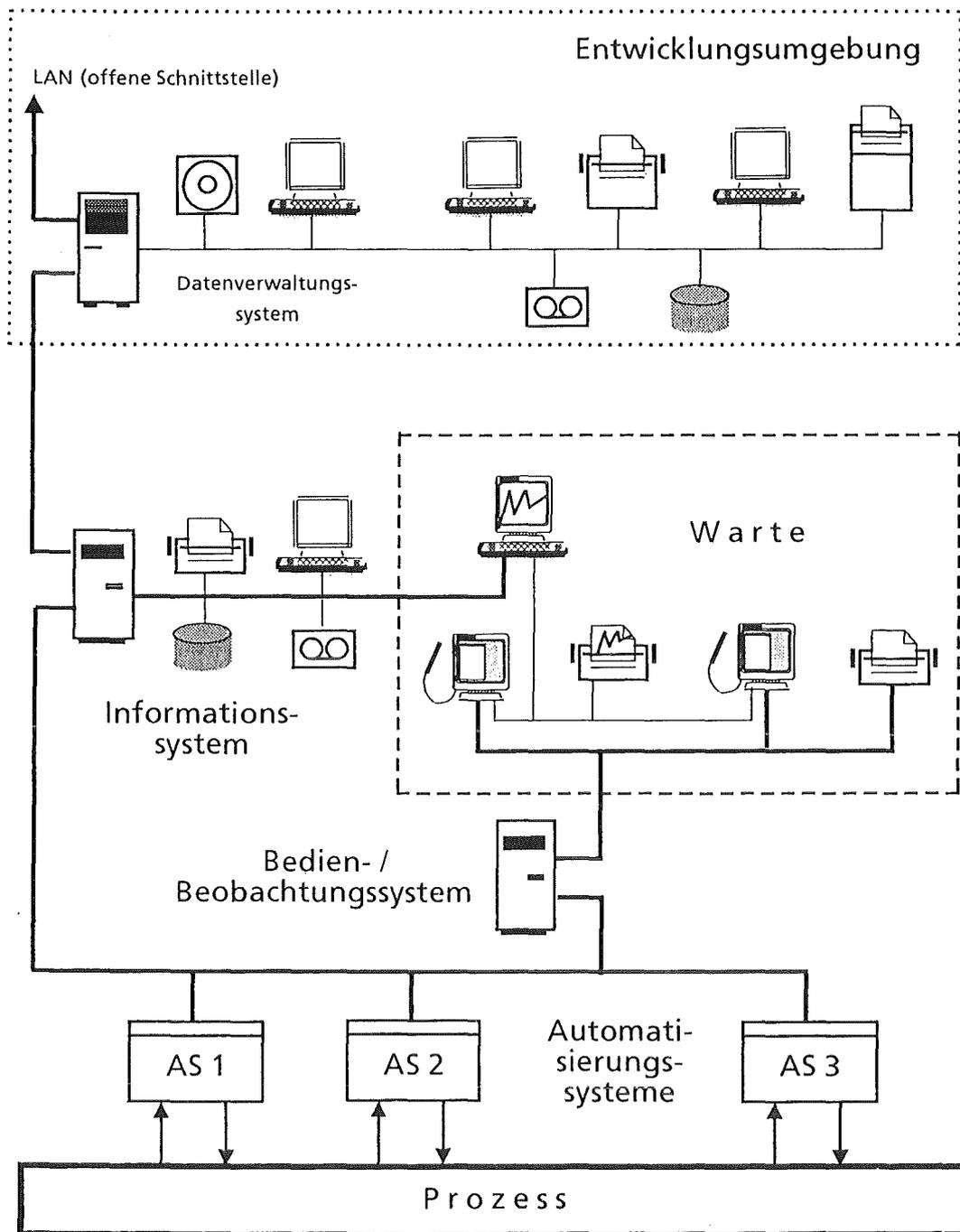


Abb. 1: Aufbau des Prozeßleit-/führungssystems TPAS

Leitsystem

Das speicherprogrammierbare Prozeßleitsystem gliedert sich in

- Automatisierungskomponente (AS) und
- Bedien- und Beobachtungskomponente (OS).

Die Automatisierungskomponente beinhaltet Funktionen, die zum Lösen einfacher und komplexer Automatisierungsfunktionen erforderlich sind:

- Erfassen, Überwachen und Auswerten,
- Regeln, Steuern und Rechnen,
- Schützen.

Die Bedien- und Beobachtungskomponente umfaßt die Funktionen zum

- Überwachen, Melden und Protokollieren,
- Bedienen und Beobachten des Prozesses.

Innerhalb TPAS wird das digital arbeitende Leitsystem TELEPERM M, Siemens eingesetzt. Es besteht aus drei Automatisierungssystemen AS 220/S und einem Bedien- und Beobachtungssystem OS 265-3. Die Verbindung der einzelnen Systeme untereinander erfolgt über das Bussystem CS 275.

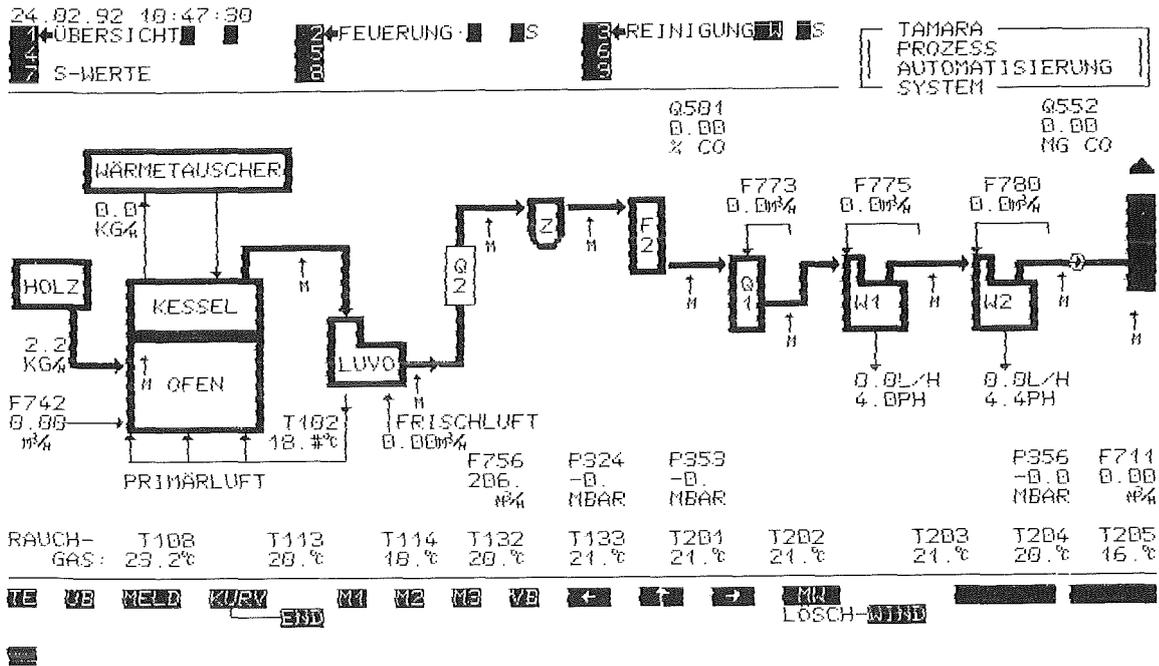
Jede AS enthält einen mikroprogrammierbaren Zentralprozessor, Speicher, Bus- ankopplungen und Anschluß eines Programmierarbeitsplatzes. Als Schnittstelle zum Prozeß dienen bei der AS modulare Signal- und Funktionsbaugruppen. Jede Baugruppe enthält zwischen 2 und 32 Kanälen. Jeder Kanal einer Baugruppe ist für eine bestimmte Prozeßgröße oder ein Aggregat bzw. einer Automatisierungsfunktion vorgesehen. Alle Abläufe wie Steuerungen, Regelungen, Übertragen von Daten u.ä. werden als eine Folge von Teilprogrammen von dem Zentralprozessor in definierbaren Zyklen durchgeführt. Bei der Bearbeitung eines solchen Teilprogrammes werden Meßwerte von und Steuergrößen zu dem entsprechenden Kanal einer Baugruppe transportiert. Insgesamt werden ca. 130 Aggregate (Klappen, Ventile, ...) über die Automatisierungssysteme geregelt, gesteuert und bedient. Zyklisch werden 200 Analogmeßwerte und 400 Binärsignale erfaßt und bearbeitet.

Das Bedien- und Beobachtungssystem OS 265-3 beinhaltet Funktionen zum schnellen Beobachten, Analysieren und sicheren Eingreifen in den Prozeß. Es umfaßt einen Minicomputer SICOMP M26 mit Festplatte, Bandlaufwerk, Drucker und zwei Prozeßterminals sowie Farbdrucker für Hardcopy-Bildschirme. Die Bedienung erfolgt über Lichtgriffel am Bildschirm eines Prozeßterminals. Vier grundsätzlich verschiedene Darstellungsformen für die Prozeßinformation auf dem Bildschirm sind möglich, die untereinander gemischt angewandt werden:

- vorgestaltete, normierte Darstellungen,
- freie Darstellungen,
- Listendarstellungen,
- Kurvendarstellungen.

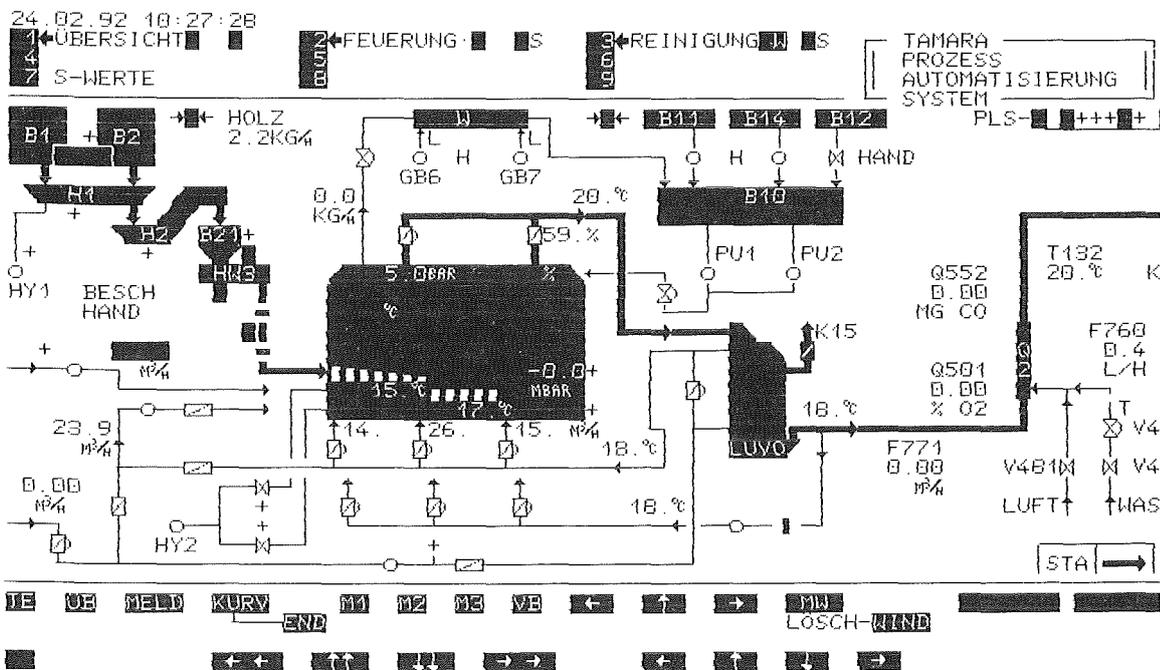
Innerhalb des Bedien- und Beobachtungssystems spiegeln die realisierten Darstellungen die Struktur der Anlage wieder bzw. orientieren sich an den Bedürfnissen des Wartenpersonals. Für die gesamte Anlage stehen vorgestaltete Darstellungen zur Verfügung, die um Informationen über Störungsursachen, Alarmmeldungen und Verriegelungsursachen ergänzt wurden.

Außer diesen 'normierten' Darstellungen stehen dem Wartenpersonal Fließbilder für die Gesamtanlage zur Verfügung. Diese hierarchisch angeordneten Bilder enthalten alle zur Prozeßbedienung und -beobachtung notwendigen Funktionen (s. Abb. 2,3,4).



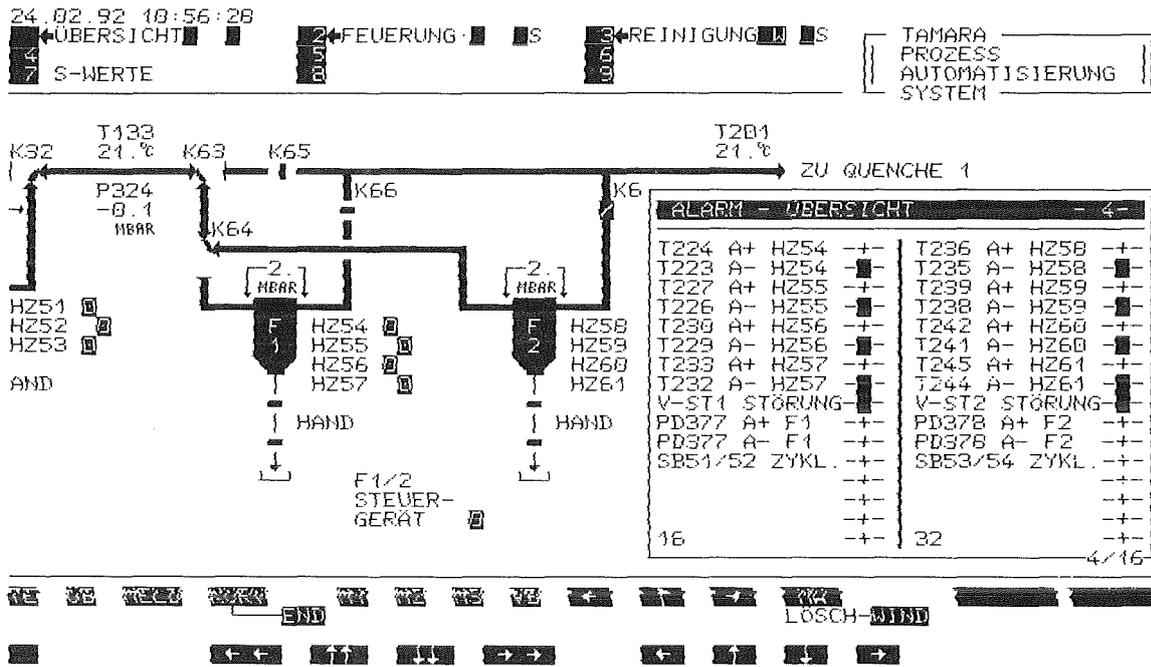
T P A S

Abb. 2: Hardcopy eines aktuellen Fließbildes zur Anlagenübersicht



T P A S

Abb. 3: Fließbild zum Feuerungsteil



T P A S

Abb. 4: Fließbild zum Gewebefilter (mit eingeblendetem Alarm-Window)

Beim Aufbau des TPAS-Leitsystems wurde die Anlage thematisch in die Hauptkomponenten Feuerungsteil und Reinigungsteil zerlegt und diese wieder in 15 logisch zusammengehörige Funktionsblöcke aufgeteilt. Jeder Funktionsblock besteht wiederum aus einer Vielzahl von Meßstellen und Aggregaten bzw. Funktionseinheiten.

Die Bedienung der Anlage erfolgt ausschließlich aus den Fließbildern heraus. Die Bilder sind u.a. ausgestattet mit:

- Funktionen zur Bedienung und Beobachtung aller ansprechbaren Aggregate wie Klappen, Ventile und Pumpen. Diskrete Prozeßzustände werden dabei durch Farbumschlag und wechselnde Zustandsanzeigen dargestellt,
- allen signifikanten Meßwerten am Entstehungsort mit Darstellung von Grenzwertüberschreitungen durch Farbumschlag und zusätzliche optische Signalisierung,
- allen Alarmen und Störungen am Entstehungsort, wobei im Normalzustand der potentielle Alarm unsichtbar getastet wird und
- virtuellen Tasten zur Ausgabe von Meßwerten in Kurvenform. Der Aufruf erfolgt jeweils mit dem Lichtgriffel durch einfaches Antippen des entsprechenden Meßwertes.

Die Codierung der Prozeßinformation erfolgt durch Farbe und Gestalt. Eine einheitliche Farbcodierung erleichtert das Aufsuchen bestimmter Informationen. Die Farbe Rot dient z.B. zur Codierung von Gefahrenmeldungen.

Die Bedienung aus den Fließbildern erfolgt vorzugsweise über Windows. Diese über virtuelle Tasten aufrufbaren Windows enthalten u.a. Bildelemente mit Detailinformationen über die entsprechenden Aggregate (s. Abb. 3). Sie lassen sich durch eine einzige Bedienung im Bild öffnen oder schließen.

Es hat sich gezeigt, daß die Prozeßführung über Fließbilder wegen der unmittelbaren verfahrenstechnischen Zuordnung der Prozeßinformation für den Anlagenfahrer von Vorteil ist; nachteilig jedoch ist der erhöhte Zeitaufwand für die Projektierung der Darstellungen.

Zusätzlich zu normierten- und Fließbilddarstellungen wurden im System Kurven- und Listendarstellungen realisiert. Über 100 Meßwerte können zur Zeit in Kurvenform abgerufen werden. Mit Hilfe der Listendarstellung werden während der Betriebsphase Meldungen zeitfolgerichtig angezeigt.

Weiter wurden im System leicht aufrufbare Hilfsfunktionen und Anleitungen zur Handhabung und Erläuterung der Benutzeroberfläche implementiert.

Prozeßführungssystem

In dieser Ebene von TPAS spiegelt sich die doppelte Aufgabenstellung des Systems als Betriebssystem und Entwicklungssystem wieder. Das Informationssystem umfaßt Standardfunktionen der Prozeßführung; das Datenverwaltungssystem bildet das Kernsystem für ein offenes System/Netz in dem - auf dedizierter Hardware - Komponenten integriert werden können zur Entwicklung und Erprobung höherer Prozeßleitfunktionen.

Die TPAS-Komponente *Informationssystem* setzt direkt auf das Leitsystem auf und bildet die Schnittstelle zur Datenverwaltungskomponente. Das System besteht aus einem SICOMP-Rechner mit Anwendersoftware, die auf dem Standardsoftwarepaket IS300 aufsetzt.

Es stellt verschiedenartige Funktionen zur Verfügung:

- Interaktive Definition von Meßstellen- und Telegramm-Beschreibungen
- Lesender und schreibender Zugriff auf Analog- und Binärparameter innerhalb der Automatisierungssysteme
- Verarbeitung von TELEPERM M - Standardtelegrammen
- Erfassung von aktuellen Meßwerten aus den Automatisierungssystemen und Zusammenfassung dieser Werte zu abrufbaren Telegrammen
- Empfangen und interpretative Ausführung von Telegrammen aus übergeordneten Systemen

- Senden (zyklisch/azyklisch) von Telegrammen an übergeordnete Systeme. Die Telegramme können Meßwerte, statische Meßstellenbeschreibungen oder allgemeine Statusinformationen enthalten.
- Ausgabe von Protokollen (Meßwerte, Telegramminhalte, Meßstellenbeschreibungen, Statusinformationen, ...)

Durch diese Funktionen können vom Datenverwaltungssystem aus alle relevanten Prozeßdaten des unterlagerten Verbrennungs-Prozesses abgefragt und verändert werden. Das Informationssystem dient somit u.a. als mächtiges Werkzeug, um von einer höheren Systemebene aus, steuernd und regelnd in den Prozeß, über die unterlagerten Automatisierungsebene, einzugreifen.

Der Anschluß des Informationssystems an das Leitsystem/Automatisierungssystem erfolgt über das Bussystem CS 275.

Das Datenverwaltungs- und das Informationssystem kommunizieren über das X25-Protokoll (OSI-Ebene 3), das auf der HDLC-Procedure (OSI-Ebene 2) aufsetzt. Physikalisch sind die beiden Systeme über eine V36/V11-Schnittstelle (OSI-Ebene 1) und entsprechender Modem-Strecke miteinander verbunden.

Die TPAS-Komponente *Datenverwaltungssystem* ist das Kernstück der Entwicklungsumgebung - eine echtzeitfähige, sehr umfangreiche und offene Datenbank. Sie speichert die Meßdaten, Ergebnisse der Modellrechnungen und sämtliche Parameter nach dem relationalen Datenmodell. Der Zugriff auf die Prozeßdatenbank kann über die standardisierte Abfragesprache SQL erfolgen. Auf diese Weise werden die Daten für eine detaillierte mathematische Analyse (z.B. mit MATLAB) aus dem Archiv extrahiert. Die Datenbank wurde um einige Komponenten, die über das relationale Modell hinausgehen, erweitert. Dazu gehören ein sehr schneller Zugriff auf aktuelle Daten (Zeithorizont bis zu einem Tag), Versorgung der Modelle mit anfallenden Daten (ein ereignisbasierter Ansatz, der eine Datenfluß-Architektur der Modelle unterstützt), die Ausweitung der Datenbank auf ein Rechnernetz und nicht zuletzt die Eigenschaft, die Datenobjekte zur Laufzeit definieren zu können.

Zur Zeit befindet sich das System in einer Entwicklungsphase. Geschrieben wird es vollständig in Ada. Diese moderne Programmiersprache unterstützt die Entwicklung umfangreicher echtzeitfähiger Anwendungen und beeinflußt in einer positiven Weise die Zuverlässigkeit, Lesbarkeit und Übertragbarkeit der erstellten Programme. Neben Ada kommt eine relationale Datenbank (Rdb/VMS), Computergraphik (OSF/Motif) und Netzwerksoftware (DECnet, Internet und X25) zum Einsatz.

Mehrere Datenschnittstellen wurden realisiert. Eine der X25-Schnittstellen erlaubt den Zugriff auf die dynamischen Analogmeßwerte aus dem Informa-

tionssystem und die Übernahme der in diesem System erstellten statischen Beschreibungen der Meßstellen. Mit den statischen Beschreibungen wird zum Kampagnenbeginn die gesamte Meßdatenbank automatisch generiert und anschließend mit den dynamischen Analogwerten zyklisch aktualisiert.

In Vorbereitung ist der Datenverkehr in umgekehrter Richtung: Ergebnisse der Modellrechnungen sollen künftig zur Anzeige und als Sollwertvorgabe an das Prozeßleitsystem gesendet werden. Ein Meßwerterfassungsgerät (Data-Logger) ist über eine serielle Schnittstelle angeschlossen. Des weiteren erlaubt die offene Datenbank einen schnellen Zugriff von der Seite der UNIX-Rechner. Diese Schnittstelle, die vor allem für die Auswertungsrechner des LIT entwickelt wurde, basiert auf den Internet-Protokollen TCP/IP und UDP/IP (OSI-Ebene 3).

Mit der Entwicklung einer Algorithmenbibliothek wurde begonnen. Anhand der bereits erwähnten Datenfluß-Architektur können einzelne Algorithmenbausteine in umfangreiche, über die Rechengrenzen hinweg kommunizierende Anwendungen zusammengefaßt werden. Zur Zeit ist die Bibliothek in einem rudimentären Umfang vorhanden. Geplant sind Bezüge zwischen Prozeßgrößen in Form von algebraischen Gleichungen (z.B. Massen- und Energiebilanzen), höhere regelungstechnische Algorithmen und regelbasierte Führungsgesetze, die auf symbolischen Aussagen über den Zustand des Prozesses basieren (z.B. eine regelbasierte Führung stark nichtlinearer Größen).

3 Entwicklungen des IDT zur intelligenten Prozeßführung

Das IDT verfolgt im Rahmen der Vorhaben zur intelligenten Prozeßkontrolle bei Müllverbrennungsanlagen sowohl modellbasierte als auch wissensbasierte Ansätze. Im folgenden sind einige der Entwicklungsvorhaben detaillierter ausgeführt.

Das Prozeßmodellierungs- und -simulationssystem K__advice

Das K__advice-System [8] dient zur mathematischen Modellierung dynamischer Prozeßkomponenten (Entwicklung und Test), sowie zur leittechnisch integrierten und verteilten Echtzeitsimulation (Beobachter) bzw. zur Prognose (Vorhersage) des dynamischen Verhaltens. Der Schwerpunkt des K__advice-Systems liegt im klassischen numerischen Bereich.

Das K__advice-System ist eine interaktive, graphisch orientierte Modellierungs- und Simulationsumgebung. Die Operationen orientieren sich an den verschiedenen Phasen im Zyklus einer Simulation (model life cycle) (s.Abb. 5).

Ausgehend von der mathematischen Beschreibung elementarer Vorgänge werden Modellbausteine als Basiskomponenten/Schablonen umfangreicher Modellkomplexe definiert. Somit ist ein modularer und hierarchischer Aufbau

komplexer Modelle möglich. Dieser Aufbau wird durch eine graphische Oberfläche unterstützt. Basismodelle und benutzerdefinierte Modellkomplexe werden in einer Bibliothek abgespeichert. Parametervariationen und direkte Modellvergleiche sind einfach durchführbar. Simulationsergebnisse werden über einen Dialogprozeß online dargestellt. Die Ergebnisse werden in Form von Zeitreihen über ein Managementsystem verwaltet und können später beliebig analysiert werden.

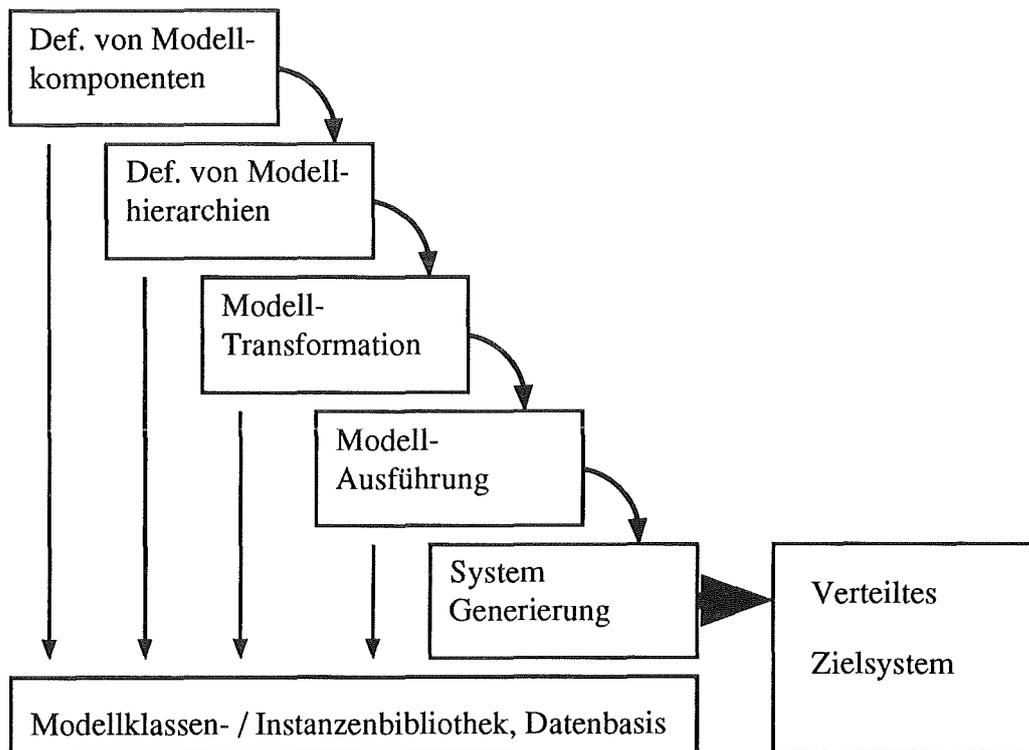


Abb. 5: Phasen in der Simulation eines Systems

Die *Modellierung* erfolgt auf zwei Ebenen. Auf der mathematischen Ebene werden die Größen und ihre Beziehungen in Form von Gleichungen (physikalisch/chemisch) eingegeben. Die Kopplungen werden über Ein- und Ausgangsströme definiert. Die Benutzereingabe wird in eine interne deskriptive Form gebracht und in einer Modellbank abgespeichert. Die in dieser Ebene definierten Modelle dienen als Schablonen für echte Modellteile (Instanzen). Unterschieden wird in diskrete und kontinuierliche Modelle, bei kontinuierlichen Modellen nach der Art der Gleichungen (ODE, PDE) und dann noch einmal in explizite und implizite Gleichungen. Momentan wird die Modellierung kontinuierlicher Systeme auf der Basis expliziter Differentialgleichungen mit expliziten Parameterfunktionen voll unterstützt. Für die definierten Schablonen wird Ada-Quelltext generiert, der automatisch in das System eingebunden wird. Danach stehen die neuen Modellschablonen als ausführbare Funktionen zur Verfügung.

Die zweite Ebene dient zur Erzeugung von großen Modellkomplexen auf der Basis der definierten Schablonen (Modellkomponenten). Hierfür wurde eine graphisch interaktive Oberfläche geschaffen, die alle notwendigen Interaktionselemente besitzt /9/. Alle Auswahlvorgänge werden per Maus ausgeführt, bezogen entweder auf graphische Modellkomponenten oder auf Menüs. Kommandoeingaben erfolgen über die Auswahl von Kommandos aus einer Kommando-leiste. Verbindungen zwischen Modellkomponenten erfolgen über die Selektion von Ausgangs- und Eingangselement und Angabe der Umlenkpunkte der Verbindungslinie. Die Modellierung erfolgt hierarchisch, hierzu werden Rahmenmodelle (frames) zur Aggregation von Modellkomponenten (Basismodell oder Modellhierarchie) angeboten.

Das *Laufzeitsystem* für die Simulationsexperimente wird jeweils dynamisch über Ada-Tasks erzeugt. Bei der Simulation wird in virtuelle und Echtzeitsimulation unterschieden.

Ein Gesamtmodell wird auf der Basis vorübersetzter Basismodellfunktionen gerechnet. Bei der Echtzeitsimulation wird pro Basiskomponente des Gesamtmodells eine Gruppe von immer 3 Tasks erzeugt, eine input-, eine output- und eine compute-Task. Die compute-Task rechnet die Basismodellkomponente entsprechend den zeitlichen Randbedingungen in Echtzeit durch. Die output-Task übernimmt die Ergebnisse und stellt sie den verkoppelten Modellkomponenten zur Verfügung. Die input-Task berechnet zum aktuellen Integrationszeitpunkt die notwendigen Eingangsdaten. Hierzu übernimmt sie von den output-Tasks die Werte in einen internen Puffer und extrapoliert auf den jeweiligen Integrationszeitpunkt. Aufgrund der Kommunikationsverzögerung sind die Ergebnisse der Teilmodelle nur verzögert verfügbar, das Verfahren ist aber für Systeme mit Tiefpaßverhalten stabil.

Prozeßdaten in Form von Meßreihen / Zeitreihen können in das K__advice-System eingelesen und archiviert werden. Die Analysekomponente erlaubt die Auswahl, Verarbeitung und Darstellung beliebiger zeitlicher Ausschnitte dieser Zeitreihen in Kombination mit intern erzeugten Daten (Simulationsergebnissen). Filterverfahren können zur Glättung angewandt werden. Zur besseren Darstellung können Zeitreihen als Kurven beliebig gedehnt und auch gegeneinander verschoben werden.

Das K__advice-System ist in Ada, die graphische Schnittstelle auf der Basis von GKS, Level 2c oder X-Windows / Motif implementiert. Eine Übetragung auf Unix-Plattformen ist durchführbar. Da auf PC-Ebene (Intel 386) leistungsfähige und validierte Ada-Compiler verfügbar sind, ist eine Portierung auf PC-Systeme möglich. Das System kann um diskrete Modelle und andere mathematische Modelle erweitert werden. Die Struktur ist hierfür vorbereitet.

Das K_{advice}-System resultiert aus Entwicklungen für die Prozeßführung in Kernbrennstoff-Wiederaufarbeitungsanlagen und ist für ein breiteres Spektrum von kontinuierlichen Verfahrensprozessen einsetzbar. Aufgrund fehlender dynamischer Modelle für die Müllverbrennung ist das System bei TAMARA derzeit nicht im Einsatz.

Entwicklung von Prozeßmodellen für den Feuerungsteil

Eine vollständige Modellierung des Verbrennungsprozesses müßte ausgehend von der chemischen Zusammensetzung des Mülls die Reaktionskinetik, gekoppelt mit den Wärmebilanzen, für den dreidimensionalen Verbrennungsraum einschließlich der Pyrolysevorgänge auf dem Rost umfassen. Dieser Ansatz erweist sich aus derzeitiger Sicht einerseits wegen der unbekanntenen und darüberhinaus stark schwankenden Müllzusammensetzung sowie andererseits wegen des äußerst umfangreichen und daher sehr rechenintensiven Modellierungsaufwandes für die Praxis als nicht durchführbar.

Eine Modellierung der Verbrennung ist daher weitgehend auf ein empirisches Vorgehen angewiesen. Der Stand der Technik ist für den stationären Betrieb eine Kombination von Wärmeleistungsregelung zur konstanten Dampferzeugung mit einer Feuerregelung zur Minimierung von Schadstoffemissionen auf der Basis von PID-Regelern. An- und Abfahrvorgänge sowie gezielte Zustandsänderungen werden von diesen Regelsystemen nicht unterstützt, sondern werden auf der Basis des Erfahrungswissens der Betriebsmannschaft vorgenommen.

Ein Ziel unserer Arbeiten ist es, dieses heuristische Wissen über den optimalen Betrieb, das bei den Operateuren vorliegt, zusammen mit Einzelheiten der Verbrennung vernachlässigenden analytischen Modellen mittels wissensbasierter Methoden in einem Expertensystem zu verknüpfen. Gezielte verfahrenstechnische Experimente helfen, dieses Operateurwissen offenzulegen, dienen der Optimierung von Regelkreisen und sind für die Überprüfung analytischer Modelle erforderlich.

Eine Voraussetzung für eine so optimierte Prozeßführung ist die Kenntnis des dynamischen Verhaltens der Feuerung bei Änderungen von Prozeßzuständen, damit z.B. der Unterwindstrom den Änderungen des Müllheizwertes möglichst schnell angepaßt werden kann.

Hierzu wurden an der Versuchsanlage TAMARA u. a. Experimente durchgeführt, bei denen nach ausreichend langem stationärem Betrieb der Unterluftstrom und der Müllmassenstrom sprunghaft geändert wurden. In einer weiteren Reihe von Experimenten wurde der Unterluftstrom periodisch pulsartig in Rechteckform geändert. Die Auswirkungen hiervon auf die Sauerstoff- und Kohlenoxydkonzentration, auf die Feuerraum- und Rosttemperaturen sowie auf die Feuerlänge auf

dem Rost wurden sowohl für das stationäre als auch für das dynamische Verhalten analysiert /10/.

Hierbei zeigte sich insbesondere, daß bei Änderungen der Stellgröße Unterluftstrom die Zustandsgrößen Sauerstoff-, Kohlendioxidkonzentration sowie Feuer- raumtemperatur sich kurzzeitig gegenläufig von dem sich langfristig einstellenden stationären Zustand wegbewegen. So nimmt z.B. die Sauerstoffkonzentration, die eine wichtige Führungsgröße der Feuerregelung ist, zunächst ab (zu), obwohl mehr (weniger) Luft zugeführt wird. Erst mit mehreren Minuten Verzögerung bewegt die Sauerstoffkonzentration sich anschließend in entgegengesetzter Richtung auf den neuen stationären Zustand hin. Die Ursache hierfür ist eine kurzzeitig verstärkte oder verminderte Verbrennung durch die erhöhte oder verminderte Luftzufuhr, welche z.B. die Sauerstoffkonzentration anfangs kurzzeitig drastisch vermindert oder vermehrt. Dieses nichtlineare Verhalten der Feuerung kann durch einfache Regelkreise nur durch Wahl hinreichend großer Zeitkonstanten, wodurch über die Nichtlinearität hinweg integriert wird, in den Griff bekommen werden.

Diese Kenntnisse werden durch einen regelbasierten Ansatz in ein wissensbasiertes System abgebildet. Hierzu ergänzend wird ein analytisches Modell, das zur näherungsweise Beschreibung dieser Vorgänge vorliegt, weiterentwickelt und ebenfalls in das wissensbasierte System eingebunden /11/. Damit soll zunächst mittels des Prozeßführungssystems der Betriebsmannschaft eine Unterstützung bei der Einstellung von Zustandsgrößen gegeben werden. Darauf aufbauend soll eine schnellere, dynamische Prozeßführung entwickelt werden.

Entwicklung von Prozeßmodellen für die Rauchgasreinigung

Elementarste Voraussetzung für eine optimale Prozeßführung ist die Verfügbarkeit genauer und zuverlässiger Prozeßmeßgrößen. Dies legt es nahe, als Grundlage für weitergehende Modellansätze Methoden zu entwickeln, die der Überwachung der Prozeßmeßtechnik dienen. Für TAMARA wird derzeit der folgende Weg verfolgt.

Auf der Basis der Prozeßmeßgrößen lassen sich im Prozeß Stoffströme, Konzentrationen und Inventare berechnen. Diese berechneten Größen erlauben, über abgrenzbare Anlagenbereiche in geeigneten Zeitabständen Bilanzen zu berechnen. Zur Auswertung der sich ergebenden Bilanzreihen lassen sich dann Verfahren anwenden, die im IDT im Rahmen der F + E-Arbeiten zur Kernmaterialüberwachung zur Kontrolle von Stoffflüssen, aber auch zur Prozeßkontrolle entwickelt wurden und die allgemein mit Quasi-Echtzeit-Bilanzierung (Near-Real-Time-Accountancy) /12/,/13/ bezeichnet werden. Die Methodik wurde bei TAMARA als erstes auf den 1. Wäscher angewendet und soll an diesem Beispiel hier skizziert werden.

Dazu wird ein sequentielles Bilanzierungsmodell des 1. Wäschers aufgestellt, d.h. man teilt die gesamte Referenzzeit (Kampagne) in einzelne Bilanzperioden auf und schließt in diesen die Bilanzen. Da die Meßwerte bei TAMARA als Mittelwerte über 5 Minuten zur Verfügung stehen, bietet sich diese Zeit als (kürzest mögliche) Bilanzperiode an. Die sequentiellen Bilanzen $B(i)$ ergeben sich aus dem Angangsinventar $I(i-1)$ im Wäscher, der Eingangsmenge $R(i)$, der wässrigen Ausgangsmenge $S_1(i)$, der gasförmigen Ausgangsmenge $S_2(i)$ und dem Endinventar $I(i)$ im Wäscher der Periode i :

$$B(i) = I(i-1) + R(i) - S_1(i) - S_2(i) - I(i)$$

wobei i von 1 bis zur Anzahl der möglichen Bilanzperioden läuft. Das Endinventar einer Periode stellt dabei das Anfangsinventar der nächsten Bilanzperiode dar. Jeder der auf der rechten Seite der oberen Gleichung auftretenden 'Mengen'-terme läßt sich als Produkt aus Volumenmessung und Konzentrationsbestimmung ermitteln. Sind alle in die Bilanzgleichung eingehenden Terme erfaßt, so müßten bei fehlerfreier Messung der Eingangsgrößen (und angenommenem stationären Prozeßverhalten) alle Bilanzergebnisse $B(1)$, $B(2)$, ... identisch Null sein. Da aber die in die Bilanzgleichung eingehenden Terme auf Messungen beruhen und Meßergebnisse mit zufälligen und/oder systematischen Meßfehlern behaftet sind, wird die Sequenz der Bilanzergebnisse um die Nulllinie (Erwartungswert) schwanken. Geprüft werden muß nun, ob die Abweichungen von Null mit den zugrundegelegten (angenommenen) Meßungenauigkeiten erklärt werden können oder nicht, wobei letzteres dann auf fehlerhafte Meßtechnik oder gestörten Prozeßablauf hinweist. Die Auswertung der sequentiellen Bilanzergebnisse ($B(1)$, $B(2)$, ... beruht auf dem statistischen Meßmodell der Anlage. In diesem Meßmodell werden alle angenommenen Meßungenauigkeiten der Einzelmessungen inklusive ihrer Fehlerfortpflanzung berücksichtigt. Mathematisch wird das Modell durch eine Varianz / Kovarianzmatrix repräsentiert.

Zur Erstellung der Varianz/Kovarianzmatrix wurde im Kernforschungszentrum das Programm MEMO /14/ entwickelt. Die Auswertung der sequentiellen Bilanzdaten, auf dem sequentiellen Meßmodell basierend, erfolgt mit Hilfe des Programmes PROSA /15/, das ebenfalls im KfK entwickelt wurde.

Ein Konzept zur automatischen Wissensableitung und -verarbeitung

Im IDT wird derzeit das C³R-System /16/, ein Ansatz zur automatischen Ableitung von Bedienerwissen und zur Ableitung von Bedienstrategien (Bildung heuristische Modelle) entwickelt. Hierbei werden die Fähigkeiten neuronaler Netze (z.B. Lernfähigkeit, Musterklassifikation) auf symbolische Art und Weise nachgebildet, um dadurch die Nachteile neuronaler Netze (z.B. Nicht-explizierbarkeit des Wissens, Unterscheidung in Trainings- und Verarbeitungsphase) zu vermeiden und die Vorteile symbolischer Verarbeitungsmechanismen (z.B. Expli-

zierbarkeit des Wissens und inkrementelle Lernfähigkeit) zu nutzen. Diese Nachbildung ermöglicht es, kausale Zusammenhänge aus dem Verhalten des technischen Prozesses abzuleiten.

Die gegenseitigen Abhängigkeiten von Prozeßgrößen können anhand der Meßreihen automatisch gelernt und entsprechend dem Grad der Kopplung und der zeitlichen Differenz zwischen Wertefolgen strukturiert werden. Auf der Basis dieser strukturierten Prozeßgrößen sind lokale Übergangsbeziehungen ableitbar; Übergangsbeziehungen in Form von Wertefolgen und deren Abstraktion können gelernt werden. Die exogenen Größen werden anhand des Kopplungspaths berechnet. Aufgrund der Kenntnis des regulären Prozeßverlaufes (Sollwerte) können Sollwertabweichungen und Störungen erkannt und auf dieser Grundlage die zugehörigen Störungsursachen und die zu beeinflussenden exogene Größen berechnet werden. Nach der Bestimmung der notwendigen Zustandsübergänge, können dem Operateur online Vorschläge für Handlungsfolgen zur Beseitigung von Störungen und zur Prozeßführung innerhalb eines vorgegebenen Toleranzbereiches gegeben werden.

Zur Realisierung der bisher dargestellten Ziele in einer verteilten Prozeßleistungsumgebung sind parallele Problemlösungs- bzw. Situationsverarbeitungsprozesse vorzusehen. Das Lernen erfolgt anhand der aktuellen Meßwerte und stellt einen inkrementellen Prozeß dar. Durch das inkrementelle Lernen ergibt sich automatisch eine online-Validierung des vorhandenen, d. h. bereits abgeleiteten und des gerade akquirierten Wissens. Die Aufnahme von neuem Wissen, bzw. die Änderung von vorhandenem Wissen erfolgt inkrementell, aber mit einer Trägheit verursacht durch die Berücksichtigung der Historie (Verrechnung alter Werte). Stochastische Einflüsse werden somit neben Änderungen unterhalb der dem System zugrundeliegenden Eigenzeit (Auflösung) gefiltert.

Im Entwurf sind im C³R-System drei Ebenen vorgesehen /16/:

- Ebene kausaler Abhängigkeiten mit inkrementeller Clusterung,
- Aufbau der semantischen, kategorischen Struktur mit Transformationsbeziehungen,
- Bearbeitung von Situationen, Ableitung von Bedienstrategien.

Eine Präzisierung der inkrementellen Clusterungsansätze auf der Basis elementarer numerischer Methoden ist bereits erfolgt und es wird die Validierung dieser Ansätze anhand ausgewählter Beispiele angestrebt. Im Rahmen dieser Validierung erfolgt die Implementierung dieser Ansätze zur Clusterung, um dann die weiteren Arbeiten zur mittleren Ebene des C³R-Systems auf dieser Basis fortsetzen zu können.

Literatur

- /1/ Dittrich, H. G.; Kerpe, R.;
TAMARA - Versuchsanlage zur schadstoffarmen Müllverbrennung.
Tagung der GVC / VDI-Ges. Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Baden-Baden,
4.-6. Dez. 1989, S. P2.1 - P2.7.
- /2/ Keller, H.;
Unterstützung der Prozeßführung im nuklear-chemischen Bereich durch den Einsatz der
Simulationstechnik.
3. Symp. Simulationstechnik, ASIM, Bad Münster a. St.-Ebernburg, Sept. 1985, Springer.
- /3/ Brammer, K.; Siffling G.;
Deterministische Beobachtung und stochastische Filterung.
R. Oldenbourg, München 1975.
- /4/ Lappus, G.;
Analyse und Synthese eines Zustandsbeobachtungssystems für große Gasverteilnetze.
Dissertation, TU-München 1984.
- /5/ Zeitz, M.;
Nichtlineare Beobachter für chemische Reaktoren.
Fortschr.-Ber.-VDI-Z. Reihe 8, Nr. 27, 1977.
- /6/ Keller, H.;
4. Symp. Simulationstechnik, ASIM, Zürich, Sept. 1987, Springer 1987.
- /7/ Döpmeier, C.; Eggert, H.; Kelbassa, H. W.; Scherer, K. P.; Stiller, P.;
Ein wissensbasiertes, verteiltes Rechnersystem zur Fehlerdiagnose am Schnellen Brüter.
Prozeßrechensysteme '88, Stuttgart, März 1988.
- /8/ Keller, H.;
Echtzeitsimulation zur Prozeßführung komplexer Systeme.
Fachberichte Simulation, Bd. 11, Berlin: Springer, 1988.
- /9/ Keller, H.; Kugele, E.; Gauges, M.;
Das XGAP-System.
KfK-Bericht 4868, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Mai 1991.
- /10/ Mittag, K.; Dittrich, H.-G.;
Untersuchungen zum stationären und dynamischen Verhalten der Feuerung an der
Versuchsanlage zur Müllverbrennung TAMARA.
KfK-Bericht 4923 (1991).
- /11/ Behrend, T.;
unveröffentlichter KfK-Bericht
- /12/ Bicking, U.; Golly, W.; Seifert, R.;
Establishing of a Detailed Measurement Model for NRTA Procedures.
Proceedings of the 11th ESARDA Symposium of Safeguards and Nuclear Material
Management, Luxembourg, 30 May - 1 June, 1989, p 315-318.
- /13/ Seifert, R.;
Application of Near Real Time Accountancy to Nuclear Material Balance Data.
KfK-Bericht 4680, (1990).
- /14/ Bicking, U.; Golly, W.; Seifert, R.;
The Computer Program MEMO - a Tool to Establish Detailed Measurement Models for
NRTA Test Procedures.
Proceedings of the 13th ESARDA Symposium of Safeguards and Nuclear Material
Management, Avignon, May 14 - 16, 1991.
- /15/ Bicking, U.; Golly, W.; Seifert, R.;
PROSA, an Advanced Computer Package for Sequential Evaluation of Nuclear Materials
Balance Data.
Proceedings of the 31th Annual Meeting of the INMM, Los Angeles, California, USA,
Juli 15-18, 1990, p. 606-609.
- /16/ Weinberger, T.; Keller, H.;
Maschinelles Lernen - 'klassische', konnektionistische und kognitive Konzepte.
KfK-Bericht in Vorbereitung.
- /17/ Keller, H.; Weinberger, T.; Kugele, E.;
Wissensbasierte Systeme - Darstellungs- und Verarbeitungsmodelle
KfK-Bericht in Vorbereitung

Problemelement Quecksilber - von der Spezifizierung über kontinuierliche Emissionsüberwachung zur Prozeßsteuerung

H. Braun
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Laboratorium für Isotopentechnik

1 Einleitung

Quecksilber zählt wegen seiner toxischen Eigenschaften zu den gefährlichsten Umweltgiften. Von den Emissionen anthropogenen Ursprungs stammen jeweils etwa 20 % aus der Verbrennung von Kohle und von Hausmüll, wenn keine über eine Entstaubung hinausgehende Rauchgasreinigungsstufe berücksichtigt wird. Bei einem für Müllverbrennungsanlagen angenommenen Emissionsgrenzwert von $0,05 \text{ mg/m}^3$ reduziert sich der Emissionsanteil auf nur noch 2 %. Bei konsequentem Fernhalten von quecksilberhaltigen Batterien vom Hausmüll kann das Quecksilberaufkommen um die Hälfte reduziert werden. Tendenzen zur Verringerung der anderen Hälfte des Quecksilbers im Hausmüll, das aus verschiedenen, teils diffusen Quellen stammt, zeichnen sich nicht ab. Eine weitere Verminderung der Quecksilberemissionen ist allein durch technische Maßnahmen bei der Verbrennung und Rauchgasreinigung zu realisieren.

In den letzten Jahren wurden verstärkt Bemühungen in diese Richtung unternommen. Als wir mit unseren Arbeiten zum Quecksilber begannen, waren überhaupt keine bzw. falsche Vorstellungen zum Verhalten des Quecksilbers in der Abfallverbrennung vorhanden. Emissionsminderungsmaßnahmen waren nicht eingeführt. Zur Quecksilberproblematik hat das KfK wesentliche Arbeiten geleistet (1-4). Inzwischen liegen entscheidende, aus theoretischen Betrachtungen, aus umfangreichen Meßprogrammen an Müllverbrennungsanlagen mit unterschiedlichen Rauchgasreinigungssystemen und aus experimentellen Untersuchungen an unserer eigenen "Testanlage zur Müllverbrennung, Abgasreinigung, Rückstandsbehandlung, Abwasserbehandlung" (TAMARA) gewonnene Erkenntnisse zum Verhalten des Quecksilbers bei der Verbrennung und Rauchgasreinigung vor (7, 8, 10).

2 Verbindungsformen von Quecksilber im Rauchgas

Quecksilber würde wegen seiner großen Flüchtigkeit im Gegensatz zu allen anderen Schwermetallen bei der Abfallverbrennung überwiegend am Kamin emittiert. Alle technischen Maßnahmen zur Verminderung der Emissionen hängen stark davon ab, in welcher Verbindungsform Quecksilber im Rauchgas vorliegt. Hier war der Einstiegspunkt für unsere Arbeiten. Nach der üblichen Meinung wurde als Hapterscheinungsform in Rauchgasen die des elementaren Quecksilbers angesehen.

2.1 Betrachtungen über mögliche Quecksilberformen

Das Vorhandensein organischer Quecksilberverbindungen kann bei geordneten Verbrennungsverhältnissen, d.h. Verbrennungstemperaturen von 1000 K ausgeschlossen werden. Neben partikelgebundenem Quecksilber sind nur gasförmige Formen des elementaren und anorganischen Quecksilbers als wahrscheinlich anzusehen. Die meisten Quecksilberverbindungen wie $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und HgSO_4 sowie das HgO zersetzen sich bereits bei wenigen hundert Grad Celsius zu elementarem Quecksilber. Auch HgS kann in oxidierender Atmosphäre nicht existieren.

Allein die Halogenide sind merklich temperaturstabil. Quecksilber(I)-Halogenide sind allerdings unter diesen Bedingungen nicht existenzfähig. Bei Temperaturen $T < 1000 \text{ K}$ liegen die Gleichgewichte auf der Seite der Quecksilber(II)-Halogenide. Bei Temperaturen oberhalb von 1000 K, wie sie in der Brennkammer herrschen, dominiert elementares Quecksilber.

Quecksilber sollte daher, unabhängig von der Verbindungsform, in der es im Müll vorlag, zunächst vollständig elementar vorliegen. Bei Abkühlung der Rauchgase um 200 Grad auf 800 K sind die Gleichgewichtsbedingungen für die Verbindungen Cl_2 , HCl , Hg und HgCl_2 bereits derart, daß Quecksilber dann als Chlorid vorliegen sollte. Allerdings können andere Halogenide (HgI_2 , HgBr_2) nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Anders liegen die Dinge dagegen in Kohlekraftwerken. Wegen des niedrigeren Chlor- und auch O_2 -Gehalts verschiebt sich der Punkt, an dem die Quecksilberhalogenide stabiler als das elementare Quecksilber werden, auf Temperaturen um 600 K. Es ist durchaus denkbar, daß bei derart niedrigen Temperaturen die Re-

aktion von Quecksilber mit Halogenid zu langsam wird, zumal die Konzentration an HCl um eine Größenordnung kleiner ist.

Noch anders ist die Situation bei der Verbrennung von Klärschlamm. Hier ist es möglich, daß wegen des gegenüber der Müllverbrennung umgekehrten HCl/SO₂-Verhältnisses im Rauchgas gute Bedingungen für eine Rückreduktion der Halogenide zum elementarem Quecksilber gegeben sind.

Da sich elementares Quecksilber ungleich schwerer als die Quecksilberhalogenide abscheiden läßt, kommt verfeinerten Meßtechniken, die zwischen elementarem und chemisch gebundenem Quecksilber zu unterscheiden vermögen, eine zentrale Bedeutung zu.

2.2 Spezifische Erfassung von Quecksilber-Verbindungsformen in der Gasphase

Im Hinblick auf die Spezifizierung von Quecksilber im Rauchgas von Abfallverbrennungsanlagen sind die für die Quecksilbererfassung in Luft eingeführten Verfahrenstechniken nicht geeignet. Grund hierfür sind u.a. die hohen Quecksilbergehalte (bis 2 mg/m³) und die Anwesenheit verschiedener Schadgase. Unter Berücksichtigung der in einer Abfallverbrennungsanlage vorherrschenden Bedingungen mußte deshalb ein Spezifizierungs-Schema erst entwickelt werden (5, 6).

2.2.1 Nasse Probenahmeverfahren

Zunächst wurde in Laboruntersuchungen die Abscheidungseffizienz verschiedener Absorptionslösungen und Feststoffadsorber hinsichtlich der im Rauchgas zu erwartenden Quecksilberformen HgCl₂ und Hg⁰ ermittelt. Zur Gesamtquecksilber-Erfassung durch Naßabsorption werden für höhere Quecksilberkonzentrationen stark saure, oxidierende Absorptionslösungen vorgeschlagen. Aus eigener Erfahrung erwiesen sich salpetersaure Peroxodisulfatlösungen als besonders geeignet.

Anstelle von salpetersaurer Peroxodisulfatlösung eine schwefelsaure Permanganatlösung einzusetzen, wie allgemein üblich, ist bei Meßzeiten über mehrere Stunden nicht zu empfehlen. Der sich bildende Braunstein ist gegenüber Quecksilber stark adsorptiv. Das kann bei nicht sachgerechter Analytik zu Fehlbestimmungen führen. Kaliumperoxodisulfat weist diesen Nachteil nicht auf und besitzt im übrigen das gleiche Oxidationspotential wie Kaliumpermanganat.

Eine selektive Quecksilbererfassung kann durch entsprechende Wahl der Absorptionslösung durchgeführt werden, da sich HgCl_2 im Gegensatz zu Hg° in salzsaurer Lösung sehr gut absorbieren läßt.- Das unterschiedliche Kondensationsverhalten der betrachteten Quecksilberformen kann ebenfalls für eine spezifische Quecksilbererfassung genutzt werden. Während sich HgCl_2 bei Temperaturen um 293 K quantitativ auskondensieren läßt, zeigt Hg° bei dieser Temperatur keine Kondensationstendenz.

Aussagen über Quecksilberformen, welche durch Quecksilberverteilungen aus nassen Beprobungsverfahren gemacht wurden, müssen jedoch kritisch betrachtet werden. Ein Hg° -Anteil kann auch durch ablaufende Reaktionen im Kontakt von Kondensat und Rauchgas bei der Beprobung erklärt werden. Hier kommt es in jedem Fall zu einer teilweisen Reduktion des Hg(II) zum Hg° .

2.2.2 Trockene Probenahmeverfahren

Wegen des Vorteils der einfacheren Handhabung sind Feststoffadsorber im allgemeinen wesentlich günstiger für einen Einsatz vor Ort als Absorptionslösungen. Von den untersuchten Feststoffadsorbent erwies sich Jodkohle als hervorragendes Sorptionsmittel für die Gesamtquecksilber-Erfassung in einem Gastrom, speziell auch in Rauchgasen der Abfallverbrennung.

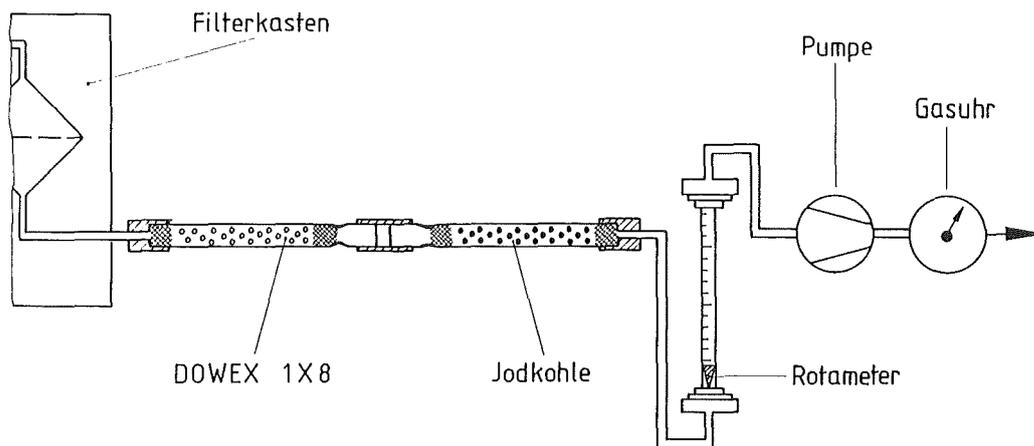


Abb.1: Meßaufbau zur Hg-Spezifizierung im Rauchgas

Zur selektiven HgCl_2 -Abscheidung eignet sich in ganz besonderer Weise ein stark basisches Anionenaustauscherharz wie Dowex 1X8. Durch Verwendung von Dowex 1X8, welches durch entsprechende Vorbehandlung mit Chloridionen belegt wurde, läßt sich auch bei Sorptionstemperaturen von 400 K HgCl_2 zu über 98 % aus einem Gasstrom entfernen. Hg^0 ist praktisch nicht sorbierbar.

Durch Kombination der beiden Feststoffadsorber Dowex und Jodkohle ist eine effiziente Spezifizierung von Quecksilberformen in der Gasphase möglich. Abbildung 1 zeigt den Meßaufbau.

2.3 Felduntersuchungen an Müllverbrennungsanlagen

Für Hausmüllverbrennungsanlagen konnte durch ausgedehnte Felduntersuchungen an etlichen Anlagen gezeigt werden, daß die theoretischen Überlegungen zutreffend sind (7, 8). Im Rohgas hinter Kesselaustritt liegt ganz überwiegend Quecksilber(II)-Chlorid vor. Diese Tatsache ist für die Auslegung geeigneter Abgasreinigungsverfahren wichtig. Bei Anlagen ohne Naßreinigung stellten wir dieses auch als die emittierte Verbindungsform fest. Wird das Abgas durch Naßwäscher gereinigt, so fanden wir neben der bei keinem Verfahren quantitativ abgeschiedenen Hg(II) -Komponente auch noch elementares Quecksilber im Abgas, das sich durch Reduktion im Wäscher rückgebildet haben muß.

Sehr aktuell ist das Auftreten und Verhalten des Quecksilbers bei der Verbrennung von Klärschlamm (11). Hierüber ist bisher wenig bekannt. Wir haben deshalb auch an einer Klärschlamm-Verbrennungsanlage Messungen durchgeführt. Wir fanden dabei, daß das Konzentrationsniveau im Rauchgas gleich dem in Hausmüll-Verbrennungsanlagen ist. An die Rauchgasreinigung sind deshalb die gleichen Anforderungen zu stellen. Im Gegensatz dazu wurde bereits im Rohgas hinter Elektrofilter anteilmäßig elementares Quecksilber festgestellt. Das dürfte vor allem auf ein anderes HCl/SO_2 -Verhältnis im Rauchgas zurückzuführen sein.

3 Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen

3.1 Trocken- und Quasitrockenverfahren

Bei modernen Rauchgasreinigungsverfahren sind Reststaubgehalte im Reingas von kleiner 10 mg/m^3 erreichbar. Damit ist auch für alle partikelförmig vorliegenden Schwermetalle eine ausgezeichnete Abreinigung weit unterhalb der gülti-

gen Emissionsgrenzwerte verbunden. Dies gilt freilich nicht für gasförmig vorliegendes Quecksilber, für das bei den Trockensorptionsverfahren im Reingas die gewünschte 90prozentige Abscheidung ohne zusätzliche Maßnahmen nicht zu erreichen ist.

Schon frühzeitig wurde von uns der Chemismus der Abscheidung von HgCl_2 untersucht (3). Bei der bei den Trockensorptionsverfahren unter bestimmten Bedingungen zusammen mit den Filterstäuben abgeschiedenen Quecksilberspezies handelt es sich zunächst um HgCl_2 , das nach sofortiger Reduktion zu Hg_2Cl_2 fest in den Filterstaub eingebunden wird. Zu beachten ist, daß bei Temperaturen oberhalb 520 K die Reduktion weiter zum Hg° geht, das freigesetzt wird.

Die Sorption des HgCl_2 an den Filterstäuben gelingt bei Entstaubungstemperaturen von 453 K nur zu 50 %. Abscheideraten von 90 % sind erst bei niedrigeren Temperaturen von 393 K zu erzielen. Unsere Forderung nach einer Temperaturabsenkung auf 393 K wird heute weitgehend berücksichtigt, wenn sie auch wegen der Nähe des Säuretaupunktes für reine Trockenverfahren nur schwer zu realisieren ist. Quasitrockenverfahren zeichnen sich durch ein allgemein niedrigeres Temperaturniveau aus und erreichen eine ausreichend gute Quecksilberminderung, da die Temperatur am Ausgang des Sprühabsorbers 393 K nicht überschreitet.

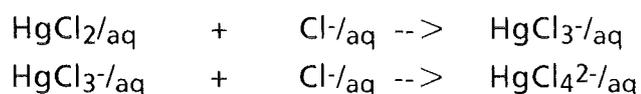
Die Quecksilberabscheidung bei den Trockensorptionsverfahren ist an die Anwesenheit von Filterstaub gebunden. Kalk dagegen ist ein schlechter Adsorber für HgCl_2 . Trockene Rauchgasreinigungsverfahren, die erst am vom Filterstaub befreiten Rauchgas angreifen, erreichen bei diesen Temperaturen keine Quecksilberminderung. Darüber hinaus ist eine gewisse Kontaktzeit des Rauchgases erforderlich.

Bei unseren Untersuchungen erwies sich neben Reaktionstemperatur und Verweilzeit auch die Zusammensetzung des Filterstaubes als anreicherungsbestimmender Parameter. Das Sorptionsvermögen des Filterstaubes wird mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt, d.h. besserem Ausbrand, abnehmen, was in Folge die Quecksilbersorption verschlechtert. Die Quecksilberminderung bei Trockenverfahren wird deshalb auch in Zukunft ohne zusätzliche Maßnahmen nicht zu verwirklichen sein. Die von uns vorgeschlagene Zudosierung eines kohlenstoffhaltigen Materials zusammen mit dem Sorptionsmittel in den Abgasstrom oder nachgeschaltete Kohletürme werden heute an verschiedenen Stellen praktiziert.

3.2 Naßwaschverfahren

3.2.1 Abscheidung von Quecksilberchlorid

Wie bereits erwähnt, liegt Quecksilber im Rohgas von Müllverbrennungsanlagen nahezu ausschließlich als Quecksilber(II)-Chlorid vor. Das Chlorid ist vorzüglich wasserlöslich und kann gut ausgewaschen werden. Vorteilhaft wirkt sich dabei der hohe Chloridgehalt des Rauchgaswaschwassers aus, weil die Komplexierungsreaktionen



die Löslichkeit, abhängig vom aktuellen Cl⁻-Angebot, noch um etwa einen Faktor 10-100 erhöhen.

Die Effizienz eines Naßwäschers zur Abscheidung von Quecksilberchlorid läßt sich abschätzen. Bei 333 K berechnet sich der HgCl₂-Sättigungspartialdruck eines bei [HCl] = 0,3 mol/l betriebenen Wäschers zu 1,4*10⁻¹⁰ bar entsprechend 1,2 µg/m³. Bereits bei nur einem theoretischen Boden erreicht also ein sauer betriebener Wäscher eine Abscheideleistung um 99,9 %. Bei 353 K beträgt sie immer noch etwa 97 %.

Messungen an sauer betriebenen Venturi-Wäschern von Großanlagen und an der TAMARA bleiben dagegen weit hinter dem theoretisch Möglichen zurück (3, 10). Versuche, das HgCl₂ durch Zugabe von Chlorid oder auch von sehr starken Komplexbildnern zu binden, haben nur unwesentlich die Abscheideleistung verbessert. Ganz offensichtlich ergibt sich die unerwartet hohe Emission von leichtlöslichem Hg(II)-Chlorid aus der Betriebsweise des Wäschers. Das quecksilberbeladene Rauchgaswaschwasser wird im Kreislauf gepumpt und am Wäscherkopf wieder eingedüst. Dabei wird ein Teil der quecksilberbeladenen Wäscherlösung verdampft. Das wasserdampfgesättigte Rauchgas könnte so einen erheblichen Anteil von HgCl₂ enthalten, der den Tropfenabscheider passiert.

Die heute teilweise schon praktizierte stark zyklische Fahrweise des Wäschers, die aus Gründen der (Ab-)Wassersparnis heute gewünscht wird, führt natürlich zu einer Anreicherung des Quecksilbers im Wäscherwasser. Das führt zu einer Verstärkung des oben beschriebenen Effektes.

Unabhängig von dieser Tatsache kann die Abscheidung von HgCl_2 durch verschiedene Maßnahmen, die darauf abzielen, den Sättigungspartialdruck des HgCl_2 über dem Rauchgaswaschwasser zu senken, weiter verbessert werden. Hier wäre die Komplexbildung durch ohnehin vorhandenes Chlorid oder auch wesentlich effizientere Komplexbildner zu nennen. Dampfdruckmindernd wirkt sich auch die Temperaturabsenkung des Wäschers aus.

Weitere Maßnahmen können darauf abzielen, das Wäscherinventar an Quecksilber kontinuierlich zu verringern. Das kann beispielsweise durch die von uns vorgeschlagene Installation von quecksilberspezifischen Ionenaustauschern in den Wäscherkreislauf geschehen. Durch die Installation von Ionenaustauschersäulen in einer Klärschlamm-Verbrennungsanlage konnte die Abscheidewirksamkeit des Wäschers entscheidend verbessert und der Emissionsgrenzwert eingehalten werden.

3.2.2 Hg(II)/Hg(0) -Wechselwirkungen

Für die Müllverbrennung konnten wir durch ausgedehnte Felduntersuchungen an etlichen Anlagen zeigen, daß praktisch ausschließlich HgCl_2 im Rohgas vorliegt. Zeitgleich durchgeführte Messungen im Reingas nach einem Naßwäscher zeigten jedoch, daß immer etwa 10 bis 15 % der im Rohgas vorhandenen Quecksilbermenge als Hg^0 emittiert werden (7, 8). Die guten Abscheidegrade für HgCl_2 ließen die Naßwäsche geradezu als ideal erscheinen, wenn nicht im Wäscherwasser ein Teil des HgCl_2 zu Hg^0 reduziert würde, das mit dem Rauchgas ausgetrieben wird.

Das Rauchgas enthält eine Reihe potentiell reduzierend wirkender Bestandteile. Neben geringen Mengen teiloxidierter Kohlenwasserstoffe wären hier vor allem das SO_2 und die Flugstäube zu nennen. Flugstäube sind nur schlecht charakterisiert, weil ihre Eigenschaften erheblich von Müllzusammensetzung und Verbrennungsführung abhängen und damit starken Schwankungen unterliegen. Ihr Reaktionsvermögen ist bekannt. Es beruht sowohl auf dem Kohlenstoffgehalt als auch auf Metallsalzen in niedrigen Oxidationsstufen.

Thermodynamische Betrachtungen zeigen, daß SO_2 abhängig von den Konzentrationsverhältnissen und der Temperatur durchaus Hg(II) zu Hg(I) oder sogar Hg(0) reduzieren kann. Die Lage der Gleichgewichte ist stark von pH, T und der

SO₂-Konzentration der Lösung abhängig. Bei den typischen Konzentrationen im Rauchgaswaschwasser einer Müllverbrennungsanlage sollte das Gleichgewicht zwischen HgCl₂ und elementarem Quecksilber vollständig auf der Seite des Hg⁰ liegen. Die Einstellung des Gleichgewichts ist allerdings kinetisch gehemmt (10). Durch die Reaktion mit SO₂ wird unter den Bedingungen der sauren Rauchgaswäsche nur wenig HgCl₂ in Hg⁰ umgewandelt. Anders liegen die Dinge, wenn Quecksilberchlorid mit SO₂ im schwach sauren und neutralen Milieu reagiert. Unter diesen Bedingungen wird HgCl₂ vollständig und rasch reduziert. Erst ab pH-Werten pH > 3 ist mit einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu rechnen.

Auch Filterstaub kann als Reduktionsmittel für HgCl₂ Bedeutung erlangen. Vergleichbar mit der Reduktion durch SO₂ wird die Menge erst bei Staubkonzentrationen oberhalb 30 mg/m³. Bei der heute allgemein üblichen exzellenten Staubabscheidung tritt dieser Effekt ganz zurück.

Da das Hg⁰ erst im Verlauf der Abgasreinigung durch Reduktion im Waschwasser entsteht, sollten Primärmaßnahmen zur Verhinderung dieser unerwünschten Reaktion ergriffen werden.

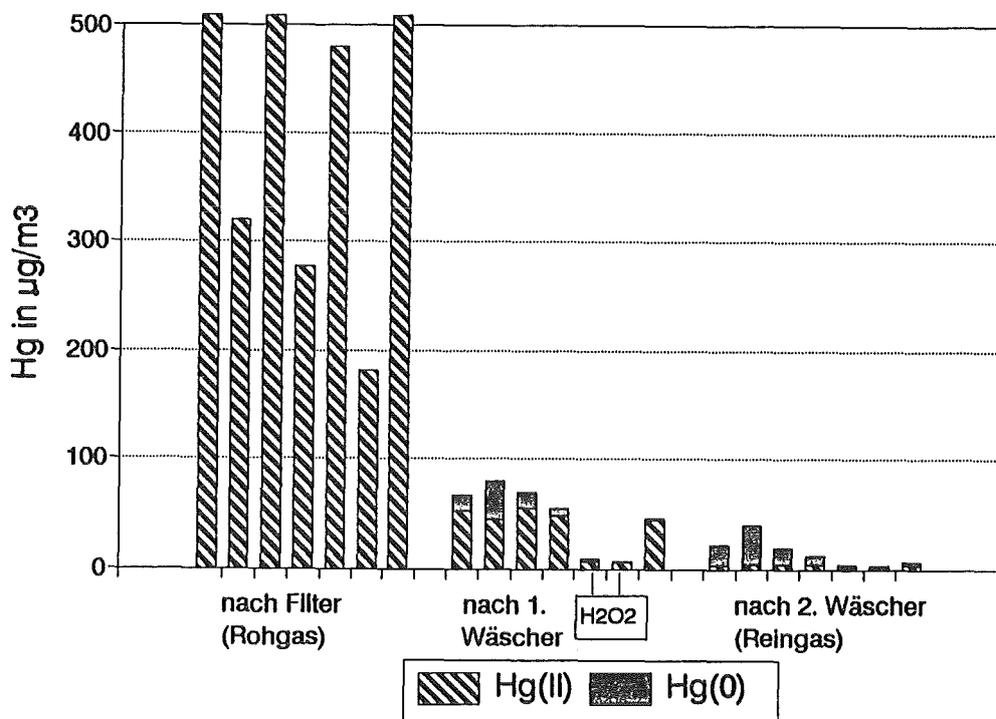


Abb. 2: Hg-Vergleichswerte zur Optimierung der Rauchgasreinigung

Ein Weg zu verminderten Hg⁰-Emissionen, der in jedem Fall eingeschlagen werden kann, bietet die Zugabe von Oxidationsmitteln zum Waschwasser oder zum Rohgas. Die erforderliche Menge an Oxidationsmitteln richtet sich allerdings nicht nach der Quecksilberkonzentration, sondern nach der Gesamtmenge reduzierend wirkender Rauchgasbestandteile, im wesentlichen also nach der SO₂-Konzentration. Schon frühzeitig wurde von uns die Zugabe von Eisen(III)-Chlorid in den Wäscher demonstriert. Das Eindüsen von H₂O₂ in das Rohgas ist eine von uns empfohlene Maßnahme und brachte an TAMARA den durchschlagenden Erfolg: In Abbildung 2 sind zeitgleich gemessenen Quecksilberkonzentrationen im Rauchgas hinter Schlauchfilter sowie hinter erstem und zweitem Wäscher aufgetragen. Die Meßpunkte der H₂O₂-Dosierung sind gekennzeichnet. Die Oxidation wirkt sich auch günstig auf die Emission weiterer Schadstoffe aus.

4 Kontinuierliche Meßverfahren

Diskontinuierliche Meßverfahren sind nur mit erheblichem Aufwand durchführbar. Analytische Informationen können nicht am Ort der Probenahme erhalten werden, da die Proben erst in einem Labor analysiert werden können. Trotzdem haben diese Verfahren ihre Berechtigung, insbesondere wenn es um Bilanzierungen an verschiedenen Stellen der Abgasreinigungsanlage sowie um Spezifizierung geht. Man erhält dann wertvolle Aussagen über die Funktion verschiedener Anlagenteile der Abgasreinigung. Eine befriedigende Steuerung, sei es auf der Abwasserseite oder bei der Emissionskontrolle, ist nur mit on-line arbeitenden Meßgeräten möglich.

Wir haben deshalb vor einigen Jahren mit der Entwicklung von Verfahren zur kontinuierlichen Bestimmung des Quecksilbergehaltes in Flüssig- und Gasströmen begonnen. In beiden Fällen führte diese Entwicklung zusammen mit einem Industriepartner, der Firma Seefelder Meßtechnik in Seefeld (Obb.), zu marktreifen Geräten.

4.1 Der Quecksilber-Analysator Hg-MAT 1 für Flüssigsysteme

Bei der Verbrennung von Hausmüll in einer Müllverbrennungsanlage mittlerer Größe werden jährlich bis zu 50 kg Quecksilber in das Abgas freigesetzt. Im Blick auf diese Quecksilberfrachten ergibt sich vor allem aus ökologischen, vielleicht auch aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten die Forderung nach einer Rückgewin-

nung des Quecksilber aus dem Waschwasser. Der Naßwäscher stellt die Senke für die Hauptmenge des Quecksilbers dar.

Es wurde ein Quecksilber-Analysator entwickelt, mit dem quecksilberhaltige Waschwässer kontinuierlich auf Quecksilber unabhängig von dessen Ausgangsform überwacht werden können (9).

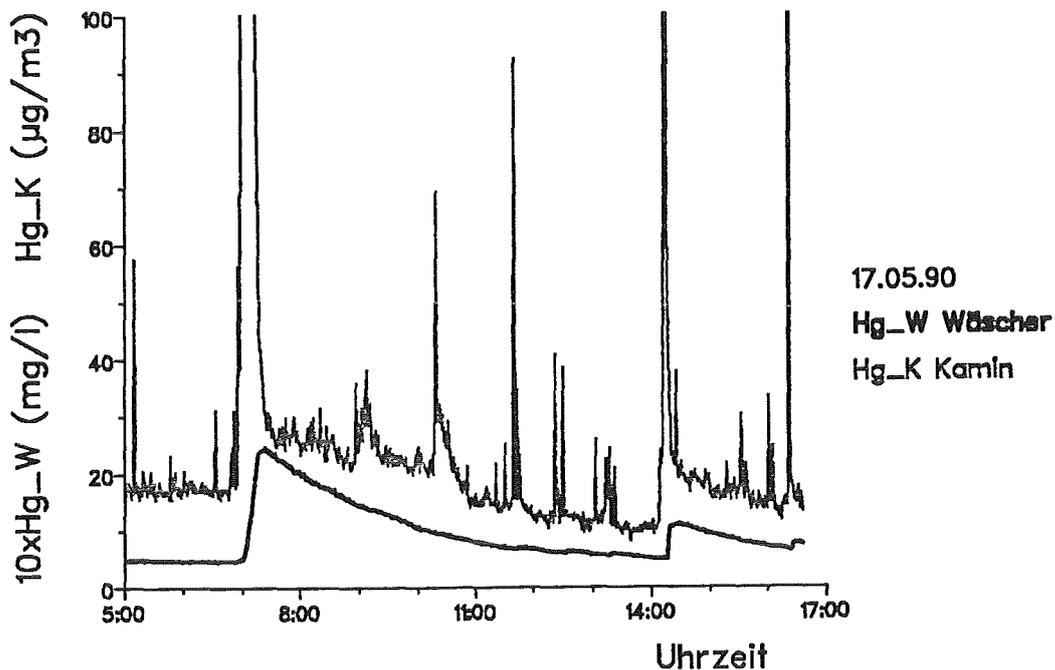


Abb. 3: Hg-Konzentration im Wäscher und am Kamin

Als Meßprinzip im Quecksilber-Analysator Hg-MAT 1 wird die Resonanzabsorption verwendet. Dieser Quecksilbernachweis gelingt nur, wenn Quecksilber sich in elementarer Form in der Gasphase befindet. In Lösungen muß die Quecksilberverbindung deshalb in einem ersten Schritt zu Hg^0 reduziert werden, welches dann mit Luft ausgetrieben werden kann. Im vorgestellten Hg-MAT 1 wird gelöstes Quecksilberchlorid wie üblich durch Zinn(II)-Chlorid vollständig in die detektierbare elementare Quecksilberform umgewandelt und kontinuierlich einem integrierten Atomabsorptionsspektrometer zugeführt.

Zum Betrieb ist lediglich das Reagenz Zinn(II)-Chlorid erforderlich. Probe und Reagenz werden durch zwei Mikro-Schlauchpumpen einem Reaktorgefäß zugeleitet, in dem durch Luftzufuhr das zum Element reduzierte Quecksilber in die Dampfphase überführt und direkt einem eingebauten Spektrophotometer zugeleitet wird. Abbildung 3 zeigt kontinuierlich gemessene Quecksilberkonzentrationen im Rauchgaswäscher der TAMARA. Das Emissionssignal ist mit aufgezeichnet.

Mit dem Quecksilber-Analysator Hg-MAT 1 wird der Quecksilbergehalt direkt im Umwälzwasser eines Wäschers gemessen. Die mehrjährigen Erfahrungen sind positiv, sowohl was die Betriebssicherheit als auch die Richtigkeit der gemessenen Quecksilber-Konzentrationswerte angeht.

4.2 Quecksilberanalysator Hg-MAT 2 für Rauchgasmessungen

Die 17. BImSchV ist zwar ein sehr anspruchsvolles Regelwerk, aber in der Überwachung der geforderten Grenzwerte stellt sie doch recht geringe Ansprüche. Die inputseitige und damit auch die im Abgas enthaltene Quecksilbermenge unterliegt starken Schwankungen. Diskontinuierliche Messungen, wie sie zeitweise durchgeführt werden, führen nur zu Aussagen über Emissionszustände während der Probenahme. Eine befriedigende Überwachung der tatsächlichen Emissionssituation ist nicht möglich. Hierfür ist wie bei anderen Schadstoffen eine kontinuierliche Kontrolle zu fordern.

Für uns bestand deshalb die Notwendigkeit, eine kontinuierliche Meßmethode zu entwickeln, mit welcher Quecksilber unabhängig von seiner Verbindungsform emissionsseitig überwacht werden kann. Messungen von elementarem Quecksilber werden nach dem Stand der Technik mittels Resonanzabsorption bei 253,7 nm vorgenommen. Damit werden beispielsweise Arbeitsplatzüberwachungen durchgeführt. Bei Emissionsmessungen an Verbrennungsanlagen, also in Fällen, in denen Quecksilber gebunden vorliegt, ist die direkte Bestimmung nicht möglich. Vielmehr muß die nichtdetektierbare molekulare Form kontinuierlich in die detektierbare elementare Form umgewandelt werden.

Aus Messungen der Quecksilberkonzentration in Umgebungsluft sind verschiedene Umwandlungstechniken des gebundenen zum elementaren Quecksilber bekannt. Eine auch in der Laboranalytik übliche Methode ist die Zudosierung eines Reduktionsmittels, das die Reduktion des Hg(II) zuverlässig bewirkt, zu der quecksilberhaltigen Probe, die zuvor in einem Impinger gesammelt wurde. Diese Me-

thode wird bereits zur Emissionsmessung hinter Kraftwerken und vereinzelt auch von Müllverbrennungsanlagen eingesetzt und eignet sich auch gut zur Überwachung von Wäscherkreisläufen und des Abwassers von Müllverbrennungsanlagen.

Bei unserer Entwicklung des Quecksilber-Analysators Hg-MAT 2 wurden verschiedene Umwandlungsmethoden untersucht (12, 13). Erfolgversprechend war die Reaktion des quecksilberhaltigen Rauchgases mit dem eigenen Kondensat, das man durch entsprechendes Abkühlen des Probegasstromes erhält. Dieses Kondensat enthält naturgemäß reduzierende Bestandteile, vor allem gelöstes SO_2 , aber auch bestimmte Staubinhaltsstoffe. Beim Kontakt von quecksilberhaltigen Abgasen mit dem Kondensat wird Hg(II) vollständig zu Hg(0) reduziert und unmittelbar mit dem Gasstrom ausgetrieben. Es kann dann mittels Resonanzabsorption gemessen werden. Dieses Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die Umwandlung des Hg(II) allein durch im Rauchgas vorhandene reduzierende Komponenten vonstatten geht.

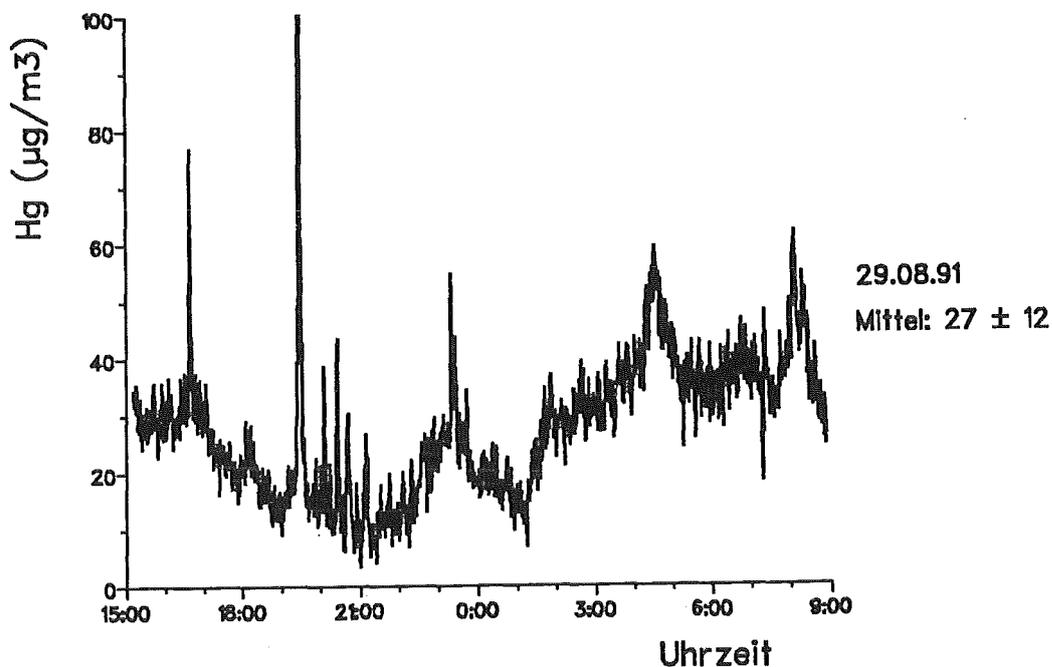


Abb. 4: Hg-Emissionssignal einer Müllverbrennungsanlage

Die Reduktion des Hg(II) gelingt nur, wenn es mit einem Kondensat des Rauchgases in engen Kontakt kommt. Dazu wird der Probegasstrom wie in einem Impinger durch das Kondensat geleitet. Das gebildete elementare Quecksilber wird mit dem Probegasstrom unmittelbar wieder ausgetrieben und gelangt in die Absorptionsküvette des Spektrophotometers. Damit ist streng kontinuierliches Fahren möglich.

Es ist festzustellen, daß diese reduzierende Eigenschaft des Kondensats nur "in statu nascendi" vorhanden ist. Bei modernen und gut funktionierenden Rauchgasreinigungs-Systemen ist es möglich, daß eine ausreichende Reduktionswirkung des Reingases nicht mehr gegeben ist. In diesem Fall reicht die Zudosierung einer geringen Menge eines Reduktionsmittels wie Zinnchloridlösung in ein vorgeschaltetes Reaktionsgefäß aus, um die Umwandlung vollständig zu machen.

Unsere Messungen mit einem Prototypgerät an einem Müllheizkraftwerk haben den Beweis erbracht, das Quecksilber-Emissionen vollständig erfaßt werden können. In Abbildung 4 ist das Emissionssignal einer Müllverbrennungsanlage aufgezeichnet, gemessen mit dem Quecksilber-Analysator Hg-MAT 2. Die Quecksilberemission an TAMARA wird seit 2 Jahren kontinuierlich überwacht. Ein erstes Seriengerät des Quecksilber-Analysators Hg-MAT 2 wurde inzwischen an einem Müllheizkraftwerk erfolgreich getestet. Eine Bauartzulassung ist beim TÜV Rheinland in Köln im Gang.

5 Prozeßsteuerung durch kontinuierliche Überwachung

5.1 Kontinuierliche Abwasseraufbereitung

Es ist bekannt, daß die Quecksilberkonzentration im Rauchgas starken Schwankungen unterliegt. Es konnte erstmals gezeigt werden, daß trotz der hohen Kapazität eines Wäschers auch hier mit ebensolchen Schwankungen des Quecksilbergehaltes gerechnet werden muß. Es lassen sich jetzt Überschreitungen der zulässigen Quecksilber-Ablaufkonzentrationen erklären: Spitzenwerte werden durch die gleichmäßige Dosierung von Fällungschemikalien nicht erfaßt. Andererseits kann bei niedrigeren Konzentrationen die Zugabe gedrosselt werden.

Für den Betreiber ergibt die Kenntnis der augenblicklichen Quecksilberkonzentration im Wäscher die Möglichkeit der Steuerung der Chemikaliengabe bei der Waschwasseraufbereitung. Die Chemikalien müßten sonst entsprechend der

maximal zu erwartenden Menge dosiert werden. Bei der Reinigung von Rauchgaswaschwasser kann jetzt der gesetzlich festgelegte Abwassergrenzwert sicher eingehalten werden.

Der Einsatz des Quecksilber-Analysators Hg-MAT 1 in einer Müllverbrennungsanlage zeigt, daß bei der kontinuierlichen Abreinigung von Rauchgaswaschwasser erhebliche Verbesserungen möglich sind, wenn der Quecksilbergehalt kontinuierlich gemessen werden kann (9). Mit dem Hg-MAT 1 ist dies ohne großen Aufwand möglich. Das wirkt sich nicht nur auf die Abwasserqualität aus, sondern bringt auch Einsparungen bei den Fällungschemikalien.

5.2 Kontinuierliche Emissionsüberwachung

Seit einigen Jahren untersuchen wir die Emissionssituation für Quecksilber an einer Klärschlamm-Verbrennungsanlage. Aus den kontinuierliche Emissionsmessungen geht hervor, daß Quecksilber praktisch homogen verteilt vorliegt. Die bei Hausmüll-Verbrennungsanlagen üblichen starken Schwankungen mit Emissionsspitzen gibt es nicht (11).

In mehreren Emissionsmeßprogrammen wurde gezeigt, daß ohne zusätzliche Maßnahmen die bestehende Rauchgasreinigungsanlage nicht in der Lage ist, die Quecksilberabscheidung zu beherrschen. Durch die von uns vorgeschlagenen Maßnahmen in Verbindung mit kontinuierlicher Emissionsüberwachung bei deren Erprobung konnte die Abscheidewirksamkeit entscheidend verbessert und der Emissionsgrenzwert eingehalten werden.

In einem Müllheizkraftwerk wird der Emissionsgrenzwert durch dauernde Zudosierung eines Quecksilber-Fällungsmittels direkt in den Wäscherkreislauf gut eingehalten. Da bisher keine kontinuierliche Emissionskontrolle existiert, wird die Dosierung in starkem Überschuß vorgenommen.

Der Einsatz des Quecksilber-Analysators Hg-MAT 2 diente dazu, die optimale Einstellung für die Quecksilberabscheidung im Rauchgaswäscher zu finden (14). Abbildung 5 zeigt die entsprechenden Vergleichsmessungen zur Quecksilberemission. Ziel war, das Emissionssignal als Regelgröße auf die Chemikaliendosierung für den Wäscher zu geben. Es gelang, den Wäscherkreislauf so zu optimieren, daß bei niedrigstem Chemikalienverbrauch der gesetzliche Emissionsgrenzwert noch sicher eingehalten werden kann.

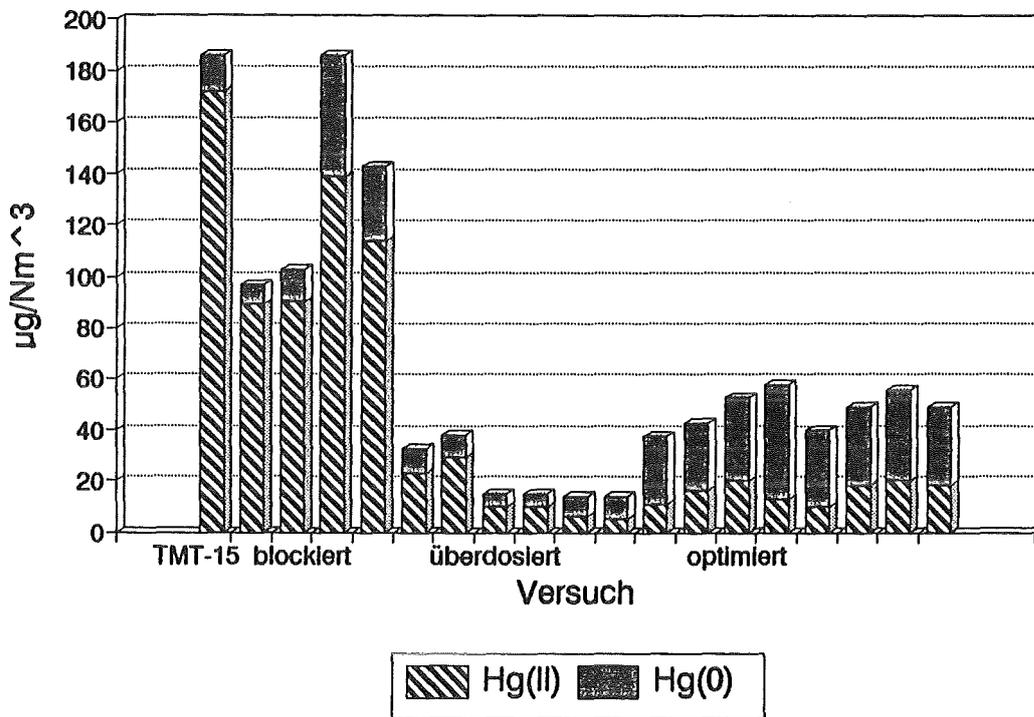


Abb. 5: Hg-Vergleichswerte zur Optimierung der Emission

6 Schluß

10 Jahre Arbeiten zur Quecksilberproblematik - die Entwicklung von der Spezifizierung über kontinuierliche Emissionsüberwachung zur Prozeßsteuerung konnte nur kurz dargestellt werden. Im KfK wurden wesentliche Arbeiten zum Wissensstand geleistet und die entscheidenden Erkenntnisse erbracht. Die Diskussion um die Dioxinproblematik hat die Quecksilberthematik teilweise verdrängt. In Zukunft wird sie wieder verstärkt in den Vordergrund treten. Die zu fordernde kontinuierliche Überwachung der Emissionen aller Schadstoffe, auch des Quecksilbers, aus Abfallverbrennungsanlagen wird neue Impulse zur weiteren Verbesserung der Emissionssituation für Quecksilber bringen.

7 Literatur

- [1] Vogg, H., Braun, H., Metzger, M., Schneider, J.: The specific role of cadmium and mercury in municipal solid waste incineration.
Vortrag auf dem ISWA Specialized Seminar "Incinerator Emissions of Heavy Metals and Particulates", 18.-19.9.1985, Kopenhagen
Waste Management & Research Bd. 4 (1986), S. 65/74

- [2] Braun, H., Metzger, M., Vogg, H.: Zur Problematik der Quecksilber-Abscheidung bei Müllverbrennungsanlagen.
Vortrag auf der Sitzung des GVC/DECHEMA-Gemeinschaftsausschusses "Abfallbehandlung", 4.-5.11.1985, Lahnstein

- [3] Braun, H., Metzger, M., Vogg, H.: Zur Problematik der Quecksilber-Abscheidung aus Rauchgasen von Müllverbrennungsanlagen.
Teil 1: Müll und Abfall Bd. 18 (1986), S. 62/71
Teil 2: Müll und Abfall Bd. 18 (1986), S. 89/95

- [4] Braun, H., Metzger, M., Vogg, H.: New findings on the mercury emissions from municipal solid waste incineration - speciation, mass balance, removal. Vortrag auf der Int. Konferenz "Chemicals in the Environment", 30.6.-3.7.1986, Lissabon; Proceedings, London (1986), S. 117/122

- [5] Metzger, M., Braun, H.: In-situ mercury speciation in flue gas by liquid and solid sorption systems. Chemosphere Bd. 16 (1987), S. 821/832

- [6] Braun, H., Metzger, M.: Bestimmungsmethoden für Quecksilber und Quecksilberverbindungen im Abgas von Müllverbrennungsanlagen.
Vortrag auf dem Deutsch-Schwedischen Workshop "Meßtechnik bei der Müllverbrennung", 15.-16.10.1987, Hamburg
VDI/RdL-Schriftenreihe Bd. 8 (1988), S. 145/171

- [7] Braun, H., Metzger, M., Vogg, H.: Die Verbesserung der Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen der Müllverbrennung. Vortrag auf dem GVC-Jahrestreffen 1987 der Verfahreningenieure, 30.9.-2.10.1987, Freiburg
Chem.-Ing.-Tech. Bd. 60 (1988), S. 135

- [8] 8. Braun, H., Metzger, M., Vogg, H.: Die Verbesserung der Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen der Abfallverbrennung. Vortrag auf der Fachtagung "Müllverbrennung und Umwelt", 2.-5.11.1987, Berlin, in: K.J.Thomé-Kozmiensky: Müllverbrennung und Umwelt 2, EV-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, Berlin (1987), S. 532/553
- [9] Braun, H., Seitner, R.: Mercury analyzer for continuous surveillance of the waste water of refuse incineration plants. Vortrag auf der ISWA 5th Int. Solid Wastes Conference, 11.-16.9.1988, Kopenhagen Proceedings Bd. 2, London (1988), S. 319/324
- [10] Braun, H., Dransfeld, P.: Abscheidung von Quecksilber. Vortrag auf der GVC/VDI-Vortragstagung "Entsorgung von Sonderabfällen durch Verbrennung", 4.-6.12.1989, Baden-Baden, Proceedings, Düsseldorf (1989), S. D4-1/16
- [11] Braun, H., Gerig, A.: Quecksilber-Emissionsmessungen an einer Klärschlamm-Verbrennungsanlage. Vortrag auf der Sitzung des GVC/DECHEMA-Gemeinschaftsausschusses "Abfallbehandlung", 29.-31.10.1990, Dresden
- [12] Braun, H., Gerig, A.: Entwicklung eines Quecksilber-Analysators zur kontinuierlichen Messung in Rauchgasen. AbfallwirtschaftsJournal Bd. 2 (1990), S. 819/826
- [13] Braun, H., Sauerer, A.: Mercury emission monitoring on municipal waste combustion. Vortrag auf der Second Int. Conference on Municipal Waste Combustion, 16.-19.4.1991, Tampa, Florida Proceedings Air and Waste Management Assoc., Pittsburgh, Pa. (1991), S. 798/813
- [14] Braun, H., Sauerer, A.: Kontinuierliche Quecksilber-Emissionsmessungen hinter Abfallverbrennungsanlagen als Instrument zur Optimierung der Rauchgasreinigung. Vortrag auf der Sitzung des GVC/DECHEMA-Gemeinschaftsausschusses "Abfallbehandlung", 4.-5.11.1991, Bamberg

Verfahren zur Restreinigung von Abgasen

J. Furrer, S. Kreisz, J. Stöhr

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik II

H. Hunsinger
Laboratorium für Isotopentechnik

1 Einleitung

Bei der Festlegung der Verbrennungsbedingungen und der Begrenzung von Emissionen aus Abfallverbrennungsanlagen wurde die TA-Luft '86 abgelöst durch die 17. BImSchV /1/ vom 23.11.1990. Neben den bereits durch die TA-Luft begrenzten Schadstoffkomponenten, deren Grenzwerte in der 17. BImSchV nochmals drastisch gesenkt wurden, ist in der neuen Verordnung erstmals ein Grenzwert für polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) von 0,1 ng TE/m³ festgeschrieben. Die Toxizitätsäquivalenzwerte (TE) werden nach einem internationalen Standard bemessen, der von einer NATO-Arbeitsgruppe festgelegt wurde. Neuanlagen unterliegen dieser Verordnung sofort, für Altanlagen besteht eine Nachrüstpflicht bis zum 1. Dezember 1996.

Bisher beträgt die Emissionskonzentration bei älteren Anlagen in der Regel bis 10 ng TE/m³, in Einzelfällen auch deutlich mehr. Neue Anlagen erreichen Werte unter 2 ng TE/m³. Großtechnisch und im Dauerbetrieb wird der neue Grenzwert bisher nur in Einzelfällen erreicht. Die Erreichbarkeit dieses Grenzwertes gilt heute durch die Einführung von neuen Techniken wie z. B. von Aktivkoksadsorbern als gesichert. Die Auswahl der jeweils geeigneten Verfahren hat bei der Nachrüstung den Gegebenheiten der Altanlagen verstärkt Rechnung zu tragen. Bei Neuanlagen ist inzwischen ein guter Kenntnisstand erreicht worden, der klare Vorschläge zur optimalen Auswahl der Technik zuläßt.

Neben der Minimierung der PCDD/F ist die Akzeptanz der thermischen Behandlung von Abfällen von der strikten Einhaltung weiterer neuer Grenzwerte der 17. BImSchV abhängig. Hierzu werden von Betreibern und Anlagenbauern neue wirksamere Konzepte vorgeschlagen. Dies betrifft im wesentlichen die Vermin-

derung der Abgabe von toxischen Metallen wie Quecksilber, Cadmium, Blei und Arsen in Form von Partikeln durch Einführung von wirksameren Entstaubungstechniken wie der Einbau von Schlauchfiltern bzw. die Abscheidung von Feinstäuben in Kondensationselektrofiltern.

Die Einhaltung der Grenzwerte für gasförmige Schadstoffe kann durch Naßwaschverfahren gewährleistet werden. Die Minderung der gasförmigen Schadstoffkomponenten durch Niedertemperaturkatalysatoren wird eingehend untersucht, da hier ein hohes Energieeinsparpotential vorhanden ist. Im Bereich der Stickoxide kann eine Reduktion > 90 % bereits bei Temperaturen von 130 - 150 °C erreicht werden /2/. Bei den organischen Abgaskomponenten sind bisher Erfolge erst im Temperaturbereich > 300 °C bekannt /3/.

2 Verfahren zur Vermeidung der Dioxinbildung und zur Rückhaltung

2.1 Primärmaßnahmen

Durch Primärmaßnahmen wie die Reduktion der Flugstaubkonzentration, Verringerung des Kohlenstoffgehaltes im Staub durch verstärkten Ausbrand und erhöhte Temperaturen, werden vorhandene Dioxine zerstört bzw. ihre Bildung unterdrückt.

2.2 Sekundärmaßnahmen

2.2.1 Zugabe von Chemikalien

Die Neubildung der PCDD/F nach dem Verbrennungsraum (De Novo-Synthese /4/) kann durch die Einhaltung von kurzen Verweilzeiten im kritischen Temperaturbereich verringert werden. Zusätzlich wird über zwei Verfahren berichtet, die sich mit der Zugabe von reaktionsfähigen, an Stäuben leicht adsorbierbaren Chemikalien zur Dioxin-Zerstörung beschäftigen.

Bei dem von Lenoir und Hutzinger beschriebenen Verfahren /5/ werden tertiäre Amine zur Inhibierung der Metallkatalyse zur Dioxinbildung bei ca. 400 °C in die Anlage eingedüst. Es werden Minderungsraten von über 90 % erreicht, die aber nicht immer zu reproduzieren sind. Neueste Ergebnisse von Vogg und Hunsinger /6/ zeigen eine starke Reduktion der PCDD/F durch Eindüsen von H₂O₂ vor einem Schlauchfilter. Wesentlich für die Zerstörung ist der Aufbau eines Filterkuchens.

2.2.2 Adsorption

Als Verfahren zur Adsorption von PCDD/F sowie von anderen halogenierten hochsiedenden Abgaskomponenten werden vorwiegend Systeme vorgeschlagen, in denen als Adsorbens Braunkohlekoks, Aktivkohle oder Gemische von Koks oder Kohle mit Kalk oder anderen Kalziumverbindungen eingesetzt werden. Die Betriebstemperatur sollte immer deutlich unter 150 °C liegen, da erstens mit tieferer Temperatur eine erhöhte Adsorptionsleistung erreicht und zweitens der Abtransport der Reaktions- bzw. Adsorptionswärme erleichtert wird.

Es finden zwei Verfahrensvarianten Anwendung

- die Festbett- oder Schüttschichttechnik und
- die Flugstrom- oder Filterschichttechnik.

Bei der Festbettechnik kommen Gegenstrom- und Kreuzstrom-Adsorber zum Einsatz; beim Gegenstromreaktor durchläuft das Adsorbens den Reaktor entgegen der Gasströmung, beim Kreuzstromreaktor wird das Schüttgut quer zur Gasströmung bewegt. Die Anströmgeschwindigkeiten der körnigen Schüttungen liegen zwischen 0,1 und 0,3 m/s bei einer wirksamen Schüttbettiefe von 0,5 - 1,5 m /7/.

Bei der Flugstromtechnik wird das Adsorbens in den Gasstrom zudosiert und anschließend auf einen Gewebefilter abgeschieden. Das Adsorbens besteht meistens aus Kalk und Koks oder Kohle. Auch andere anorganische, nicht brennbare Materialien werden untersucht. Auf dem Gewebefilter bildet sich ein Filterkuchen, durch den das Abgas zwangsweise strömt. Es wird davon ausgegangen, daß der wesentliche Anteil der Adsorption in der Filterschicht stattfindet /8/9/.

3 Untersuchungen zur Restschadstoffabscheidung an TAMARA

3.1 Adsorption im Festbett

Zur Untersuchung der Restreinigung der Abgase einer MVA wurde vom Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik II in Zusammenarbeit mit dem Laboratorium für Isotopentechnik im Bypass zum Hauptabgasstrang der TAMARA eine zusätzliche Filterstrecke eingebaut. Der Abgang befindet sich hinter der nassen Abgaswäsche; die Rückführung vor dem Kamin. Abb. 1 zeigt das Fließbild der Bypassanlage. Diese Anlage besteht im wesentlichen aus zwei in Reihe geschalteten Adsorptionstürmen, die je nach Testanforderungen mit Aktivkoks und/oder Katalysator beschickt werden können. Jeder der Türme (Abb. 2) ist in fünf separat befüllbare, durch Lochbleche getrennte Segmente unterteilt, wodurch unterschiedliche Bettiefen erreicht werden können. Außerdem ist durch eine regelbare Zusatzheizung eine genaue Temperatureinstellung und durch ein regelbares Gebläse eine Veränderung der Abgasmenge möglich.

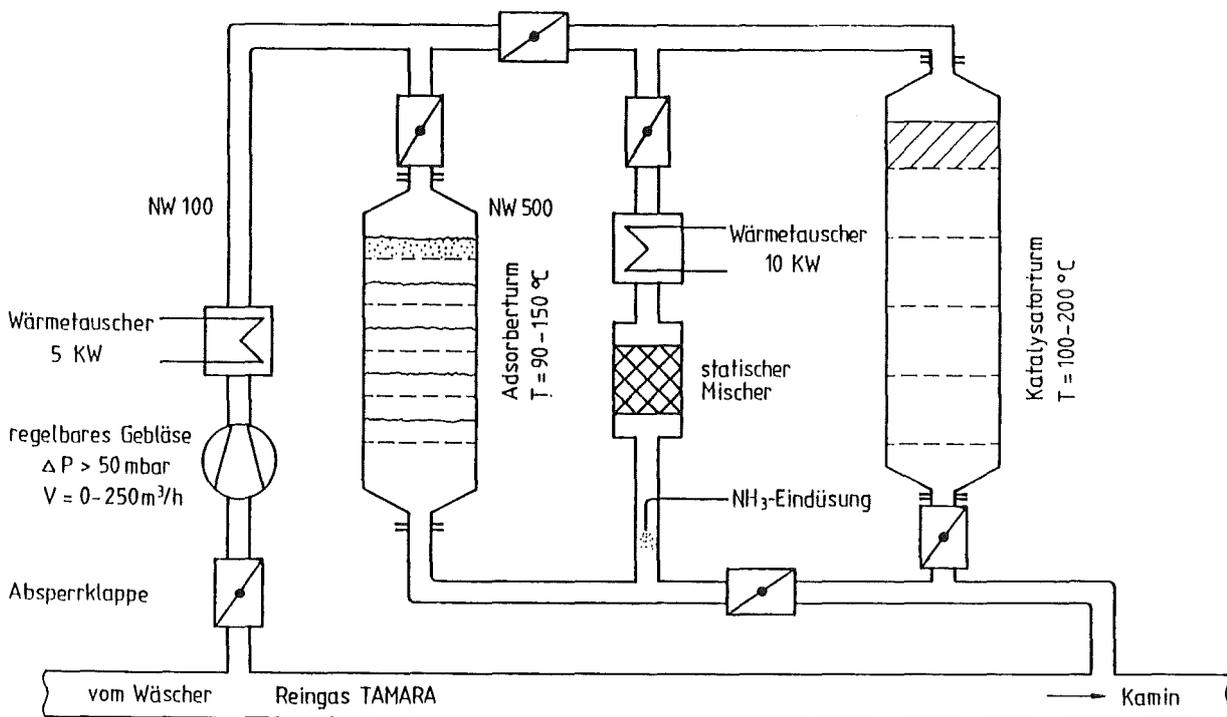


Abb. 1: Fließbild der Bypass-Anlage

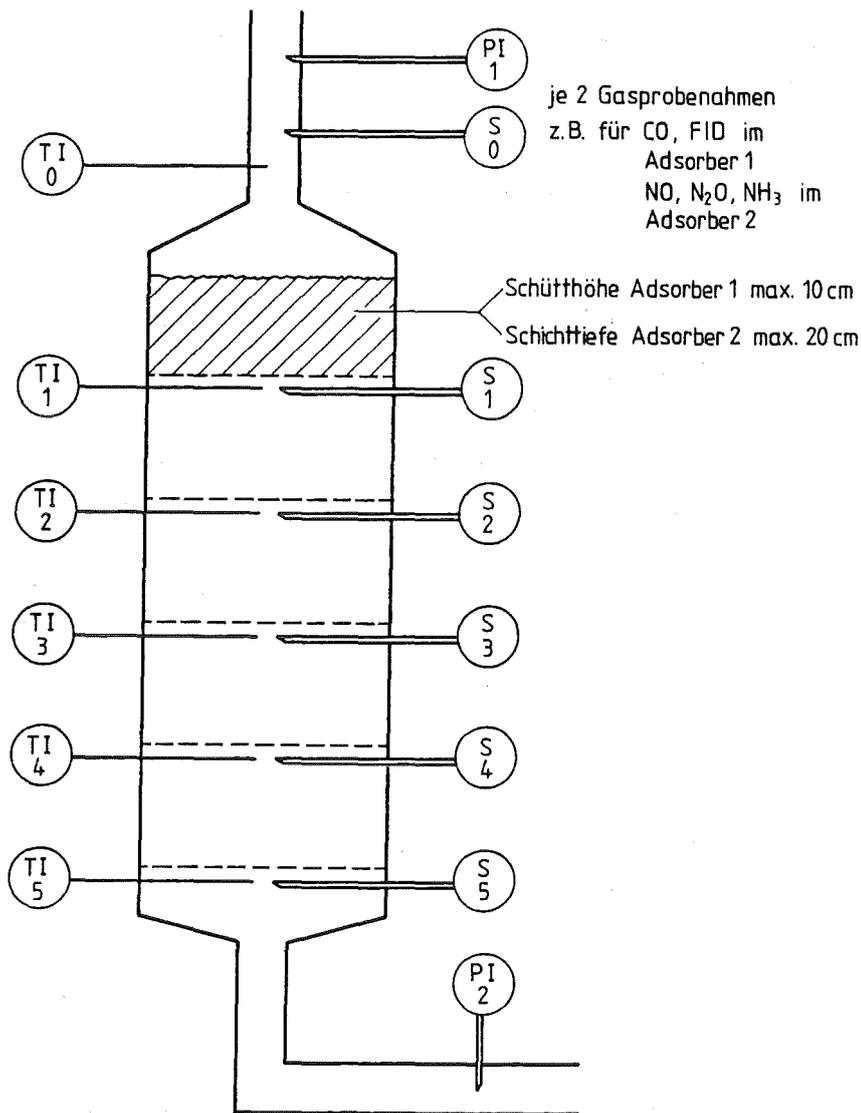


Abb. 2: Reaktoraufbau

Ziel der Untersuchungen war die weitere Verringerung der Emissionen von MVA'n durch Sekundärmaßnahmen, da beim heutigen Stand der Technik durch Primärmaßnahmen alleine die Emissionsgrenzwerte für PCDD/PCDF nicht eingehalten werden können. Als eine dieser Sekundärmaßnahmen wird der Einsatz von Braunkohlekoks zur Adsorption von toxischen Stoffen, wie von PCDD/F angesehen /7/. Neben den Dioxinen werden eine Reihe weiterer Schadstoffe (z.B. Quecksilber, Schwefeldioxid, Chlorwasserstoff) zurückgehalten. Hinter der Restreinigung mit Aktivkoks bietet sich eine katalytische Reduktion der Stickoxide bei niedrigen Temperaturen an (130 - 150 °C). Auf die Niedertemperaturentstickung wird in Kapitel 3.2 eingegangen.

Bisher wurden mehrere Versuchskampagnen parallel zum TAMARA-Betrieb gefahren. Dabei hat sich herausgestellt, daß der Staubgehalt am Reaktoreintritt von 20 - 30 mg/m³ für einen Dauerbetrieb zu hoch ist. Aufgrund der hohen Staubfracht zeigten erste Messungen, daß eine Bettiefe von 10 cm bei einer Anströmgeschwindigkeit von 0,1 m/s nicht ausreicht, um den Grenzwert für PCDD/F von 0,1 ng TE/m³ einzuhalten.

Im Frühjahr 1991 wurden zur Verringerung der Staubkonzentration im Abgas Schlauchfilter anstelle eines Zyklons installiert, wodurch der Staubgehalt im Abgas auf < 0,5 mg/m³ verringert wurde. Diese drastische Reduktion der Staubfracht führte durch den Wegfall eines sehr großen Anteils an partikelgetragenen Schadstoffen zu einer wesentlichen Verringerung der Schadstofffracht im Abgas.

Die im folgenden beschriebenen Analysenwerte wurden durch Entnahme von aliquoten Anteilen von Aktivkoks aus den einzelnen Segmenten des Adsorptionsturmes und anschließender Aufarbeitung ermittelt.

Tabelle I: Rauchgaskonzentration ausgewählter Schadstoffe in Abhängigkeit vom Filtersystem

	Org. C (mg/m ³)	Hg (µg/m ³)	Cd (µg/m ³)	Pb (µg/m ³)
mit Zyklon	1,4	23,2	21,4	592,3
mit Schlauchfilter	0,6	24,3	0,96	18,3

Tabelle I faßt die ermittelten Summenwerte bezogen auf die im Adsorptionsturm durchgesetzte Rauchgasmenge zusammen. Ermittelt wurden der Anteil an organischen schwer flüchtigen Komponenten (Extraktion mit Toluol) sowie die toxischen anorganischen Verbindungen von Quecksilber, Cadmium und Blei. Die Konzentrationen an Staub und an den partikelgebundenen Schadstoffen Cd und Pb wurden in nahezu gleichem Maße reduziert. Der unveränderte Wert der Quecksilberemission zeigt, daß Hg nicht partikelgebunden, sondern gasförmig emittiert wird. Organische Verbindungen treten sowohl gasförmig als auch partikelgebunden auf.

Die Abbildungen 3 und 4 geben die Schadstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von der Bettiefe im Aktivkoksadsorber wieder. In Abb. 3 ist die Beladung beim Einsatz eines Zyklons und in Abb. 4 bei Verwendung eines Schlauchfilters wiedergegeben. Für Blei und Cadmium zeigt Abb. 3 den für die Abscheidung von partikelgebundenen Schadstoffen typischen flachen Kurvenverlauf. Ähnliche Kurvenverläufe erhält man bei der Abscheidung von Feinstäuben $\leq 2 \mu\text{m}$ in Festbettadsorbern. In Abb. 4 weichen die Kurvenverläufe für Quecksilber und organischen Kohlenstoff ab. Dies ist auf die Adsorption einer gasförmig transportierten Substanz auf Aktivkoks zurückzuführen (Nachweisgrenze für Hg = 0,001 ppm, für Org. C = 20 ppm).

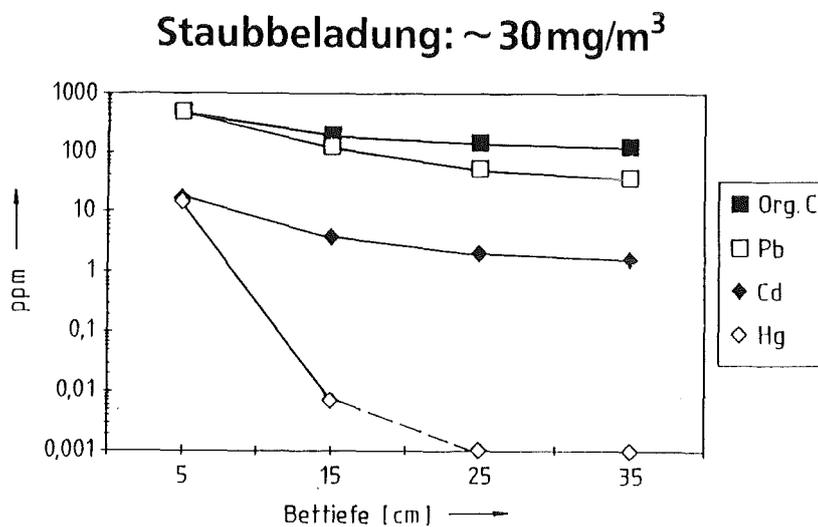


Abb. 3: Schadstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Bettiefe

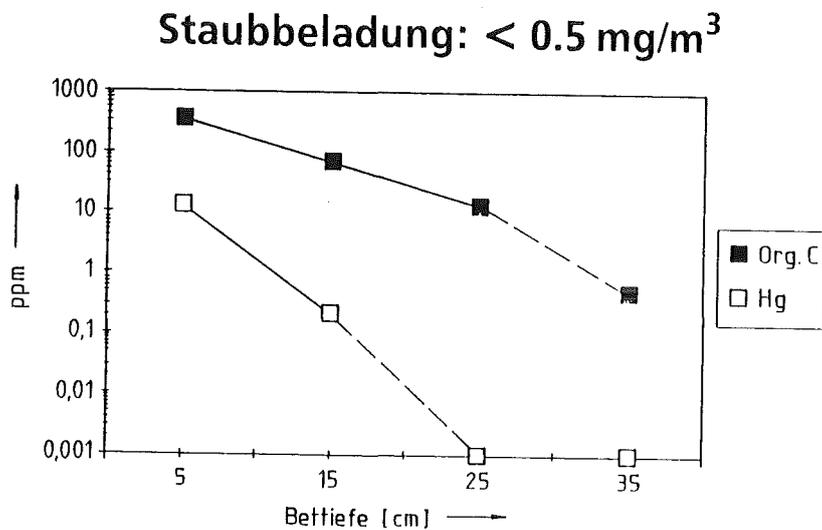


Abb. 4: Schadstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Bettiefe

Wesentliche Veränderungen im Abscheideverhalten von hochmolekularen Verbindungen und PCDD/F wurden in Abhängigkeit vom Staubeintrag ermittelt. Im Gegensatz zu früheren Messungen mit hohem Staubeintrag wurde bei geringem Staubeintrag (< 0,5 mg/m³) bereits bei geringen Filterbettiefen eine sehr gute Abscheidung erreicht (Tab. II).

Tabelle II: Dioxinbelastung des Koks in Abhängigkeit von der Bettiefe

Bettiefe (cm)	PCDD/F (ng/g)
1	121,5
3	21,1
5	< 0,1

Gleichzeitig mit den o.a. Schadstoffen werden auf dem Aktivkoks auch die sauren Gase SO₂, HCl, HF usw. adsorbiert. SO₂ (10 - 15 mg/m³_N) und HCl (ca. 1 mg/m³_N) werden auf dem Koks zunächst vollständig abgeschieden.

Ein typischer Beladungsverlauf ist in Abb. 5 dargestellt.

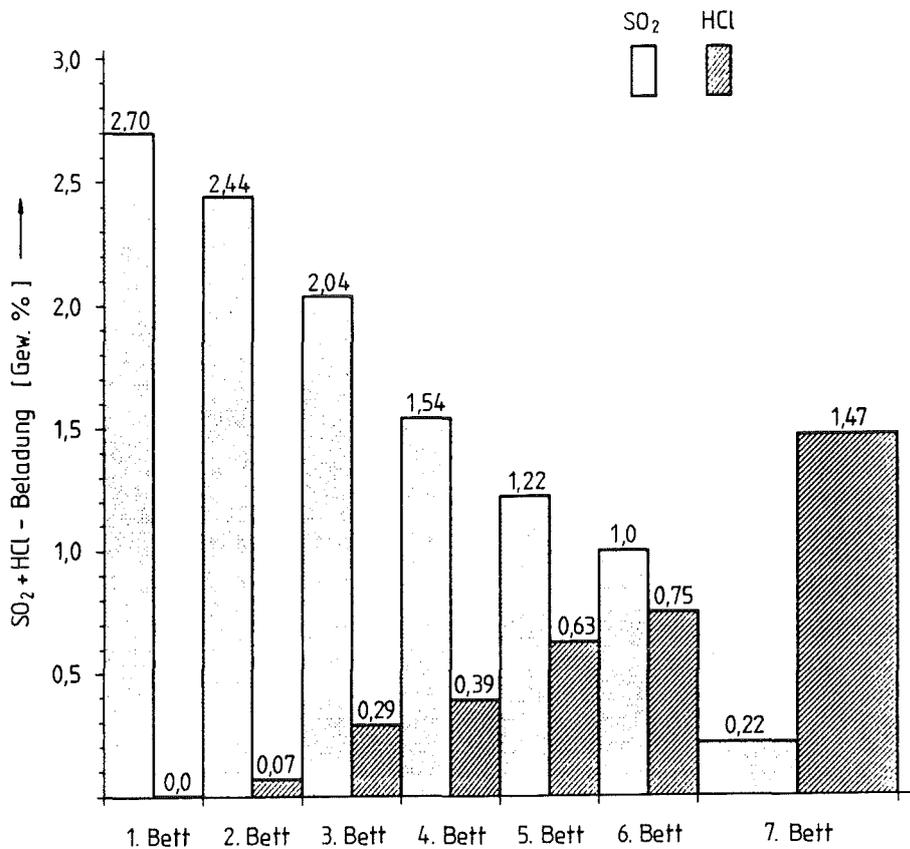


Abb. 5: Koksbeladung in Abhängigkeit von der Bettiefe mit HCl und SO₂ (TAMARA-Versuch)

Im Aktivkoksadsorber mit sieben Betten (Bett 1 - 6 je 2 kg, Bett 7: 10 kg Aktivkoks) wurden Einzelproben aus den jeweiligen Betten auf ihren SO₂- und HCl-Gehalt untersucht.

Bei steigender Beladung mit SO₂ verdrängt die daraus entstehende H₂SO₄ die HCl in tiefere Schichten. Das hat zur Folge, daß eine Zone ständiger steigender HCl-Beladung durch den Adsorber wandert und beim Verlassen der Koksschüttung zu einer Grenzwertüberschreitung führen kann. Zur Vermeidung dieses "Störfalls" muß der Reaktor entweder beim Durchbruch von HCl vollständig entleert

werden, wobei die Adsorptionskapazität des Kokes bei weitem nicht ausgenutzt wird, oder es sind zwei separate Adsorber in Reihenschaltung vorzusehen.

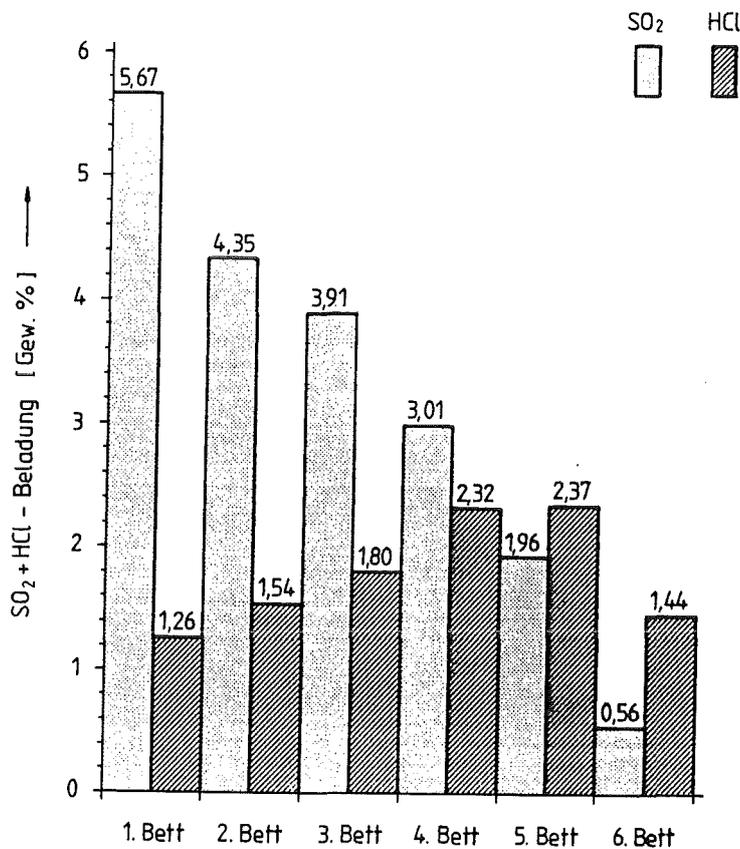


Abb. 6: Koksbeladung in Abhängigkeit von der Bettiefe mit HCl und SO₂ (Laborversuch)

Zur Verifizierung dieses Ergebnisses wurden Laborversuche (Abb. 6) bei simultaner Beladung des Kokes mit SO₂ und HCl durchgeführt, wobei das Verhältnis von SO₂ zu HCl etwa 150 mg: 80 mg betrug. Die Gesamtbettiefe des eingesetzten Kokes betrug 30 cm, unterteilt in Einzelbetten von 5 cm. Die Anströmgeschwindigkeit betrug 0,1 m/s bei einer Adsorptionstemperatur von 120 °C. Die HCl- und SO₂-Messungen wurden im Verlaufe der Beladung roh- und reingasseitig durchgeführt und so der HCl- Durchbruch detektiert. Nach Versuchsende wurden die in den Betten akkumulierten SO₄²⁻- und Cl⁻-Konzentrationen analysiert. In den einzelnen Koksschichten konnte eindeutig die Verdrängung von HCl durch gebildete Schwefelsäure nachgewiesen werden. Dies bedeutet, daß bei gleichzeitiger

Anwesenheit von SO_2 und HCl in höheren Konzentrationen eine Anreicherung des HCl auf Werte $> 100 \text{ mg/m}^3$ im Abgas des Aktivkohlefilters auftreten kann (Abb. 7).

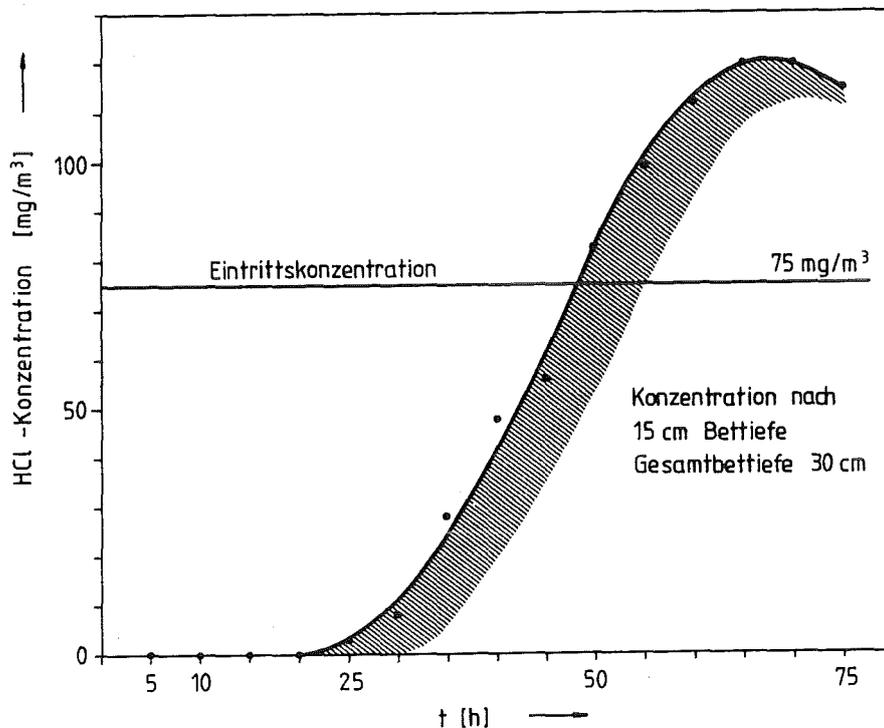


Abb. 7: Konzentrationsverlauf für HCl bei Koadsorption von SO_2 und HCl

3.2 Reduktion der Stickoxide mit Niedertemperaturkatalyse

Die Bypassanlage ist so ausgelegt, daß während einer Versuchskampagne die sauren Gase im 1. Reaktor vollständig adsorbiert werden. Damit kann ohne die Gefahr von Salzbildung bei niedrigen Temperaturen NH_3 als Reduktionsmittel eingedüst werden, um im zweiten Reaktor das Rauchgas katalytisch zu entsticken. Der bislang eingesetzte Vollkatalysator hat eine hohe Speicherkapazität für NH_3 ($\sim 30 \text{ mg/g}$), so daß eine aufwendige Regelung für die NH_3 -Dosierung nicht notwendig ist. Bei anfänglicher Überdosierung kann der Katalysator auch einen mehrstündigen Ausfall der NH_3 -Dosierung bei weiterhin hohem NO -Umsatzgrad kompensieren. In der Tabelle III und Abb. 8 sind einige der erzielten Versuchsergebnisse dargestellt.

Tabelle III: Versuchsergebnisse des Vollkatalysators bei verschiedenen Betriebsbedingungen

SV [h-1]	T [°C]	NH ₃ /NO	NO-Umsatz [%]	NH ₃ -Schlupf [ppm]
700	150	~ 0,80	99	0
1750	150	~ 0,80	84	34
700	140	~ 0,91	92	2
1750	140	~ 0,91	73	40

Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Katalysator während der Kampagnen 1990, vermutlich durch den Eintrag von Feinstaub, in der 1. von 5 Katalysatorlagen einen Aktivitätsverlust > 50 % erfuhr. Diese Vergiftung konnte weder durch mechanisches Abreinigen noch durch Ausheizen (24 h, 300 °C) beseitigt werden. Weitere Untersuchungen zu diesem Problem sind in Gange, vor allem weil SCR Katalysatoren auch zur Zerstörung organischer Schadstoffe, u.a. in MVA'n , geeignet sind.

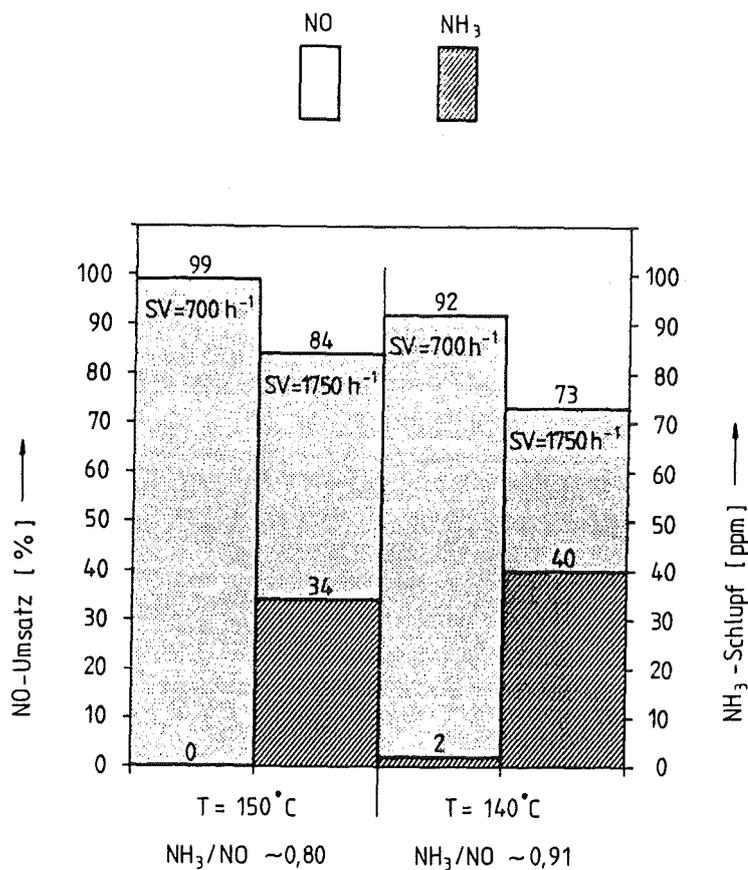


Abb. 8: NO-Umsatz und NH₃-Schlupf bei verschiedenen Bedingungen

4 Zusammenfassung

Durch den Aufbau einer mehrstufigen Rauchgasreinigung mit Herdofenkoks nach der nassen Rauchgasreinigung kann ein wesentlicher Beitrag zur Restreinigung von Rauchgasen erzielt werden. Eine mit Braunkohlekoks arbeitende Filteranlage hat eine hohe Abscheideleistung für anorganische und organische Schadstoffe, wenn eine niedrige Staubfracht im Abgas vorliegt. Bei hoher Staubfracht durchbrechen partikelgetragene Schadstoffe den Filter.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von SO₂ und HCl im Rauchgas verdrängt die auf dem Koks durch Adsorption von SO₂ gebildete Schwefelsäure den Chlorwasserstoff und schiebt praktisch einen Konzentrationsberg vor sich her. So kann es zur Überschreitung des Grenzwertes der 17. BImSchV für Müllverbrennungsanlagen

kommen. Bei zwei separaten Adsorbern kann durch unabhängigen Koksau-
stausch die Beladung optimiert und damit der Koksverbrauch gesenkt werden.

Mit dem Koks gelingt es, Dioxine und Furane fast vollständig aus dem Rauchgas zu entfernen, so daß es nach den bisher vorliegenden Ergebnissen möglich ist, einen Dioxingrenzwert nach der 17. BImSchV von 0,1 ng TE/m³ sicher einzuhalten. Da das Rauchgas nach dem Aktivkoksfilter nahezu kein SO₂, HCl, HF und nur geringe Schwermetallanteile enthält, ist es hinter diesen Koksschüttungen vergleichbar mit dem Rauchgas eines erdgasbefeuernden Kessels. Mit der Installation einer SCR-Anlage auf der Basis von nichtbrennbaren anorganischen Katalysatoren hinter der Koksschüttung kann das Problem der abgasseitigen Stickoxidreduktion gelöst werden.

Beim Einsatz von Aktivkoks zur Rückhaltung von Restschadstoffanteilen aus dem Abgas ist eine Akkumulation von elementarem Quecksilber und von Dioxinen und Furanen auf den ersten Zentimetern zu erwarten. Diese erste hochbelastete Schicht kann periodisch abgezogen und einer Wiederaufarbeitung unterworfen werden, wie z. B. von Stütze und Hagenmaier /10/ vorgeschlagen, im Unterdruck und bei erhöhter Temperatur behandelt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der direkten Zuführung als Sonderabfall in die Deponie. Der Großteil des Aktivkokes ist frei von Quecksilber und kann nach Erschöpfung der Kapazität anderen Zwecken wie Rückführung in den Brennraum oder Zuschlag zum Zementofen zugeführt werden.

5 Literatur

- /1/ 17. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe - 17. BImSchV). Bundesgesetzblatt, Teil I, Ausgegeben zu Bonn am 30. Nov. 1990
- /2/ J. Stöhr, J. Furrer:
SCR-Katalysatoren für den Niedertemperaturbereich,
KfK-Bericht 4939, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Okt. 1991
- /3/ H. Fahlenkamp, G. Mittelbach, H. Hagenmaier, H. Brunner, K.-H. Tichacz:
Katalytische Oxidation: Eine Technik zur Minderung der PCDD/PCDF-Emission aus Müllverbrennungsanlagen auf $< 0,1 \text{ ng TE/m}^3$ (i.N.tr.), VBG Kraftwerkstechnik 71 (1991), Heft 7
- /4/ H. Vogg, J. Vohlow, L. Stieglitz:
Neuartige Minderungsmöglichkeiten für PCDDs/PCDFs in Müllverbrennungsanlagen, VDI-Bildungswerk, Dioxin- und NO_x -Minimierungstechniken, 3. - 4. Juni 1991, SBW 780
- /5/ D. Lenoir, O. Hutzinger, G. Mützenich, K. Horch:
Verhinderung der Entstehung chlorierter Dibenzodioxine und -furane bei der Müllverbrennung - Inhibierung der katalytischen Bildung, Umweltchem. Ökotox, Nr. 4, 1989
- /6/ H. Vogg, H. Hunsinger:
Versuche zur chemisch-oxidativen Zerstörung primärseitig gebildeter Dioxine / Furane, Symposium in 7./8.4.1992 in Karlsruhe
Forschung und Entwicklung im Kernforschungszentrum zur Hausmüllverbrennung
- /7/ J. Bewerunge, G. Ritter:
Braunkohlkoks zur Reinigung von Rauchgasen aus Abfallverbrennungsanlagen
GVC-Tagung "Entsorgung von Sonderabfällen durch Verbrennung", 4. - 6.12.1989 in Baden-Baden
- /8/ H. Horch:
Dioxin- und NO_x -Minimierung nach dem System Babcock,
VDI-Bildungswerk. Dioxin- und NO_x -Minimierungstechniken, 3. - 4. Juni 1991, SBW. 780
- /9/ M. Brunner:
Schadstoffminimierungskonzepte. System Von Roll. ibid. BW 787
- /10/ R. Stützele, H.P. Hagenmaier, O. Hasenkopf,
G. Schetter:
Erste Erfahrungen mit der Demonstrationsanlage in der MVA Stuttgart - Münster zum Abbau von PCDD/F in Flugaschen, VGB-Fachtagung 12.10.90 München

Das LIT-Konzept zur Emissionsüberwachung

A. Merz , H. Vogg

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

Laboratorium für Isotopentechnik

1 Einleitung

Ein wesentlicher Gesichtspunkt in der Diskussion zum Betrieb und zur Neuerstellung von Abfallverbrennungsanlagen ist das Problem der Emissionen und deren Überwachungsmöglichkeiten. Der in der Öffentlichkeit häufig geäußerte Zweifel an der Glaubwürdigkeit von Emissionsangaben und der Einhaltung von Emissionsgrenzwerten setzt dort ein, wo abweichend von kontinuierlichen Messungen lediglich eine stichprobenartige Kontrolle vorgeschrieben wird.

So sieht die für Abfallverbrennungsanlagen aktuelle, am 1.12.1990 in Kraft getretene "Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes" (17. BImSchV) vor, daß der Emissionsnachweis für Schwermetalle, zu denen die besonders ökotoxischen Elemente Cadmium, Quecksilber, Blei und Arsen zählen, einmal jährlich mindestens an 3 Tagen zu führen ist. Für die gleichrangig einzuordnenden Dioxine und Furane gilt diese Vorschrift ebenso. In beiden Fällen werden begrenzte Probenahmezeiten vorgegeben, für Schwermetalle 0,5 bis 2 Stunden, für Dioxine/Furane 6 bis 16 Stunden.

Diese heute noch praktizierte Vorgehensweise, derartige Stoffe und Stoffverbindungen lediglich stichprobenartig in Form von Momentaufnahmen zu kontrollieren, wurde im Laboratorium für Isotopentechnik (LIT) stets als unzureichend und unvollständig bewertet. Deshalb wurde bereits 1986 mit einer Verfahrens- und Geräteentwicklung begonnen, die einen lückenlosen Emissionsnachweis durch ständige Probenahmen aus Abgasströmen garantiert [1]. Die Entwicklung ist zwischenzeitlich zu einem marktgängigen Produkt gereift [2]. Sie wird sowohl für die Emissionsüberwachung von großtechnischen Abfallverbrennungsanlagen als auch für Untersuchungen in der Forschung und Entwicklung eingesetzt.

2 Das Verfahrensprinzip des LIT-Konzepts

Die Entwicklung einer Langzeitprobenahmetechnik zur Dauerüberwachung besonders relevanter Spezies in Abgasströmen basiert auf der Idee, daß On-line-Messungen z.B. für Dioxine und Furane selbst für absehbare Zeiträume nicht realisierbar sind, jedoch die Strategie einer ständigen Sammel- und Anreicherungstechnik für spezielle Schadstoffe einen interessanten Lösungsweg darstellen muß.

Nach diesem Konzept kann jederzeit und nach Bedarf und Aufwand beliebig oft der Nachweis erfolgter Emissionen auf der Basis archivierter Probenmaterialien erbracht werden. Durch die stetige Beprobungstechnik ist gesichert, daß sämtliche, die Emission beeinflussende Betriebszustände einer Abfallverbrennungsanlage wie Kessel-Rußblasen, Störfallsituationen, Brennstoffumstellungen und dergl. erfaßt und anhand der Schadstoffinventare in den Proben qualitativ und quantitativ beschrieben werden können.

Abweichend von den in der 17. BImSchV für Einzelmessungen vorgeschlagenen Probenahmezeiten von 0,5 bis 2 Stunden für Schwermetalle und deren Verbindungen bzw. von 6 bis 16 Stunden für Dioxine und Furane wird auf der Grundlage des LIT-Konzeptes vorgeschlagen, den Emissionsnachweis in Form von Tagesmittelwerten zu führen. Darüber hinaus könnten, um Analysenkosten zu begrenzen, durch Aliquotieren von Tagesproben auf Zeiträume von Wochen und Monate bezogene Probemengen zusammengestellt und analysiert werden. Daraus wird ersichtlich, daß das im LIT verfolgte und verifizierte Konzept einer ständigen, ohne zeitliche Lücken durchzuführende Beprobungsverfahren eine Dauerüberwachung emittierter Schadstoffe zuläßt, was gegenüber der heutigen Praxis der Momentaufnahmen als gewaltiger Fortschritt und Vorteil zu verstehen ist.

Das Verfahrensprinzip des LIT-Konzepts ist in Abb. 1 dargestellt. Aus der zu überwachenden Abgasströmung wird mit einer speziell gestalteten Differenzdrucksonde [3] ein Teilvolumenstrom von bis zu 25 Nm³/h abgesaugt (max. Unterdruck 30 kPa) und den Abscheidestufen zugeführt. Von der Entnahmesonde, wahlweise in runder oder schneidenartiger Ausformung, werden die für die strenge Einhaltung der Isokinetik von Haupt- und Teilstromgeschwindigkeit zu messenden Systemdrücke und die Systemtemperatur direkt erfaßt. Weitere für den Regelvorgang relevante Größen sind die Hauptbestandteile O₂, CO₂ und N₂ des Abgases, sowie dessen Feuchtegehalt. Mit deren Kenntnis, der daraus bestimmbaren

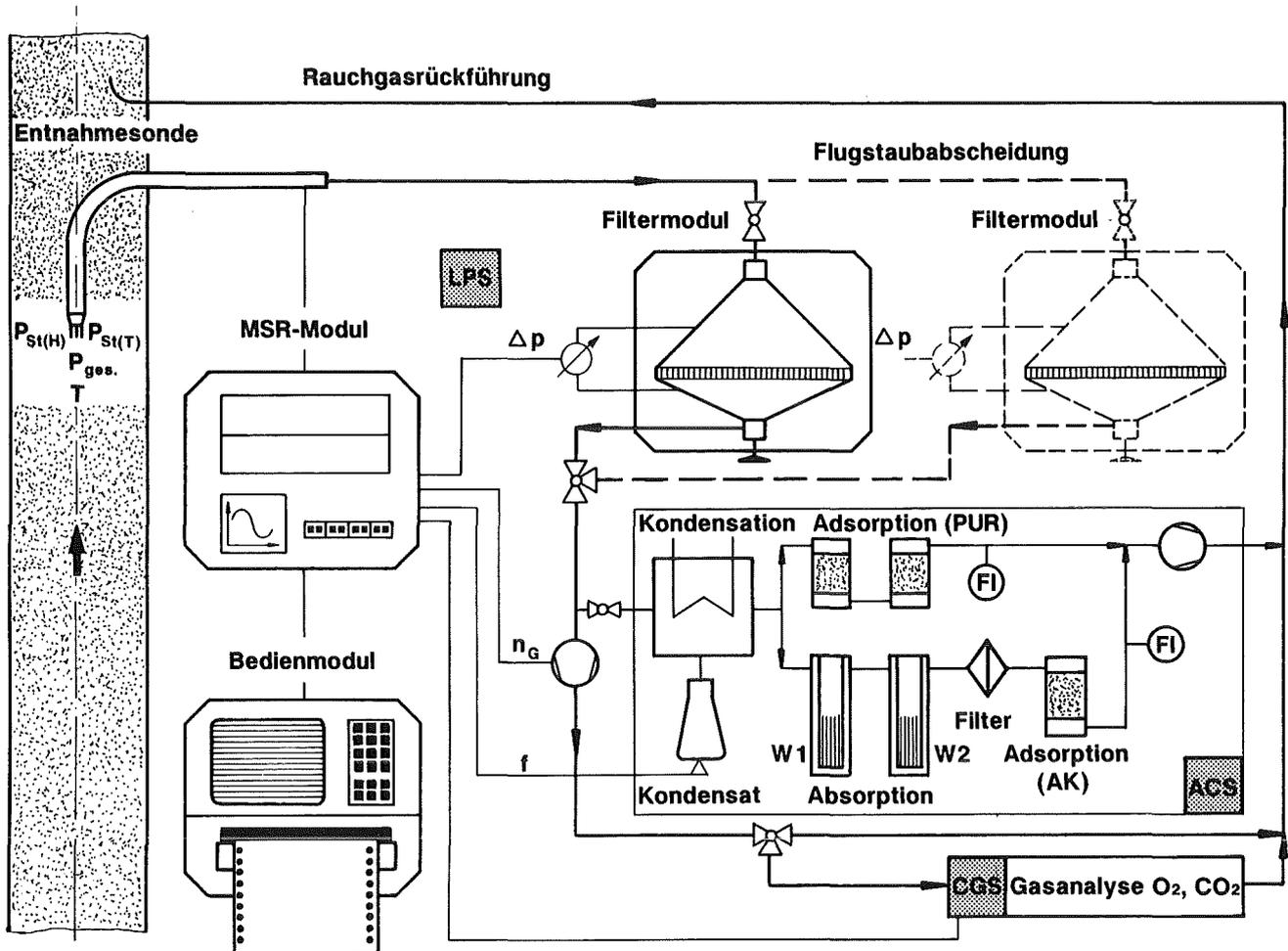


Abb. 1: Das LIT-Konzept zur Emissionsüberwachung

Dichte und Viskosität des Gases, sowie den aus Windkanalmessungen ermittelten Kalibrierfunktionen für die eingesetzten Sondengeometrien, erfolgt die isokinetische Anpassung der Teilstromabsaugung an die momentanen Strömungsbedingungen im Abgaskanal. Der im MSR-Modul verifizierte Regelabgleich wird in Zeitschritten von jeweils 1 Sekunde wiederholt. Der Gasvolumenstrom als eine wichtige, für Normierungsrechnungen notwendige Bezugsgröße wird innerhalb dieses Regelzyklus ebenfalls berechnet ohne zusätzliche Meßverfahren (z.B. Venturidüse) zu beanspruchen. Voraussetzung ist selbstverständlich Repräsentativität der Beprobungsposition.

Abb. 2 zeigt den Aufbau des Berechnungszyklus mit den dafür notwendigen Meßgrößen (horizontale Pfeile).

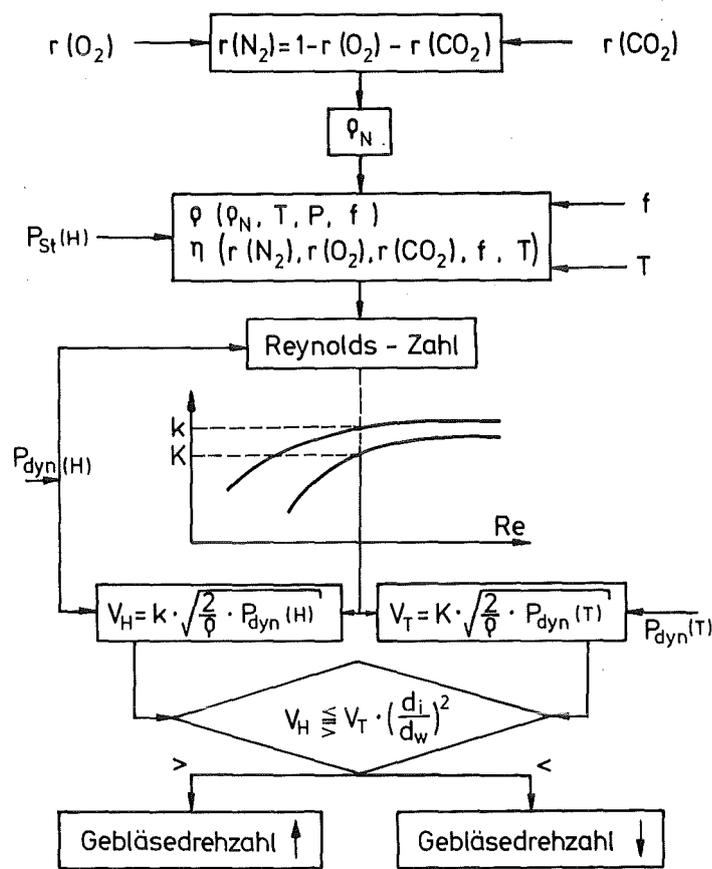


Abb. 2: Berechnungszyklus zur isokinetischen Regelung

Die ständige Einhaltung der Isokinetik ist auch zur Dauerüberwachung von Emissionen eine notwendige Bedingung. Während Entmischungseffekte von Partikeln bei fehlerhafter Absaugung auf Grund der Feindispersität von Emissionsstäuben eine untergeordnete Rolle spielen, ist die Frage der Schadstoffmassenströme von eminenter Bedeutung.

Großtechnische Abfallverbrennungsanlagen sind häufig derartig konzipiert, daß die Abgaströme mehrerer parallel arbeitender Verbrennungslinien zusammengefaßt und vor Eintritt in die mehrsträßige und mehrstufige Rauchgasreinigung wieder verzweigt werden. Durch diese Verfahrensweise können sich Störungen, Änderungen im Kesselbetrieb, On-line-Reinigungsoperationen, unterschiedliche Belastungen der Sprühtrockner u.a. bis zur Emissionsmeßstelle fortpflanzen.

Abb. 3 zeigt auszugsweise den Geschwindigkeitsverlauf des Abgastroms (Hauptstrom) auf der Emissionsseite hinter der nassen Rauchgasreinigung einer Hausmüllverbrennungsanlage. In diesem dargestellten Zeitraum von 2 Stunden lagen

Gasgeschwindigkeiten zwischen 9 m/s und 14 m/s vor. Zum einen konnten die stark oszillierenden Schwankungen eindeutig einer Reinigungsoperation eines Müllkessels durch Rußblasen zugeordnet werden, zum anderen waren die in Zeitabständen von 10 Minuten quasi periodisch vorliegenden Schwankungen nicht identifizierbar. Generell kommt jedoch deutlich zum Ausdruck, daß eine isokinetische Teilstromabsaugung (untere Kurve) zur Anpassung an den momentanen Zustand des zu überwachenden Abgasstroms unumgänglich ist, um damit emittierte Schadstoffmengen z.B. in Form von Tagesmittelwerten verlässlich nachweisen zu können.

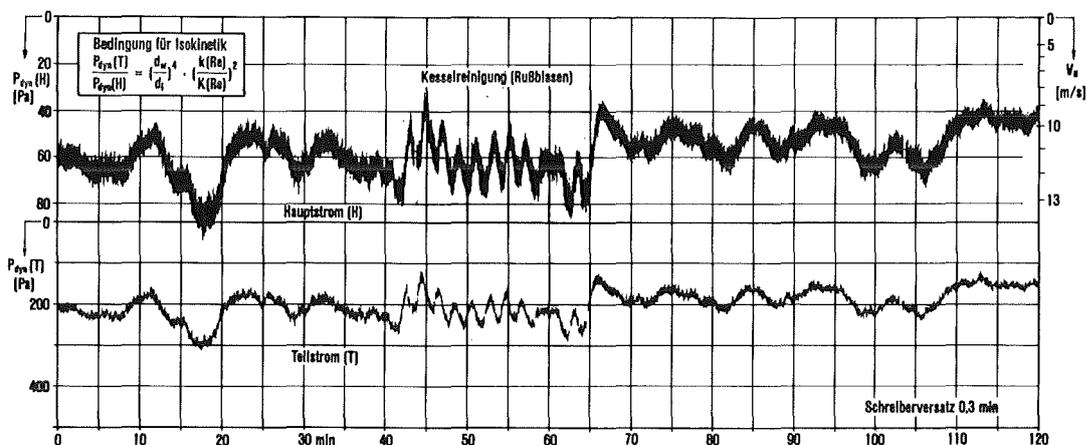


Abb. 3: Isokinetische Teilstromabsaugung (T), Anpassung an die Hauptstrombedingungen (H)

Das im Teilstrom abgesaugte partikelbeladene Abgas wird in einer ersten Behandlungsstufe filtriert (Filtermodul in Abb. 1). Durch variable Beheizung der Entnahmeleitung und des Filtermoduls ist sichergestellt, daß Kondensationseffekte vermieden und die Filtration unter trockenen Bedingungen erfolgen kann. Aber selbst die störungsfreie Probenahme aus mit Flüssigaerosolen beladenen Abgasströmen ist zwischenzeitlich nachgewiesen [4]. Hierzu müssen die in der Entnahmesonde vorliegenden Druckmeßöffnungen in festzulegenden Zeitabständen durch kurzzeitige Druckstöße freigeblasen werden. Das dafür notwendige Instrumentarium ist in den MSR-Modul integriert.

Für die Partikelabscheidung werden i.a. spurenarmer Quarzfilter eingesetzt. Durch die Bemessung der Filterfläche (effektiver Filterdurchmesser 300 mm) und die Anpassung der Größe der Entnahmesonde an die Strömungsbedingungen sind Filtrationsphasen von 1 Tag und länger selbst bei einer Staubbiladung von 30 mg/Nm³ problemlos durchführbar.

Im Filtermodul installiert ist eine Differenzdruckmessung zur Bestimmung des momentanen Druckverlust im Filterkuchen unter den zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Durchströmungsbedingungen [5]. Durch diese zusätzliche Einrichtung ist das Gerät in der Lage, eine kontinuierliche Staubmessung auf der Basis von protokollierten Halbstundenmittelwerten durchzuführen (s. Abb. 4). Das Auflösungsvermögen unter den genannten Randbedingungen liegt bei 1 mg Staub/Nm³, so daß mit moderner Rauchgasreinigungstechnik ausgerüstete Abfallverbrennungsanlagen bei den zu erwartenden geringen Staubemissionen nach diesem Konzept entsprechend den Vorschriften kontinuierlich meßtechnisch kontrolliert und nach Ablauf einer ein- oder mehrtägigen Sammelphase bezüglich relevanter Staubinhaltsstoffe überwacht werden können.

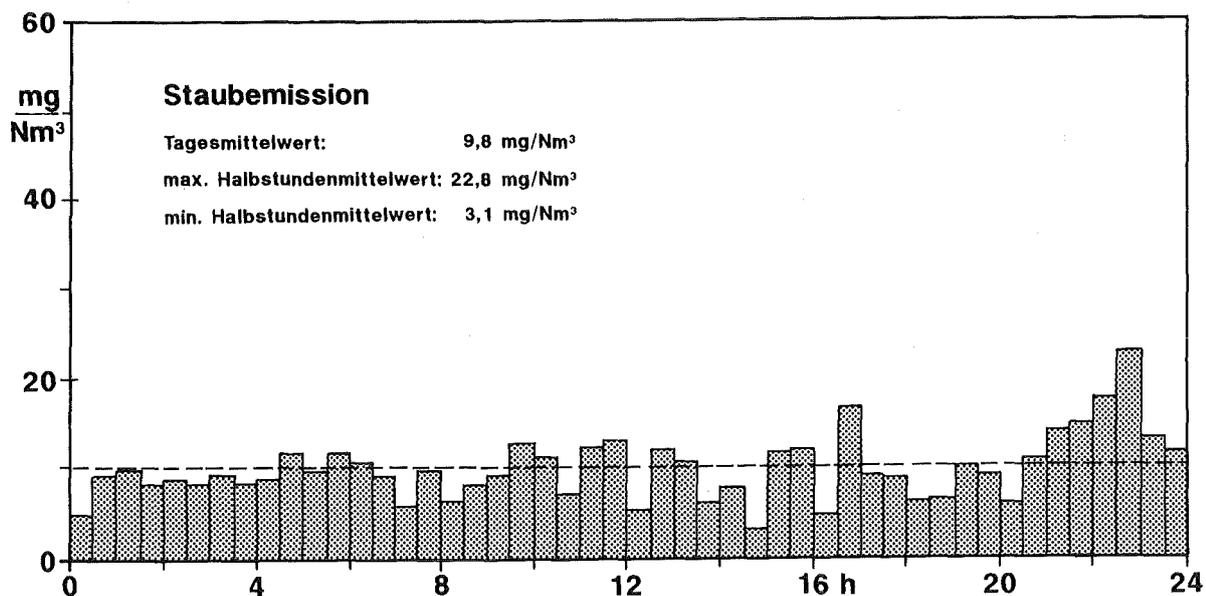


Abb. 4: Kontinuierliche Messung der Staubemission, Tages-, Halbstundenmittelwerte [4]

Die Einhaltung isokinetischer Absaugbedingungen mit zunehmender Beladung des Planfilters mit Flugstaub und damit ansteigendem Druckverlust bei der Kuchendurchströmung erfolgt automatisch durch Anpassung der Sauggebläsedrehzahl (n_G in Abb. 1) gemäß seiner Förderkennlinie. Aus Abb. 1 geht weiterhin her-

vor, daß ein zweiter Filtermodul parallel geschaltet werden kann. Mit dieser komfortablen Ausstattung kann z.B. ein täglich vereinbarter Filterwechsel zu einem beliebigen Zeitpunkt vorgenommen werden ohne das Überwachungssystem außer Betrieb nehmen zu müssen.

Während die Schwermetalle mit Ausnahme des Quecksilbers nahezu vollständig an Flugstaubpartikeln angelagert emittiert werden (s. Kap. 3.1 und 3.3), können Dioxine und Furane sowohl partikelgetragen, als auch gasförmig und damit filtergängig vorliegen (s. Kap. 3.2). In entsprechend vorgesehenen Behandlungsstufen lassen sich filtergängige Schadstoffspezies durch Kondensation, Adsorption und Absorption aus dem im Bypass abgesaugten Abgasteilstrom abtrennen, anreichern und damit für analytische Untersuchungen verfügbar machen. Diese in Abb. 1 als ACS-Modul bezeichnete Gerätekomponente ist für einen Gasdurchsatz von 1 Nm³/h ausgelegt. Er ist so konzipiert, daß ausgehend von der gestellten Meßaufgabe geeignete Kombinationen von Behandlungsstufen zusammengestellt und, wie in Abb. 1 gezeigt, auch parallel betrieben werden können.

Das zentrale Element dieses Moduls ist die Kondensationsstufe, in der intensiver Wärme- und Stoffaustausch in einer kompakten Bauform umgesetzt werden [6]. Die Gasaustrittstemperatur beträgt max. 5 °C. Das anfallende Kondensat liefert den mittleren Feuchtegehalt f des Abgases in der zurückliegenden Sammelphase. Für eine kontinuierliche Feuchtemessung liegen prototypische, in der Praxis bereits erprobte Entwicklungen vor, die in nächster Zeit in das Modulkonzept übernommen werden, so daß im Rechenzyklus zur isokinetischen Anpassung der Teilstromabsaugung stets aktuelle Feuchtwerte des emittierten Abgases verfügbar sind.

Im Kondensat liegt das im Abgas emittierte HCl quantitativ vor, so daß die geforderte kontinuierliche Messung dieser Komponente in Form eines Tagesmittelwertes überprüfbar ist.

Zur Überwachung von Dioxin/Furan-Emissionen werden, wie in Abb. 1 dargestellt, der Kondensationsstufe zwei Adsorberstufen nachgeschaltet. Neben den von Brenner [7] vorgeschlagenen PUR-Schaumadsorbentien sind wahlweise XAD-2-Schüttbettsäulen einsetzbar.

In einer zweiten parallel schaltbaren Abscheiderlinie können Impingerstufen mit vorgelegten Waschlösungen zur Absorption z.B. von Metalloiden gemäß der VDI-Richtlinie 3868 betrieben werden.

Für die Emissionsüberwachung von Quecksilber und dessen Verbindungen wird auf ein eigenständiges, ebenfalls im LIT entwickeltes Verfahren verwiesen [8].

3 Emissionsüberwachung von Abfallverbrennungsanlagen

Am Beispiel einer Müllverbrennungsanlage (MVA) zur thermischen Behandlung von Hausmüll und hausmüllähnlichem Gewerbemüll, sollen das LIT-Konzept vorgestellt und analytische Ergebnisse mitgeteilt werden. Die Ergebnisse basieren auf Probenmaterialien mit Sammelphasen von jeweils 24 Stunden.

Die wesentlichen Verfahrenskomponenten dieser MVA sind in Abb. 5 dargestellt.

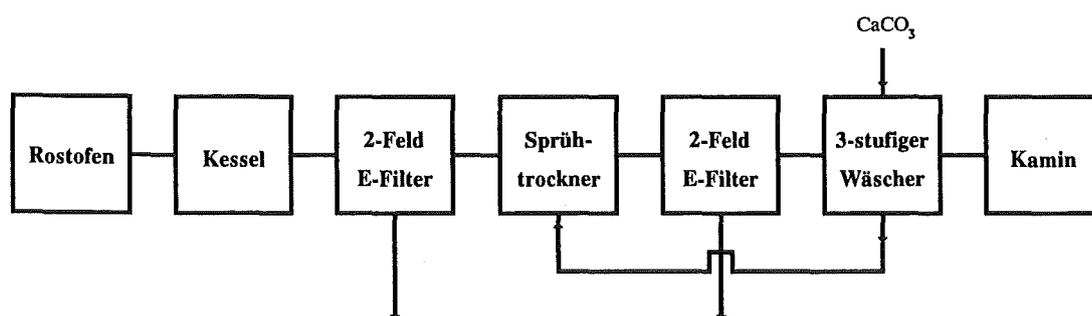


Abb. 5: Verfahrensfliessbild einer Hausmüllverbrennungsanlage

Die Dauerüberwachung der Emission relevanter Abgasinhaltsstoffe wurde dort in einer horizontal geführten, für die Probenahme ausreichend lang bemessenen Rohrstrecke vor Kamineintritt durchgeführt. Die lichte Weite des Rohres betrug 2,3 m. Für die Teilstromabsaugung wurden aus Titan gefertigte Entnahmesonden mit 26,5 mm bzw. 41,5 mm Wirkdurchmesser eingesetzt. Das angesammelte Probenmaterial entstammte den in Abb. 1 dargestellten Behandlungstufen zur Staubfiltration und Kondensation mit anschließender Verzweigung zur Adsorption (Dioxin/Furan-train) bzw. zur Absorption (Metalloid-train) [9].

3.1 Partikelgetragene Metall-Emissionen

Die aufwendige Rauchgasreinigungstechnik der MVA mit 2 Elektroentstaubern läßt eine Flugstaubemission auf sehr niedrigem Niveau erwarten. Dementsprechend niedrig müssen generell Metallemissionen vorliegen, weil Metalle und im Verbrennungsprozeß gebildete Metallverbindungen mit Ausnahme des Quecksilbers [10] praktisch quantitativ an Flugstaubpartikeln gebunden transportiert werden.

In Tab. 1 sind die Analysenergebnisse aus einer 24 h-Beprobung aufgeführt. Analysenmethode war die in der Spurenelementbestimmung sehr bewährte TRFA [11].

Tab. 1: Emission von Staubinhaltsstoffen in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (Tagesmittelwerte)

Abgas -	Volumenstrom		Temperatur		Feuchte		Staubbelastung	
	86100 Nm ³ /h		110° C		161g/Nm ³		1,8mg/Nm ³	
Element	As *	Ca	Cd *	Cr	Cu	Fe	K	Mn
Emission	0,2	180	0,2	0,8	0,3	80,5	9,7	1,7
Element	Ni	Pb*	Sb	Se	Sn	Ti	Zn	Zr
Emission	0,3	1,5	<0,9	0,1	1,1	0,7	4,3	0,1

Dauer der Probenahme: 24 Stunden * besonders ökotoxisches Element

Die extrem niedrigen Metallemissionen werden bestätigt, sie korrelieren mit der geringen Staubemission von 1,8 mg/Nm³. Letztere ist mit bisher in höheren Konzentrationsbereichen funktionierenden optischen Staubmeßverfahren nicht mehr befriedigend nachweisbar. Die dem LIT-Konzept zugrunde liegende Sammeltechnik ist jedoch in der Lage, derartige Konzentrationen als Tagesmittelwerte und bei optimierter Anpassung Sonde/Filter selbst als Halbstundenmittelwerte auflösen zu können. Orientiert man sich in Tab. 1 an dem besonders ökotoxischen Element Cadmium, so wird deutlich, daß gemessen an dem in der 17. BImSchV festgelegten Emissionsgrenzwert von 50 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ für Cd und Ti lediglich 4‰ frei-

gesetzt werden. Entsprechendes gilt für Blei mit 3‰ (Grenzwert 500 µg/Nm³), so daß von einem diesbezüglichen Emissionsproblem keine Rede sein kann.

3.2 Dioxin/Furan-Emissionen

Eine weitestgehende Entstaubungstechnik kann, wie im folgenden gezeigt wird, die Emission von PCDD/PCDF nicht in dem Maße reduzieren, wie das für Metalle zutrifft. Durch den modularen Aufbau der im LIT konzipierten Probenahmetechnik gelingt es, filtrierbare und filtergängige Anteile dieser Schadstoffkomponenten zu unterscheiden und zu quantifizieren.

In Tab. 2 sind die Emissionen der Dioxine und Furane, anteilmäßig gebunden am Flugstaub (p) und gasförmig (g) im Kondensat bzw. im PUR-Adsorber vorliegend, eingetragen. Man erkennt, daß die als Tagesmittelwerte bestimmten Dioxine zu 99% und die Furane vollständig gasförmig sind und damit der Flugstaub praktisch keinen Emissionsbeitrag liefert. Das Toxizitätsäquivalent kann annähernd mit 1 ng/Nm³ angegeben werden.

Die nahezu vollständig gasförmige Emission von PCDD/PCDF ist u.a. erklärbar durch eigene rohgasseitige Messungen zur Bilanzierung von Schadstoffströmen in dem an dieser MVA installierten ersten Elektrofilter [12, 13]. Dort konnte nachgewiesen werden, daß auf der Austrittsseite dieses Entstaubers Dioxine und Furane vorzugsweise gasförmig sind und mengenmäßig z.T. das 2- bis 3-fache der Rohgaswerte betragen. Verantwortlich hierfür sind Bildungsprozesse im Elektroentstauber.

Die Erkenntnisse über Menge und Art dieser Emission und deren Ursachen können wichtige Entscheidungshilfen sein für die Dimensionierung von nachzurückstehenden Aggregaten zur Erfüllung des 0,1 ng-Grenzwertes. Daneben geben sie aber auch Anlaß, über Minderungsmaßnahmen auf der Head-end-Seite und in der bestehenden Rauchgasreinigung nachzudenken [14].

Tab. 2: Dioxin/Furan-Emission in ng/Nm³ (Tagesmittelwerte)

	Staub (p)	Kondensat (g)	PUR-Adsorber (g)	Σ(p)+(g)
Σ Tetra CDD	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ Penta CDD	n.n.	1,19	n.n.	1,19
Σ Hexa CDD	n.n.	5,12	n.n.	5,12
Σ Hepta CDD	0,03	4,75	n.n.	4,78
Okta CDD	0,05	n.n.	n.n.	0,05
Σ PCDD	0,08	11,06	n.n.	11,14
Σ Tetra CDF	n.n.	5,50	3,57	9,07
Σ Penta CDF	n.n.	18,98	n.n.	18,98
Σ Hexa CDF	n.n.	10,93	n.n.	10,93
Σ Hepta CDF	n.n.	3,93	n.n.	3,93
Okta CDF	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ PCDF	n.n.	39,34	3,57	42,91

Dauer der Probenahme : 24 Stunden (p) partikelförmig (g) gasförmig

3.3 Metalloid-Emissionen

In der Diskussion um die Emissionen von Metallen und deren Verbindungen aus Abfallverbrennungsanlagen wird zunehmend die Frage aufgeworfen, in welchem Maße neben den filtrierbaren Spezies auch filtergängige zu beachten sind und in eine Emissionbewertung mit einbezogen werden müssen. Filtergängige Spezies können sowohl gas- bzw. dampfförmig sein, als auch aus feinstdispersen Partikeln bestehen, die von einem für Probenahmen verwendeten Quarzfaserfilter nicht oder nur teilweise zurückgehalten werden.

Die im LPS-Konzept eingesetzten spurenrmen Quarzfilter haben für 0,5 µm-Partikeln ein Rückhaltevermögen von 99,999%. Die Filterblindwerte für Metalle sind bekannt; sie werden mittels TRF-Analyse wiederholt überprüft.

Aus Abb. 1 geht hervor, daß zur Absorption filtergängiger Komponenten, die in der Kondensationsstufe nicht abgeschieden werden können, zwei nachgeschaltete Impingerstufen W₁ und W₂ vorgesehen sind. Als Waschlösungen werden gemäß der VDI-Richtlinie 3868 Königswasser (1:10 verdünnt) in W₁ bzw. eine Lösung aus 5% HNO₃ und 3% H₂O₂ in W₂ eingesetzt. Weitere Abscheiderstufen sind ein zweites kleineres Planfilter und bei Bedarf ein Aktivkohlebett.

In Tab. 3 sind die analytischen Ergebnisse von zwei Probenahmeexperimenten (I, II) eingetragen. Experiment II unterscheidet sich von Experiment I durch eine zu dieser Zeit betriebsbedingte Feldstörung im ersten Elektrofilter. Sie verursachte eine erhöhte Staubemission, ohne jedoch den Emissionsgrenzwert zu überschreiten.

Tab. 3: Metalloid-Emission in µg/Nm³ (Tagesmittelwerte), dargestellt am Beispiel Pb-Zn

Element		Filter 1	Kondensat	W 1	W 2	Filter 2	Filter - Blindwert
I	Pb	0,95	0,12	n.n.	n.n.	n.n.	0,60 µg
	Zn	2,21	0,76	0,13	0,09	0,34	2,90 µg
II	Pb	23,1	0,13	0,02	0,02	n.n.	0,60 µg
	Zn	62,2	0,55	0,03	0,03	0,13	2,90 µg

Dauer der Probenahme : 24 Stunden

Die Nachweisgrenzen für die Metallemissionen werden maßgeblich durch die Filter-Blindwerte bestimmt. In Experiment I entsprach der Pb-Wert des analysierten Staubes (Filter 1) dem 13-fachen, der Zn-Wert dem 6-fachen des Blindwertes des verwendeten Quarzfaserfilters. Die Pb-Spuren des Filters betragen 1 ppm, die Zn-Spuren liegen bei 5 ppm.

Ein Vergleich der filtergängigen Spezies zeigt, daß bei Experiment I 11% des Pb und 37% des Zn das Filter passierten. Die absoluten Konzentrationswerte liegen jedoch auf einem äußerst niedrigen Niveau. So beträgt der Summenwert der ge-

samten Pb- und Zn-Emission lediglich 1% des für Pb und andere wichtige Schwermetalle gültigen Emissionsgrenzwertes von 500 µg/Nm³.

Trotz der erhöhten Staubfracht bei Experiment II blieb die filtergängige Pb-/Zn-Emission praktisch gleich. Daraus könnte die interessante Schlußfolgerung gezogen werden, daß die Emission nichtfiltrierbarer Pb- und Zn-Metalloide eine invariante, ggf. anlagenspezifische Größe ist. Allerdings wären zur Erklärung dieser Aussage sehr viel umfangreichere Untersuchungen mit Dauerbeprobungen und systematischen Parametervariationen notwendig.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Das LIT-Konzept zur Emissionsüberwachung basiert auf der Grundidee einer lückenlosen und verlässlichen Probenahmetechnik aus Abgasströmen und der sich anschließenden analytischen Bewertung des Probenmaterials. Mit dieser Technik wird eine Lücke geschlossen zwischen der kontinuierlichen Messung, z.B. von Stäuben und ausgewählten gasförmigen Stoffen, und der zeitlich begrenzten Einzelmessung für Schwermetalle und Dioxine/Furane.

Eine nach dem LIT-Konzept praktizierte Emissionsüberwachung übertrifft die bisherigen gesetzlichen Erfordernisse für Einzelmessungen erheblich. Der Mehraufwand für ständige, weitgehend automatisierte Probenahme, für Archivierung und Bereitstellung von analytischen Materialien wird sich jedoch als eine vertrauensbildende Maßnahme auf dem Weg zu einer vermehrten Akzeptanz von Abfallverbrennungsanlagen erweisen. Die im Zusammenhang mit Einzelmessungen häufig geäußerten Zweifel an der Glaubwürdigkeit von Emissionsdaten gerade der besonders ökotoxischen Schadstoffe dürften somit ausgeräumt werden können. In der öffentlichen Diskussion zur Abfallverbrennung wird der Anlagenbetreiber zunehmend die Rolle eines Partners einnehmen.

Die Beispiele zur Emissionsüberwachung von partikelgetragenen Metallen und deren filtergängigen Spezies, sowie von Dioxinen und Furanen zeigen die universelle Anwendbarkeit des LIT-Systems (LPS) zur Dauerüberwachung relevanter Schadstoffe. Das vorgestellte Datenmaterial gibt neben der Frage zur Emission auch wichtige Hinweise zum Anlagenbetrieb.

5. Literatur

- [1] Merz, A., Kahane, P., Meßtechnik bei der Müllverbrennung, VDI-Kommission Reinhaltung der Luft, Band 8 Schriftenreihe (1988), S. 183
- [2] Merz, A., Becker, E., Schweizer Maschinenmarkt (SMM), 50 (1990), S. 86
- [3] Preszler, L., Lajos, T., Marschall, J., Staub - Reinhalt. Luft 43 (1983), S. 332
- [4] Becker, E., Becker Verfahrenstechnik, persönliche Mitteilung
- [5] Merz, A., Vogg, H., Becker, E., Jahrestreffen der Verfahreningenieure, Köln, 25. - 27. Sept. 1991, Poster-Session P6
- [6] DE-GM 9115254.2
- [7] Brenner, K.S., et al., Bull. Environ. Contam. Toxicol. 33 (1984), p. 153
- [8] Braun, H., KfK 5000 Forschung und Entwicklung im Kernforschungszentrum Karlsruhe zur Hausmüllverbrennung
- [9] Vogg, H., et. al., 1991 Incineration Conference "Thermal Treatment of Radioactive, Hazardous Chemical, Mixed and Medical Wastes", May 13 - 17, 1991, Knoxville, Tennessee
- [10] Braun, H., Metzger, M., Meßtechnik bei der Müllverbrennung, VDI-Kommission Reinhaltung der Luft, Band 8 Schriftenreihe (1988), S. 145
- [11] Knoth, J., Schwenke, H., Fresenius Z. Anal. Chem. 301 (1980), S. 7
- [12] Vogg, H., et. al., AbfallwirtschaftsJournal 2 (1990), S. 529
- [13] Vogg, H., et. al. Jahrestreffen der Verfahreningenieure, Köln, 25. - 27. Sept. 1991
- [14] Vogg, H., et. al. VDI-Berichte Nr. 895 (1991), S. 193

Reststoffe - Charakterisierung, Behandlung, Verwertung

J. Vehlow, G. Pfrang-Stotz, J. Schneider

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

Laboratorium für Isotopentechnik

1 Einleitung und Problemstellung

Die Müllverbrennung hat die Aufgabe, unter weitestgehender Schonung der Umwelt die organischen Inhaltsstoffe unserer Abfälle möglichst vollständig zu zerstören und alle anorganischen Bestandteile zu immobilisieren. Die so erreichte Volumenreduktion und Inertisierung sind essentielle umweltwirksame Vorgänge, deren konsequente Erfassung und Bewertung erst den vollen Beitrag der Müllverbrennung zur Schonung der Umwelt sichtbar werden lassen. Bisher hat in den Diskussionen um die Müllverbrennung das Interesse der Öffentlichkeit bevorzugt den Emissionen in die Luft und deren Minderung gegolten. Durch enorme Fortschritte in den letzten Jahren kann die Müllverbrennung auf diesem Gebiet heute als eine Technologie angesehen werden, deren Abgasreinigung auch die strengsten Anforderungen erfüllt [1] und von der daher über den Luftpfad keine schädlichen Auswirkungen in unsere Umwelt mehr zu erwarten sind.

Da aufgrund des Gesetzes von der Erhaltung der Masse Schadstoffe, die aus einem Emissionspfad, z.B. dem Abgas, entfernt werden, im allgemeinen in einem anderen Pfad, z.B. den Rauchgasreinigungsrückständen, konzentriert wieder auftreten und dort ebenfalls Probleme aufwerfen, ist in den letzten Jahren den Reststoffen aus Müllverbrennungsanlagen vermehrte Aufmerksamkeit gewidmet worden. Will man die Müllverbrennung zu einem allseits akzeptierten Teil eines modernen Entsorgungskonzepts machen, so muß der endgültige Verbleib aller Reststoffe einer überzeugenden Regelung zugeführt werden.

Die folgenden Ausführungen, die versuchen sollen, der Bedeutung der Reststoffe für eine akzeptierbare Müllverbrennung Rechnung zu tragen, basieren auf einigen Grundthesen, die zum Verständnis vorangestellt werden sollen:

Der Gesamtprozeß der Müllverbrennung und Rauchgasreinigung ist so zu gestalten, daß

- alle Reststoffströme getrennt erfaßt werden, um gezielt die jeweils günstigste Behandlungs-, Verwertungs- oder Ablagerungsstrategie einsetzen zu können,
- die massenmäßig dominierenden Stoffströme möglichst inert anfallen,
- unvermeidbare problematische Stoffe in Nebenstoffströme umgeleitet und dort konzentriert werden,
- möglichst viele Reststoffströme oder Komponenten aus ihnen einer Verwertung zugänglich gemacht werden und
- bei all diesen Verfahrensschritten die Ökonomie des Gesamtprozesses nicht aus dem Auge verloren wird.

Eine weitere Grundlage der Diskussion über Reststoffe stellen Qualitätsstandards zur Charakterisierung der einzelnen Stoffströme und Methoden zur objektiven Erfassung solcher Kriterien dar. Eine wesentliche Rolle spielt dabei die Gewinnung repräsentativer Proben aus den zum Teil äußerst inhomogenen Reststoffströmen einer MVA. Auf diesen Problembereich soll kurz eingegangen werden.

Die folgenden Ausführungen konzentrieren sich auf das Aufkommen und die Qualität der einzelnen Stoffströme. Neben der Frage des derzeit erreichbaren technischen Standards wird auch auf zukünftig absehbare oder aber notwendig erscheinende Entwicklungen eingegangen.

2 Reststoffströme

Tabelle 1 gibt einen näherungsweisen Überblick über die wesentlichen Reststoffströme aus deutschen Müllverbrennungsanlagen [2,7]. Im Mittel verlassen ca. 30 Gew.-% des eingetragenen Mülls die Anlage als sog. MV-Schlacke, die im allgemeinen am Ende des Verbrennungsrostes in ein Wasserbad fällt und dort abgelöscht wird. Dieser Quenchprozeß verbraucht im Mittel 0,07 m³ Wasser/t Müll [8], die Quenchlösung ist gesättigt an Alkali- und Erdalkalisalzen, bevorzugt an Chloriden. In einigen Fällen, in denen der Quenchtank mit einem Überlauf versehen

ist, beinhaltet dieser Prozeß eine Art Wäsche und entfernt damit lösliche Salze [8].

Tab. 1: Mittlere Massenströme einer MVA bei der Verbrennung von 1 Mg Müll

Massenstrom	Bereich
Rostabwurf in kg	250 - 350
Rauchgasvolumen in m ³	5000 - 6000
Kesselasche in kg	2 - 12
Filterstaub in kg	10 - 30
Rauchgasreinigungsrückstand in kg	10 - 30

Die Literaturangaben über die Menge an MV-Schlacke beziehen sich gewöhnlich auf die Summe der 3 Komponenten Rostabwurf, Rostdurchfall und Kesselasche. Bei Rostdurchfall ist die Menge vom Rosttyp und der jeweiligen Reisezeit abhängig. Der einzige in der Literatur zu findende Wert von 5 - 7 kg/Mg Müll [2] wurde an einem Walzenrost gemessen. In neuerer Zeit gibt es Empfehlungen, die drei Massenströme zu trennen und die Rostdurchfälle, die einen erheblichen Anteil unverbrannten Materials in den Rostabwurf transportieren, zurück in den Brennraum zu führen [9]. In einer deutschen Anlage wird dieses bereits praktiziert.

Die Menge an Kesselasche hängt vom Kesseltyp ab. Die Angaben für diesen Massenstrom schwanken zwischen 2 und 12 kg/Mg Müll. Kesselaschen enthalten erhebliche Mengen mobilisierbarer Schwermetallverbindungen und auch organische Schadstoffe. Sie ähneln in ihrer chemischen Zusammensetzung mehr den Filterstäuben als den Rostabwürfen und werden in Zukunft auch mit diesen zusammen zu entsorgen sein und nicht mehr, wie dieses noch vor kurzer Zeit gängige Praxis war, mit dem Rostabwurf vereinigt.

Ältere Müllverbrennungsanlagen weisen Staubbeladungen im Rohgas hinter dem Abhitzeessel von 4 - 6 g/m³ auf und produzieren so 20 - 30 kg/Mg Müll. Neuere MVA hingegen zeichnen sich durch eine sanftere Verbrennung aus und produzieren Staubbeladungen im Rohgas zwischen 1,5 und 3 g/m³ [10]. Über entsprechend geringen Anfall an Filterstäuben wird in der Literatur berichtet [11].

Eine große Variationsbreite findet sich auch bei den Rückständen aus der chemischen Rauchgasreinigung. Für nasse Rauchgasreinigungssysteme ist ein Mittelwert von 12 kg/Mg anzusetzen, der sich aus 2 - 4 kg/Mg Neutralschlamm und 5 - 12 kg/Mg löslicher Salze zusammengesetzt, die entweder mit dem Abwasser in einen Vorfluter geleitet werden oder aber bei der Wassereindampfung als hochlöslicher Rückstand anfallen. Halbtrockene oder trockene Rauchgasreinigungssysteme erzeugen höhere Mengen an Rückständen wegen ihrer überstöchiometrischen Betriebsweise. Publierte Werte liegen bei 20 - 50 kg/Mg für trockene und 15 - 35 kg/Mg für halbtrockene Systeme [6, 7, 12].

3 Probennahme- und Bewertungskriterien

Zur Beurteilung der Qualität einzelner Reststoffströme ist es zunächst wichtig, repräsentative Proben zu gewinnen. Dieses gelingt naturgemäß umso weniger, je inhomogener die einzelnen Stoffströme sind, da die Masse einer repräsentativen Probe stark von der Kornverteilung abhängt [13]. Während die Beprobung von Filterstäuben, Kesselaschen oder Rauchgasreinigungsrückständen mit geringem Aufwand und bei handhabbaren Probenmassen im g- bis unteren kg-Bereich gelingt, ist die Beprobung von Rostaschen theoretisch nahezu unmöglich und stellt somit immer einen Kompromiß zwischen Anforderung und Praktikabilität dar. Eine internationale Arbeitsgruppe hat auf der Basis mehrerer international existierender Beprobungsvorschriften ein Protokoll erarbeitet, das für Rostaschen eine repräsentative Mischprobe von ca. 150 kg vorsieht, die sich aus Einzelproben von jeweils ca. 10 kg zusammensetzt [14]. An einer Detaillierung dieser Vorschrift und dem weiteren Vorgehen zum Erhalt einer entsprechenden Laborprobe wird derzeit gearbeitet.

Von mindestens vergleichbarer Schwierigkeit ist eine objektive Charakterisierung von Reststoffen bezüglich ihres Verhaltens in der Umwelt. In verschiedenen Ländern existieren gesetzliche Regelungen, die die Ablagerung oder Verwertung einzelner Reststoffe u.a. vom Bestehen vorgeschriebener Laugungstests abhängig machen [15 - 18]. In Deutschland wird zu diesem Zwecke das deutsche Einheitsverfahren S4 angewendet [15]. Alle diese "einfach durchzuführenden" Tests beschreiben aber weder das Kurz- noch das Langzeitverhalten der geprüften Stoffe in der Umwelt und sind daher nur von bedingter Brauchbarkeit [19]. Es sind daher mehrere Testvorschriften erarbeitet worden, die die Realität besser abbilden, dafür aber erheblich aufwendiger [20, 21].

Die bereits erwähnte Arbeitsgruppe hat in dem in Abbildung 1 wiedergegebenen Schema Grundsätze für eine vollständige Charakterisierung eines Stoffes bei vorgegebenem Ablagerungs- oder Verwendungsszenario aufgestellt [14]. Umfangreiche Test-, Analysen- und Modellierungsschritte sind notwendig, um eine fundamentale Kenntnis des Verhaltens eines Materials unter bestimmten Umweltszenarien zu erhalten. Aus dieser Kenntnis sind - evtl. verschiedene - einfache und schnelle Tests zur Qualitätsbestimmung der aktuell angelieferten Materialchargen abzuleiten. Eine Bewertung der heute üblichen Qualitätscharakterisierung läßt deutliche Kenntnisdefizite und damit einen dringenden Forschungsbedarf erkennen.

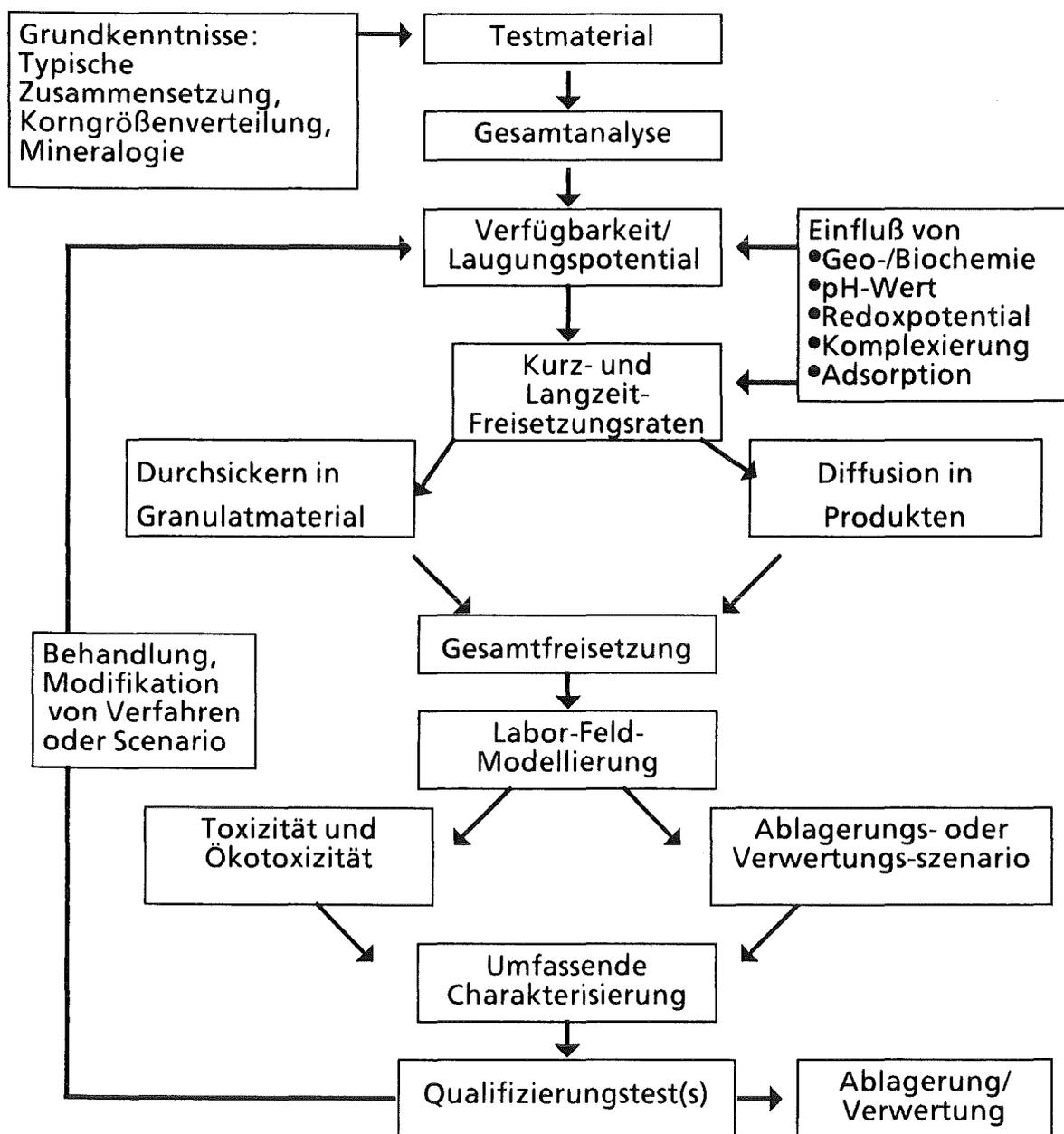


Abb. 1: Vollständiges Schema zur Charakterisierung von Reststoffen

4 MV-Schlacke

4.1 Allgemeines

Dieser Hauptmassenstrom, der sich in den alten Ländern der Bundesrepublik Deutschland auf knapp 3 Mio Mg/Jahr summiert [5], sollte nach den oben formulierten Grundsätzen einer Verwertung zugeführt werden. Dieses geschieht zur Zeit mit 30 - 40% des Materials, die im Straßenbau oder als Kernmaterial bei Dammschüttungen Verwendung finden. Es existieren verschiedene Vorschriften für die Aufarbeitung, Alterung und Einhaltung von Laugungsgrenzwerten, die zum Teil je nach Bundesland differieren [22 - 24]. Im allgemeinen müssen die Schlacken eine Magnetabscheidung passieren und von Überkorn (> 40 mm) befreit werden. Die zurückbleibende verwertbare Fraktion umfaßt ca. 85% des Ausgangsmaterials und muß vor Gebrauch mehrere Monate abgelagert werden.

Aus dem als Bewertungskriterium in allen Merkblättern vorgesehenen Laugungstest DEV S4 lassen sich keine umfassenden Aussagen zur Umweltverträglichkeit ableiten, so daß weitergehende Charakterisierungen dieser Stoffe erforderlich sind. Dazu sind neben chemischen Analysen in letzter Zeit verstärkt mineralogische und geochemische Untersuchungen durchgeführt worden, die Auskünfte über Porositäten und Phasenzusammensetzungen vermitteln. Dabei sollte untersucht werden, inwieweit verschiedene Verbrennungstechnologien bzw. verschiedene Betriebsparameter wie z.B. Gutbett-Temperaturen zu unterschiedlichen Schlacketypen führen.

Aus den ermittelten Haupt- und Nebenphasen sowie deren Änderung nach verschiedenen Ablagerungszeiten lassen sich Aussagen zur Langzeitbeständigkeit der Schlackematrix und damit auch zur Einbindung ökotoxisch relevanter Schwermetalle ableiten. Da bestimmte mineralogische Phasen sich nur in bestimmten Temperaturbereichen bilden, können aus solchen Untersuchungen teilweise auch gute Rückschlüsse auf die aktuell im Gutbett herrschende Temperatur gezogen werden.

Zum prüfenden Vergleich der Freisetzung von Schwermetallen wurde neben dem deutschen DEV S4-Test [15] auch der Schweizerische TVA-Test [16] angewendet, der einer Prüfung im schwach sauren Milieu gleich kommt.

Die im folgenden diskutierten Ergebnisse wurden an Schlacken aus 4 unterschiedlichen Müllverbrennungsanlagen (A, B1, B2, C) mit verschiedenen Rostsystemen und Feuerraumgeometrien gewonnen. Alle Schlacken waren, wie oben beschrieben, aufbereitet worden. Die Schlacken wurden direkt nach der Produktion und nach Ablagerungszeiten bis zu 12 Monaten untersucht, um einen Einblick in eventuelle Alterungsprozesse zu gewinnen. Zum Vergleich wurden auch Schlacken aus der Testanlage TAMARA in das Programm aufgenommen.

4.2 Mineralogische und geochemische Untersuchungen

Eine erste, mehr phänomenologische Einteilung der Schlacken nach ihren äußeren Kennzeichen führt zu den folgenden 3 Hauptgruppen:

- Glasiger Schlackentyp (z.B. Schlacke A).
Die Schlacken sind überwiegend schwarz, metallisch glänzend mit sehr dichtem Gefüge. Sie zeigen einen muscheligen Bruch, der an Obsidian (vulkanisches Gesteinsglas) erinnert.
- Poröser Schlackentyp (z.B. Schlacke TAMARA)
Die Schlacken sind im wesentlichen hell und grau, braun und rotbraun gefärbt, seltener sind dunkelbraune bis schwarze Farben zu beobachten. Wesentliches Kennzeichen sind Entgasungsblasen, stellenweise können leichte Aufschmelzungsprozesse in Form von Verglasungen festgestellt werden.
- Mikrokristalliner Schlackentyp (z.B. Schlacke A, B1, B2 und C)
Die Schlacken zeichnen sich durch sehr dichtes Gefüge aus und enthalten nur vereinzelte Entgasungsblasen. Die Farben reichen von hell- bis mittelgrau über rotbraun bis schwarz.

Die Hauptbestandteile aller Schlacken sind Silikate und Oxide. Im Mikroskop zeigen sie meist hyaline Strukturen mit z.T. weit überwiegendem Glasanteil, in den kristallisierte Minerale einsprenglingsartig eingelagert sind. Fließtexturen, die sich durch die Anordnung der Kristalle und lagig-schlierige Pigmentierungen im Glasanteil ausdrücken, sind häufig zu beobachten. Auch Gasbläschen treten des öfteren auf.

Die einzelnen Mineralphasen der Schlacken aus den verschiedenen Müllverbrennungsanlagen, die sowohl mikroskopisch als auch röntgenographisch ermittelt wurden, gehen aus Tabelle 2 hervor.

Tabelle 2: Phasenzusammensetzung von Schlacken aus Müllverbrennungsanlagen

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
durch die Verbrennung neu gebildetes Glas	xxx	xxx	xxx	xxx	O	xxx	xxx	x	xxx	xxx	xx
Magnetit Fe ₃ O ₄	xxx	xx	xx	xx	O	xx	x	xxx	O	xx	O
Quarz SiO ₂	xxx	x	xxx	xx	xxx						
Melilith (Ca,Na) ₂ (Al,Mg)[(Si,Al) ₂ O ₇]	xxx	O	xx	xxx	O	xx	xxx	xxx	xx	xxx	xx
Calcit CaCO ₃	O	O	O	x	O	x	xx	xx	x	xx	xx
Feldspat K [AlSi ₃ O ₈] Na[AlSi ₃ O ₈] Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]	xx	O	x	x	O	x	xx	x	x	x	xx
Chromit FeCr ₂ O ₄	x	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Diopsid Ca(Mg,Fe)[Si ₂ O ₆]	x	O	O	x	O	O	x	x	O	O	O
Fayalith Fe ₂ SiO ₄	x	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Eskolait Cr ₂ O ₃	x	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Monticellit CaMg[SiO ₄]	x	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Maghemit γ-Fe ₂ O ₃	x	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Korund Al ₂ O ₃	x	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Portlandit Ca(OH) ₂	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	x
Talc Mg ₃ (OH) ₂ Si ₄ O ₁₀	O	O	O	x	O	O	x	O	O	O	O
Klinochlor Mg ₆ FeAl(OH) ₈ / AlSi ₄ O ₁₀	O	O	O	x	O	O	x	O	O	O	O
Anhydrit CaSO ₄	x	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Hedenbergit Ca(Mg,Fe)[Si ₂ O ₆]	x	O	O	O	O	O	O	O	O	x	O
Augit Ca(Mg,Fe,Al)[(Si,Al) ₂ O ₆]	x	O	O	x	O	O	O	O	O	O	O

xxx = Hauptphase < 10%
 xx = Nebenphase 5-10%
 x = < 5%
 O = Phase nicht vorhanden
 1 = A frisch
 2 = A 3 Monate gel.
 3 = A 6 Monate gel.
 4 = B1 frisch

5 = B1, 3 Monate gel.
 6 = B1, 6 Monate gel..
 7 = B2 frisch
 8 = B2, 3 Monate gel.
 9 = B2, 6 Monate gel.
 10 = C frisch
 11 = TAMARA

Als Hauptphasen werden folgende Minerale beobachtet:

- unterschiedlich gefärbtes und zusammengesetztes, meist schlieriges Glas, das durch die Verbrennung neu gebildet worden ist (s. Abb. 2),



Abb. 2: Schlieriges, durch die Verbrennung neu gebildetes Glas.
Schlacke A, DII, cm - 0,4 mm

- Magnetit, Fe_3O_4 , der oft in der typischen Skelettförmigkeit, aber auch in oktaedrischen Kristallen und in unregelmäßig begrenzten Körnern auftritt (Abb. 3),

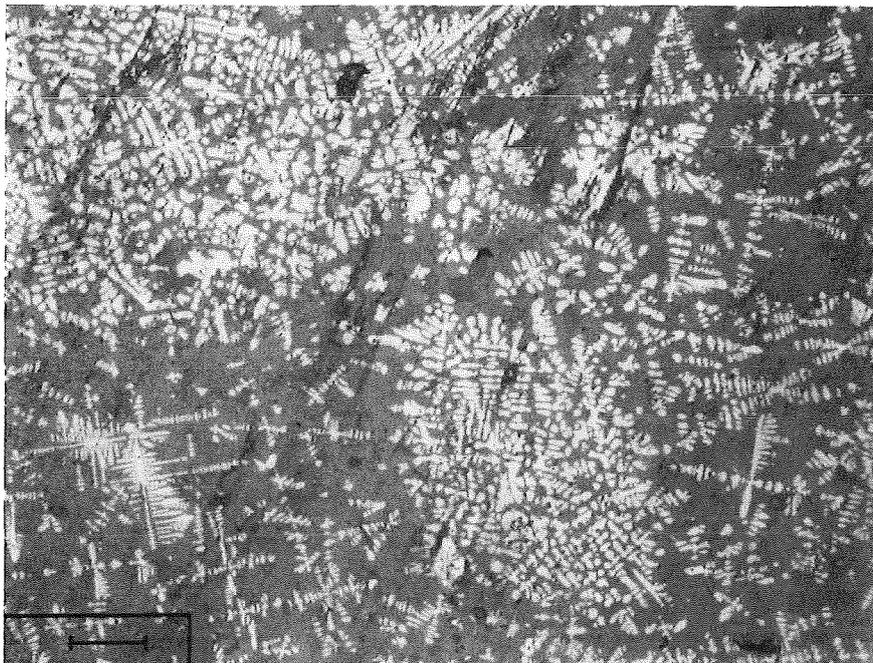


Abb. 3: Magnetitkristalle in z.T. skelettförmiger Ausbildung.
Schlacke B1, All, cm 0 0,5 mm

- Quarz, SiO_2 , der meist in eckigen Körnern und in Gruppen angereichert vorkommt (Abb. 4) und, da er oft zusammen mit Meliliten beobachtet wird und eine solche Mineral-Paragenese bei natürlichen Aufschmelzungsprozessen bisher nicht beobachtet werden konnte, als Durchläufer einzustufen ist,



Abb. 4: Quarzkörner in glasiger Matrix.
Schlacke A; D + , cm = 0,2 mm

Melilite, die meist kurzsäulige und dicktafelige Ausbildungen zeigen (Gehlenit, $\text{Ca}_2\text{AlAlSiO}_7$, Abb. 5), sowie Åkermanit, der seltener auftritt, langsäulige Nadeln bildet, in der Natur nicht bekannt ist, aber in basischen Hochofenschlacken beschrieben wird (Abb. 6).

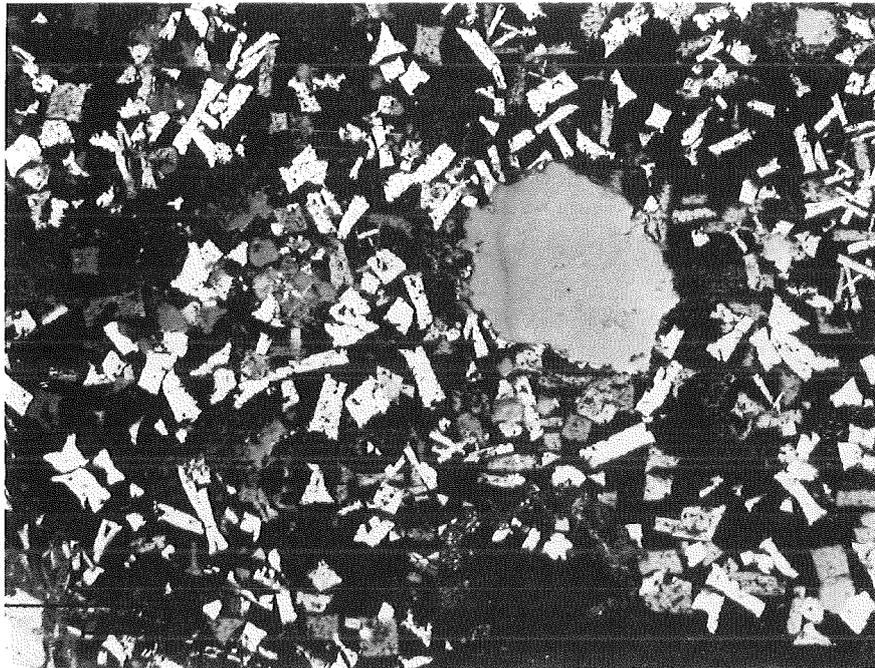


Abb. 5: Gehlenitkristalle in glasiger Matrix.
Schlacke A; D + , cm = 0,2 mm

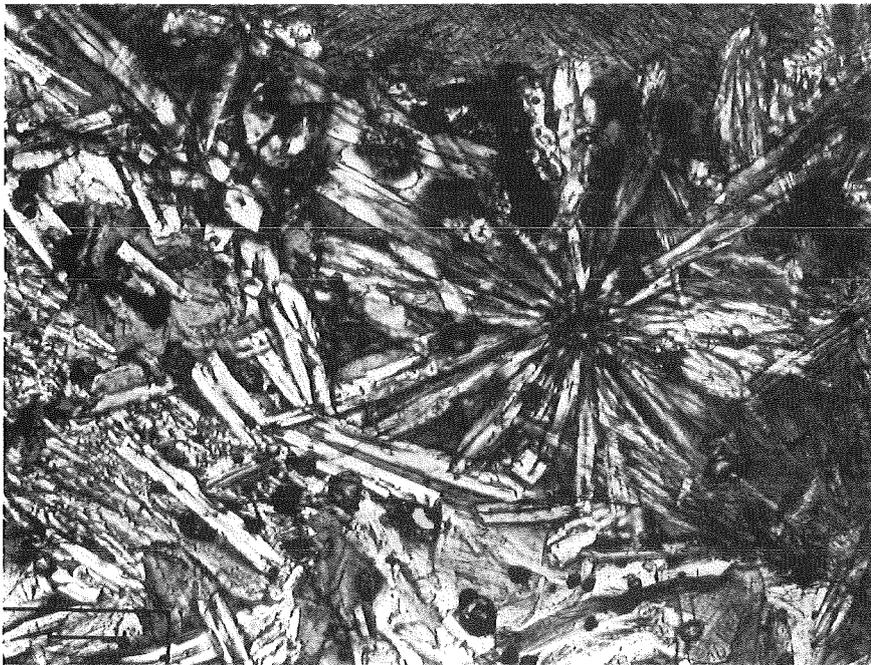


Abb. 6: Åkermanitkristalle in strahliger Ausbildung.
Schlacke A; D + , cm = 0,1 mm

Als Nebenphasen sind Feldspäte und Calcit einzuordnen. Daneben kommen akzessorisch in den Müllverbrennungsschlacken Chromit, Diopsid, Fayalith, Eskolait, Monticellit, Maghemit, Korund, Portlandit, Talc, Klinochlor, Anhydrit, Hedenbergit und Augit vor.

Geochemisch sind die Schlacken, betrachtet man ihre Hauptelementgehalte, den natürlichen Basalten sehr ähnlich, wie aus Tabelle 3 abgelesen werden kann.

Tab. 3: Hauptbestandteile von MV-Schlacken (Gew.%)

SiO ₂	37 - 50%
CaO	16 - 23%
Al ₂ O ₃	8 - 11%
Fe ₂ O ₃	8 - 17%
MgO	2 - 4%
Na ₂ O	2 - 3%
P ₂ O ₅	1 - 1,5%
K ₂ O	1 - 1,5%
TiO ₂	0,3 - 0,8%
MnO ₂	0,1 - 0,4%
C	0,9 - 2,3%

Ein wesentlicher Unterschied zu natürlichen Gesteinen ist der in dieser Tabelle ebenfalls ausgewiesene Gehalt an unverbranntem Kohlenstoff, der als Indikator für die Qualität der Verbrennung angesehen werden kann.

Eine wichtige Nebeninformation liefern die mineralogischen und geochemischen Untersuchungen im Hinblick auf die im Gutbett herrschenden Temperaturen, die bisher in Müllverbrennungsanlagen nicht bekannt sind, von denen aber erwartet wird, daß sie eine bedeutende Rolle bezüglich der Schlackequalität spielen. Aus den Stabilitätsbereichen der in den Schlacken detektierten Mineralphasen lassen sich Rückschlüsse auf die Temperaturen bei deren Bildung schließen. So deutet z.B. neugebildetes Glas auf eine Gutbett-Temperatur von ca. 1000 °C hin, während Magnetit und Calcit bereits in einem Temperaturbereich von 400-600°C gebildet werden. Die in jüngster Zeit in den Schlacken gefundenen Feldspäte erlauben über eine Quantifizierung einiger in ihnen vorkommender Phasen genaueste Temperaturbestimmungen, setzen dazu allerdings aufwendige Mikrosondenana-

lysen voraus. Dieses interessante Gebiet wird zur Zeit intensiv bearbeitet, so daß die Hoffnung besteht, in Kürze zu quantifizierbaren Ergebnissen zu gelangen.

4.3 Elutionsuntersuchungen in Schlacken

Die geochemischen Befunde rücken MV-Schlacken in die Nähe natürlicher Silikate, allerdings weist bereits Tabelle 3 mit dem Auftreten von elementarem Kohlenstoff eine deutliche Abweichung aus. Sehr viel größer sind die Unterschiede zu natürlichen Gesteinen, wenn die Schwermetallkonzentrationen in diesen Materialien betrachtet werden (s. Tab. 4). Für die meisten hier aufgenommenen Metalle sind die Anreicherungen gegenüber der mittleren Erdkruste erheblich und können als ein erstes Warnsignal für eine mögliche Umweltgefährdung angesehen werden. Wichtiger als die Schadstoffkonzentration ist in diesem Zusammenhang aber die Mobilität dieser Schadstoffe, d.h. ihr Vermögen, aus der festen Phase in die Umgebung übertreten zu können. Zur Untersuchung solcher Vorgänge werden Elutionstests verwendet, deren begrenzte Aussagekraft bereits oben diskutiert wurde. Die hier verwendeten einfachen Tests DEV S4 und TVA lassen aber einen Vergleich der Qualität einzelner Stoffe zu, und zu diesem Zwecke sollen sie hier herangezogen werden.

Tab. 4: Konzentrationen von Schwermetallen in MV-Schlacken und in der Erdkruste [32]

	MV-Schlacke µg/g	Erdkruste µg/g
Cr	400 - 1000	100
Ni	100 - 300	80
Cu	600 - 2000	60
Zn	1000 - 3000	70
Cd	0,5 - 20	0,2
Pb	600 - 2000	13

Tabelle 5 zeigt für 4 ökotoxisch relevante Schwermetalle die nach beiden Testvorschriften ermittelten Konzentrationsbereiche, die den jeweiligen Grenzwerten gegenübergestellt sind. Ohne die Sinnhaftigkeit der Grenzwerte diskutieren zu wollen, läßt sich feststellen, daß Schlacken die vorgegebenen Werte leicht unterschreiten können, daß dieses aber nicht in allen Fällen gesichert ist. Die Über-

schreitungen der Grenzen sind allerdings so gering, daß die Hoffnung besteht, sowohl durch Modifizierungen des Verbrennungsprozesses als auch durch nachgeschaltete Behandlungsschritte eine sichere Einhaltung zu gewährleisten.

Tab. 5: Elution von MV-Schlacken nach DEV-S4 und dem Schweizer Test

	DEV-S4		Schweizer Vorschrift	
	Meßwert mg/l	Grenzwert* mg/l	Meßwert mg/l	Grenzwert mg/l
Cu	0,01 - 0,8	0,5	0,2 - 0,8	0,5
Zn	0,1 - 0,7	0,5	3,5 - 14	10
Cd	< 0,0002	0,004	0,01 - 0,09	0,1
Pb	0,1 - 0,5	0,1	0,02 - 0,2	1

*gültig für Hessen [23]

Eine bereits oben angesprochene Modifizierung stellt die konsequente Separierung einzelner Reststoffströme dar, die im Falle der MV-Schlacken eine Abtrennung von Kesselaschen und Rostdurchfällen bedeutet. Zwar machen diese Stoffströme nur wenige Prozent des Schlackestromes aus [2], ihre Entfernung aber verbessert das Elutionsverhalten bei einigen Metallen deutlich, wie aus Abbildung 7 anhand der normierten Ergebnisse des TVA-Tests zu erkennen ist. In den reinen Rostaschen unterschreiten die Schwermetalle den Schweizer Grenzwert deutlich.

Um ein besseres Gefühl für die Umweltverträglichkeit von MV-Schlacke im Falle der Verwendung im Straßenunterbau zu bekommen, wurde der TVA-Test auch auf für diesen Anwendungsfall als natürlich zu bezeichnende Baustoffe wie Basalt, Quarz und Kies angewendet. Die gemittelten Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 7 aufgenommen und zeigen, daß mit Ausnahme des ökotoxisch allerdings nicht bedeutsamen Zink kein wesentlicher Unterschied zwischen MV-Schlacken und natürlichen Baustoffen bezüglich des Auslaugverhalten der Schwermetalle besteht.

Deutliche Auswirkungen der Verbrennungstechnologie und auch der Alterung durch Ablagerung auf die Auslaugqualität von MV-Schlacken konnten bisher nicht aufgedeckt werden. Die Zwischenergebnisse des erwähnten Forschungspro-

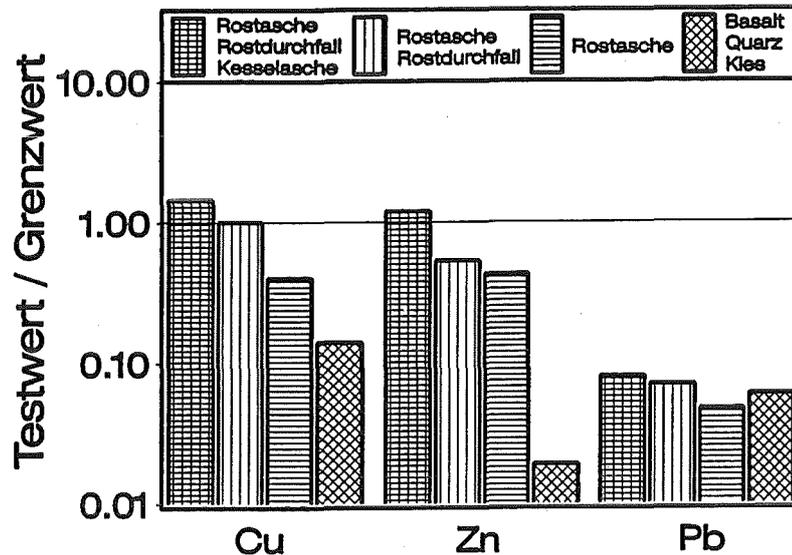


Abb 7: Wirkung der Abtrennung von Kesselaschen und Rostdurchfall auf die Ergebnisse des TVA-Tests an MV-Schlacken und Vergleich mit natürlichen Baustoffen

gramms weisen eher verschiedene Müllzusammensetzungen und verschiedene Verbrennungsbedingungen als mögliche Einflußparameter auf die Schlackequalität aus. Die bisherigen Ergebnisse zeigen aber auch, daß es schon mit heutiger Technologie möglich ist, MV-Schlacken zu erzeugen, die einen Vergleich ihrer Auswirkungen auf die Umwelt mit denen natürlicher Baustoffe nicht zu scheuen brauchen. Vor allem geben sie keinen Hinweis darauf, daß zur Erzielung einer befriedigenden Schlackequalität der gesamte Schlackestrom aufgeschmolzen werden müßte, wie dieses vorgeschlagen wurde [25].

An der Sicherung der notwendigen Schlackequalität durch Primärmaßnahmen und ihre Beeinflussung durch eventuell nachgeschaltete Behandlungsschritte wird derzeit weiter gearbeitet.

5 Kesselaschen

Die in den Abhitzekesteln anfallenden Stäube sind aufgrund neuer Rechtsvorschriften [1] von den Rostaschen zu trennen. Die Auswirkung einer solchen Maßnahme auf die Schlacken wurde oben diskutiert. Kesselaschen enthalten deutlich höhere Anteile mobiler Schwermetalle und auch höhere Gehalte an organischen Verbindungen wie PCDD/PCDF. Ihre chemische Zusammensetzung rückt sie in die Nähe der Filterstäube, mit denen sie daher auch in Zukunft zusammen abgelagert

oder aber behandelt werden sollen. Auf eine eingehende Diskussion dieses Stoffstromes kann daher hier verzichtet werden.

6 Filterstäube

6.1 Allgemeines

Die in den Staubabscheidern von Müllverbrennungsanlagen abgeschiedenen Stäube zeichnen sich durch hohe Gehalte an Schwermetallen aus, wie aus der Tabelle 6 zu entnehmen ist. Etliche dieser Schwermetalle werden als Chloride im Brennraum der MVA in die Gasphase freigesetzt und kondensieren auf dem Ab-

Tab. 6: Mittlere Konzentration in Filterstäuben

Anorganische Spezies	Bereich $\mu\text{g/g}$	Organische Spezies	Bereich ng/g
F	50 - 300	CB	100 - 5000
Al	60000 - 120000	CP	50 - 10000
S	7000 - 30000	PCB	10 - 1000
Cl	15000 - 60000	PAK	100 - 5000
Cr	150 - 300	Σ PCDD	50 - 600
Ni	50 - 300	Σ PCDF	50 - 400
Cu	500 - 2000	PCDD/F(TE)	2 - 10
Zn	7000 - 25000		
As	20 - 100		
Cd	100 - 600		
Sb	300 - 1500		
Pb	3000 - 10000		

kühlungswege an den Flugstäuben. Die Tatsache, daß die meisten Schwermetallchloride in Wasser leicht löslich sind, trägt stark zum Toxizitätspotential der Filterstäube bei. Neben diesen mobilen Schwermetallen finden sich zum Teil beachtenswerte Mengen organischer Schadstoffe, darunter auch polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und -furane. Um derart problematische Materialien sicher von der Umwelt fernzuhalten, ist eine Verbringung in eine Untertagedeponie angezeigt.

Insgesamt fallen in der Bundesrepublik Deutschland jährlich weit mehr als 200.000 Mg Filterstäube an. Da die Untertageablagerung sich durch hohe Einlagerungskosten auszeichnet und dieser Entsorgungsweg nicht für alle Anlagen verfügbar ist, sind in den letzten Jahren zahlreiche Versuche unternommen worden, durch entsprechende Behandlungsmethoden die Qualität der Filterstäube zumindest soweit zu verbessern, daß sie auf einfachen Monodeponien abgelagert werden können. Die Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die bisher realisierten Behandlungsmethoden.

Tab. 7: Behandlungsmethoden für Filterstäube

Stabilisierung/Verfestigung	
Zugabe von	Neutralisationsschlamm hydraulischem Binder porenfüllendem Binder
Thermische Behandlung	
Zerstörung von PCDD/PCDF Schmelzverfahren	
Extraktion + Thermische Behandlung	
3R-Prozeß	

Verfahren zur Stabilisierung oder Verfestigung verändern das toxische Inventar der Filterstäube nicht, sondern versuchen, durch Zusatz von Fremdstoffen, meistens hydraulischen Bindern, deren Mobilität zu reduzieren. Eine Reihe solcher Prozesse mit verschiedenen Rezepturen ist zum Teil in Großversuchen erprobt worden [27 - 31]. Diese Verfahren dürften in Zukunft nur begrenzte Bedeutung haben, da es nicht gelingt, die für die Auswirkungen auf die Umwelt bisher unterschätzten löslichen Salze zu binden. Eine großtechnische Anwendung der Verfestigung erfolgt zur Zeit nur in der Schweiz, wo die Filterstäube allerdings zuvor mit Wasser zur Entfernung der Neutralsalze gewaschen werden.

Bei den thermischen Prozessen ist zu unterscheiden zwischen Niedertemperaturbehandlungen und Sinter- bzw. Schmelzprozessen. Ein Prozess im Temperaturbereich zwischen 350 und 400 °C ist von Hagenmaier entwickelt worden, um PCDD/PCDF zu zerstören. Erreichbare Zersetzungsgrade liegen über 97% [32]. Ei-

ne großtechnische Anlage ist kürzlich an der Stuttgarter MVA in Betrieb gegangen.

Neuerdings werden als Behandlungsverfahren auch Schmelz- oder Verglasungsprozesse bei Temperaturen über 1300 °C diskutiert. Mehrere Prozesse sind im Labor- oder halbtechnischen Maßstab erprobt worden. Sie unterscheiden sich durch die angewendete Technologie und damit durch die Schmelztemperatur [26, 33 - 36]. Alle diese Schmelzverfahren kommen im allgemeinen ohne den Zusatz von Additiven aus, da die absoluten Anteile und das Verhältnis von Silizium zu Aluminium in Filterstäuben in etwa denen in Gläsern entsprechen. Die Produkte weisen eine ausgezeichnete Laugungsqualität auf. Aufgrund der hohen Behandlungstemperatur muß allerdings darauf geachtet werden, daß flüchtige Schwermetallverbindungen nicht in die Umwelt entweichen. Bei geschickter Prozeßführung ist eine Metallrückgewinnung möglich.

6.2 3R-Prozeß

Ein anderer Ansatz zur Inertisierung von Filterstäuben wurde im Kernforschungszentrum Karlsruhe ab 1983 mit der Entwicklung des 3R-Prozesses verfolgt [3]. Das Verfahren nutzt das Rauchgaswaschwasser des ersten sauren Gaswäschers, eine verdünnte Salzsäure, um mobile Schwermetalle aus den Filterstäuben herauszulösen. Zuvor muß aus technischen Gründen allerdings das im Rauchgaswaschwasser eingebundene Quecksilber entfernt werden, was mit einem Anionenaustauscher mit hoher Effizienz erreichbar ist. Die Reststoffe werden kompaktiert und in den Brennraum der MVA zurückgeführt. Hier werden anhaftende organische Verbindungen wie PCDD/PCDF zerstört. Das Material wird in den Rostabwurf eingebunden. Ein Fließschema des Prozesses zeigt Abbildung 8. Der Extraktionsschritt des Verfahrens wurde in den Jahren 1987 und 1988 zusammen mit dem Lizenzpartner Deutsche Babcock Anlagen AG in der halbtechnischen Versuchsanlage DORA an der MVA Oberhausen getestet [37]. Es zeigte sich, daß vor allem das hochmobile Cadmium zu etwa 90% aus den Filterstäuben herausgelöst wurde, während Zink als etwas weniger mobiles Element zu ca. 70% in die wäßrige Phase überging. In der Größenordnung 20 - 40% lagen die Extraktionsausbeuten für Kupfer, Blei und einige andere Schwermetalle.

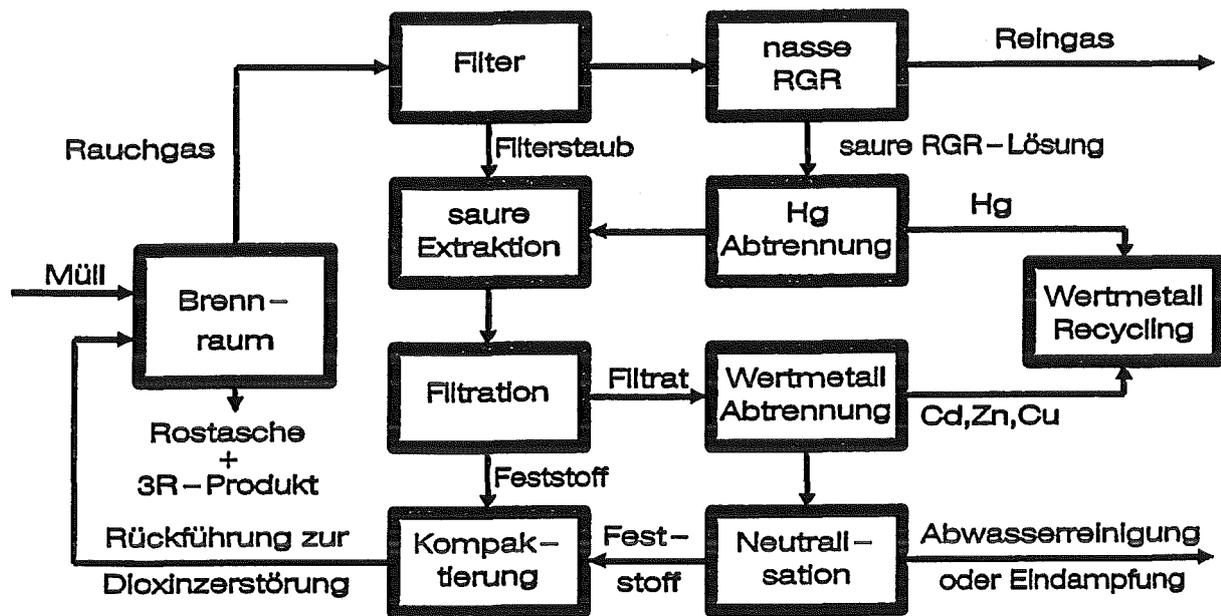


Abb. 8: Fließschema des 3R-Prozesses

Die Rückführung der kompaktierten Filterkuchen in den Brennraum der MVA wurde 1988 in großtechnischem Maßstab ebenfalls an der MVA Oberhausen getestet [9]. Es konnte nachgewiesen werden, daß die PCDD/PCDF in den 3R-Produkten bis auf verschwindende Reste, bei denen es sich im allgemeinen um okta- bzw. heptachlorierte Kongenere handelte, entfernt wurden. Da auch im Rohgas der Verbrennungsanlage keine Erhöhung der PCDD- oder PCDF-Fracht nachgewiesen werden konnte, sind diese Verbindungen also im Brennraum thermisch vollständig zerstört worden.

Damit erweist sich der Prozeß als die gewünschte Schadstoffsénke für mobile toxische Schwermetalle, vor allem für Cadmium und Quecksilber, sowie für Organika. Die im Brennraum behandelten 3R-Produkte zeichnen sich durch eine hohe Auslaugstabilität für Schwermetalle aus. In Abbildung 9 ist für 4 Metalle die Verbesserung des Auslaugverhaltens nach dem TVA-Test durch den 3R-Prozeß dargestellt. Die erhaltenen 3R-Produkte haben eine bessere Qualität als diese von MV-Schlacken gewöhnlich erreicht wird. Die Ergebnisse des TVA-Tests liegen etwa in der gleichen Größenordnung, die bei aufgeschmolzenen Produkten gefunden wird [38].

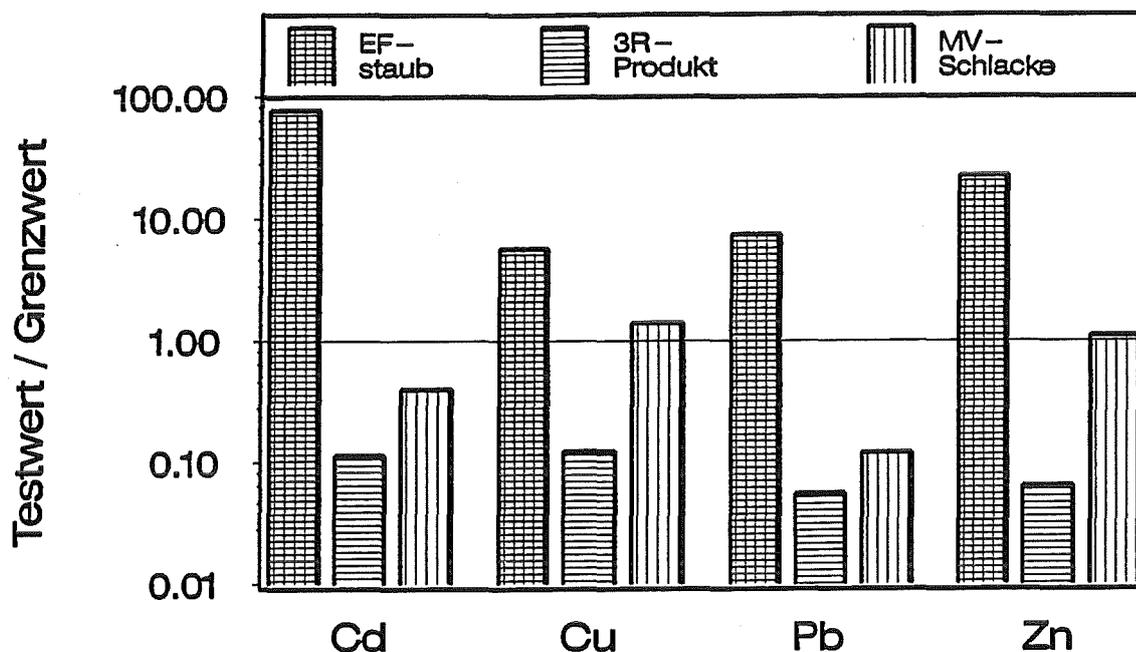


Abb. 9: Ergebnisse des TVA-Tests an Materialien des 3R-Prozesses und MV-Schlacke

7 Reststoffe aus der Rauchgasreinigung

Die Rückstände aus trockenen, halbtrockenen oder auch nassen Rauchgasreinigungsprozessen mit Wassereindampfung zeichnen sich durch hohe Konzentrationen wasserlöslicher Salze, besonders an Chloriden und Sulfaten aus. In letzter Zeit setzt sich mehr und mehr die Erkenntnis durch, daß vor allem den löslichen Salzen in den Reststoffen der Müllverbrennung verstärkt Aufmerksamkeit zu widmen ist, da von ihnen eine stärkere Wirkung auf die Umwelt zu erwarten ist als von den in den meisten Reststoffströmen fest eingebundenen Schwermetallen ausgehen kann. Die Produkte der Rauchgasreinigung sind als Sonderabfall einzustufen und müssen in Untertage-Deponien entsorgt werden. In den letzten Jahren sind einige Anstrengungen unternommen worden, Teile dieser Salze einer Nutzung zuzuführen.

Im Mittelpunkt des Interesses steht dabei die sog. Schließung des Chlorkreislaufes, also die Nutzung des Chlorinhalts der Rauchgasreinigungsrückstände. Erste Pilotprojekte beschäftigen sich mit der Rückführung von NaCl in die Chlor-Alkali-Elektrolyse [7] und mit der Rückgewinnung von HCl durch Destillationsprozesse, zum Teil kombiniert mit der Rückgewinnung von Sulfaten [39, 40]. Alle Prozesse werden durch die Anwesenheit von Schwermetallen im Rauchgaswaschwasser

stark beeinträchtigt und setzen daher eine exzellente Entstaubung vor Eintritt in die chemische Rauchgasreinigung voraus.

Zur umfassenden Nutzung möglichst vieler Produkte aus den Reststoffen der Rauchgasreinigung ist kürzlich die Kombination des 3R-Prozesses mit einer elektrochemischen Chlor-Rückgewinnung und der Produktion von Gips vorgeschlagen worden [41]. Der Prozeß zeichnet sich durch eine konsequente Trennung und Behandlung aller einzelnen Reststoffströme aus. Aus den Reststoffen einer Tonne verbrannten Abfalls lassen sich ca. 4 kg Chlor, 5 kg Gips, 0,5 kg Zink und geringere Mengen anderer Metalle zurückgewinnen. Der 3R-Prozeß liefert ca. 20 kg 3R-Produkte, die mit der MV-Schlacke vereinigt einer Verwertung zugeführt werden können. Es verbleibt ein Rest von 6 kg löslicher Salze, die praktisch keinen wirtschaftlichen Wert haben und untertage abgelagert werden müssen.

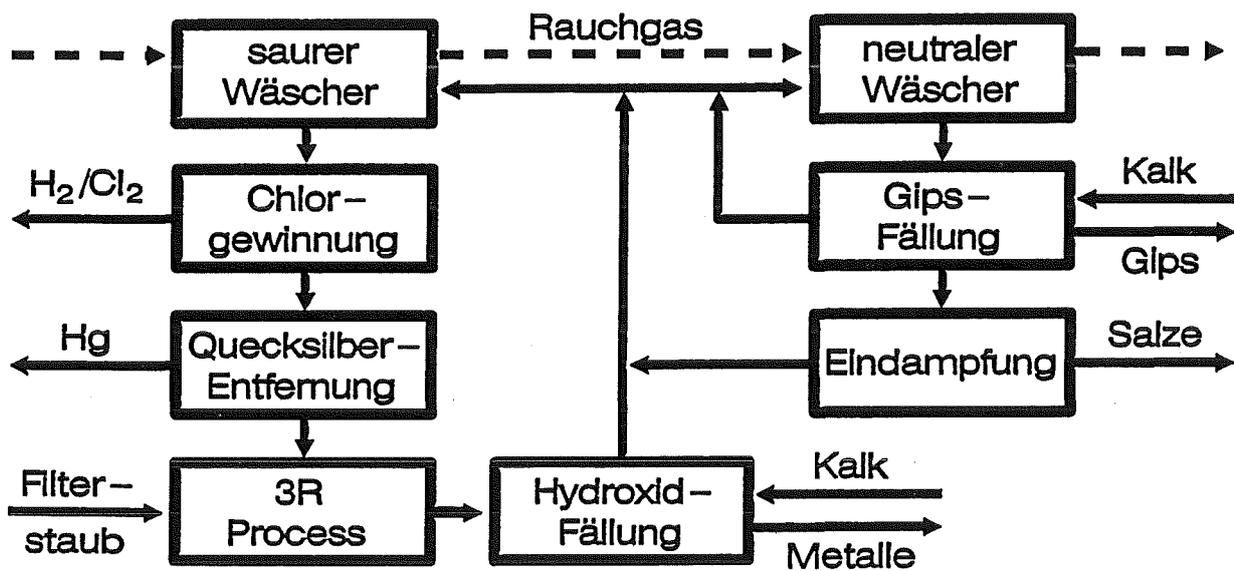


Abb. 10: Kombiniertes 3R-Chlorrückgewinnungsprozeß

Durch die Basizität der Filterstäube und durch die elektrochemische Abscheidung von Wasserstoff werden an zwei Stellen im kombinierten Prozeß Wasserstoffionen verbraucht, was zu einer Einsparung an Neutralisationsmittel führt. Die Eindampfung aller in den Rauchgasreinigungsstufen anfallenden Restlösungen führt zu Kondensaten, die vorteilhaft zur Einsparung von Wasser wieder in den Prozeß zurückgeführt werden können. Ein Fließschema des kombinierten 3R-Chlorrückgewinnungs-Prozesses zeigt Abbildung 10. Wie zu erkennen ist, zeich-

net sich dieser Prozeß durch getrennte Ausgänge für alle Reststoffströme aus. Damit erfährt jeder Reststoffstrom seine optimale Behandlung, das Recycling einzelner nutzbarer Inhaltsstoffe wird erleichtert. Eine halbtechnische Erprobung des Prozesses ist in Vorbereitung.

8 Bewertung und Ausblick

Bewertet man die Möglichkeiten, die moderne Konzepte der Müllverbrennung bezüglich der erreichbaren Qualität der unterschiedlichen Reststoffströme eröffnen, so ergibt sich das folgende Bild:

- MV-Schlacken haben ein hohes Potential zur Wiederverwertung, das durch eine Abtrennung von Kesselaschen und Rostdurchfällen erhöht werden kann. Wenn es gelingt, durch einfache Maßnahmen die Einhaltung vorgegebener hoher Schlackequitäten abzusichern, so wird die Verwertung dieses Stoffstromes in Zukunft erleichtert werden.
- Ein Vergleich mit den Auswirkungen natürlicher Baustoffe auf die Umwelt, eine Vereinheitlichung der Anforderungen an MV-Schlacken bezüglich ihrer Verwendung in bestimmten Bereichen sowie eine rationale und einfache Testvorschrift zur Beurteilung der jeweils erforderlichen Qualitäten würde den Einsatz von MV-Schlacken deutlich vereinfachen. Gerade auf diesem Gebiet ist noch Forschungsbedarf vorhanden.
- Die konsequente Anwendung neuer Verfahren zur Inertisierung von Stäuben und zur zumindest teilweisen Verwertung von Rauchgasreinigungsrückständen wird in Zukunft dazu führen, daß der Anfall an problematischen Reststoffen, die auf besonders sicheren Deponien abzulagern sind, deutlich zurückgeht.

Ebenso wie auf der Seite der Rauchgasreinigung heute verschiedene technische Konzepte nebeneinander existieren, ist auch im Bereich der Reststoffe keine universell einsetzbare optimale Lösung in Sicht. Jede Müllverbrennungsanlage wird flexibel auf die Bedürfnisse des Marktes reagieren müssen. Ist in bestimmten Regionen keine Verwertung von MV-Schlacken möglich, weil andere Produkte den Markt sättigen, so wird auch an die Qualität der zu erzeugenden MV-Schlacken nur der Maßstab anzulegen sein, der für eine Ablagerung auf einer Deponie eingehalten werden muß.

Eröffnen sich aber für die MV-Schlacken oder auch für andere Produkte der Müllverbrennung Verwertungswege, so wird eine Kombination aus ökologischen und ökonomischen Bewertungsfaktoren die geeigneten Behandlungsstrategien bestimmen. Damit wird auch in Zukunft eine größere Anzahl miteinander konkurrierender Verfahren notwendig sein, um die sich aus den unterschiedlichen Szenarien ergebenden verschiedenen Anforderungen abzudecken. Dabei kommt der Ökonomie der einzelnen Verfahren eine wesentlich Bedeutung zu. Den letztendlichen Ausschlag für die Verfahrenswahl werden aber wohl ökologische Bewertungsmaßstäbe liefern müssen, denn die Verhinderung einer Altlast ist derzeit in letzter Schärfe ökonomisch kaum bewertbar.

9 Literatur

- [1] 17. BImSchV, Bundesgesetzblatt, Teil 1, (1990) 2505
- [2] Schneider, J., (1987), Bestimmung der elementaren Müllzusammensetzung durch Analytik der Müllverbrennungsrückstände, in: Messen und Analysieren in Abfallbehandlungsanlagen (Thomé-Kozmiensky, K.-J., ed.), Berlin:EF-Verlag, 283-290
- [3] Vogg, H., (1984), Verhalten von (Schwer-)Metallen bei der Verbrennung kommunaler Abfälle, Chemie-Ingenieur-Technik, 60, 247-255
- [4] Göttlicher, R., Anton, P., (1990), Reststoffe aus der Müllverbrennung, AbfallwirtschaftsJournal, 2, 53 - 58
- [5] Mühlenweg, U., Brasser, Th., (1990), Reststoffe bei der Hausmüllverbrennung, Müll und Abfall, 22, 376-391
- [6] Barniske, L., Johnke, B., (1990), Die Abfallverbrennung im Spannungsfeld einer modernen Abfallentsorgung, in: Müllverbrennung und Umwelt 4 (Thomé-Kozmiensky, K.-J., ed.), Berlin:EF-Verlag, 15 - 35
- [7] Demmich, J., Schulte, J., Reimann, D.O., (1990), Art, Menge und Beschaffenheit von Rückständen der Rauchgasreinigung von Haus- und Sonderabfallverbrennungsanlagen, in: Müllverbrennung und Umwelt 4 (Thomé-Kozmiensky, K.-J., ed.), Berlin:EF-Verlag, 323 - 337
- [8] Reimann, D.O., (1990), Reststoffe aus thermischen Abfallverbrennungsanlagen, Beihefte zu Müll und Abfall, 29, 12-16.

- [9] Vehlow, J., Braun, H., Horch, K., Merz, A., Schneider, J., Stieglitz, L., Vogg, H., (1990), Semi-technical Demonstration of the 3R Process, *Waste Management & Research*, 8, 461 - 472
- [10] Vogg, H., Hunsinger, H., Merz, A., Stieglitz, L., Vehlow, J., (1991), Head-end-Techniken zur Dioxinminderung, *VDI-Berichte Nr. 895*, 193 - 210
- [11] Faulstich, M., Freudenberg, A., Kley, G., Köcher, P., (1990), Thermodynamische und mineralogische Überlegungen zur Inertisierung fester Rückstände aus der Abfallverbrennung, in: *Müllverbrennung und Umwelt 4* (Thomé-Kozmiensky, K.-J., ed.), Berlin: EF-Verlag, 339 - 359
- [12] Vogg, H., (1988), Von der Schadstoffquelle zur Schadstoffsenke - neue Konzepte der Müllverbrennung, *Chemie-Ingenieur-Technik*, 60, 247 - 255
- [13] Taggart, A., (1948), *Handbook of mineral dressing, ores and industrial minerals*, New York: J. Wiley,
- [14] van der Sloot, H.A, Chandler, A.J., Eighmy, T.T., Hartlan, J., Hjelm, O., Kosson, D., Sawell, S.E., Vehlow, J., (1991), Status of Activities of the International Expert Working Group on Municipal Solid Waste Incinerator Residues - November 1990, in: *Proceedings of the Third Int. Conf. on Municipal Solid Waste Combustion Ash Utilization*, (Chesner, W.H., Eighmy, T.T., ed.) November 13-14, 1990 Arlington, Virginia, 85 - 95
- [15] DIN 38 414 (1984), Teil 4: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4), Berlin: Beuth-Vertrieb
- [16] Entwurf zur Vernehmlassung einer Technischen Verordnung über Abfälle, Bundesamt für Umweltschutz, Bern, August 1988
- [17] Déchets: Essai de Lixiviation X 31-210, 1988 (AFNOR), Paris
- [18] TCLP. Federal Register, Vol No 261, March 29, 1990 (final version)
- [19] van der Sloot, H.A., (1991) Systematic Leaching Behaviour of Trace Elements from Construction Materials and Waste Materials, in: *Waste Materials in Construction*, (J.J.J.R. Goumans, H.A. van der Sloot and Th.G. Aalbers, ed.), Elsevier Science Publishers B.V., 19 - 36
- [20] Compendium of waste leaching tests. Environment Canada Report EPS3/HA/7 (1990)
- [21] van der Sloot, H.A., (1990), Leaching Behaviour of Waste and Stabilized Waste Materials, Characterization for Environmental Assessment Purposes, *Waste Management & Research* 8, 215 - 228
- [22] LAGA-Merkblatt (1983), Verwertung von festen Verbrennungsrückständen aus Hausmüllverbrennungsanlagen, Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA)

- [23] Merkblatt über die Verwendung von industriellen Nebenprodukten im Straßenbau, Teil: Müllverbrennungsgasche (MV-Asche), Ausgabe 1986, Köln: Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen
- [24] Merkblatt über die Verwertung von Schlacken aus Hausmüllverbrennungsanlagen, Mai 1988 (Hessisches Ministerium für Umwelt und Reaktorsicherheit, ed.), Staatsanzeiger für das Land Hessen, Nr. 28, 1514 - 1518
- [25] Stegemann, J.A., Schneider, J. (1991), Composition and Leachability of Municipal Waste Incinerator Bottom Ash as a Function of Particle Size Distribution, in: Waste Materials in Construction (Goumans, J.J.J., van der Slott, H.A., Albers, Th.G., ed.), Amsterdam: Elsevier, 135 - 143
- [26] Schug, H., Horch, K. (1989) Inductive Melting of Residues from Waste Incineration, in Recycling International (Thomé-Kozmiensky, K.J., ed.), Berlin: EF-Verlag, vol. 2, 1584-1590
- [27] Reimann, O.D. (1990), Filterstaub-/Sorptionschlamm-Mischverfahren - Bamberger Modell -, Beihefte zu Müll und Abfall, 29, 65 - 68
- [28] Wewer, H., Marer, P.-G., (1990), Zementadditiv-Verfahren nach NUKEM, Beihefte zu Müll und Abfall, 29, 74 - 78
- [29] Fichtel, K., (1990), Schlacke/Reststoff/Additiv-Verfahren des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz, Beihefte zu Müll und Abfall, 29, 79 - 82
- [30] Roeder, A., (1990), Die sicker- und abwasserfreie Deponierung verfestigter Rückstände auf zwei Monodeponien, Beihefte zu Müll und Abfall, 29, 83 - 87
- [31] Fischer, J., Hass, H. (1989), Disposal of Fine Dust Wastes from Incineration Plants by Consolidation on Landfill Sites, in: Recycling International (Thomé-Kozmiensky, K.J., ed.), Berlin EF-Verlag, vol. 2, 1531-1549
- [32] Hasenkopf, O., Nonnenmacher, A., Auchter, E., Hagenmaier, H., Kraft, M. (1987), Wirksamkeit von Primär- und Sekundärmaßnahmen zur Dioxin-Minderung in Müllverbrennungsanlagen, VGB-Kraftwerkstechnik 67, 1069
- [33] Hirth, M., Wieckert, Ch., Jochum, J., Jodeit, H. (1989), A Thermal Process for the Detoxification of Filter Ash from Waste Incinerators, in: Recycling International (Thomé-Kozmiensky, K.J., ed.), Berlin EF-Verlag, vol. 2, 1561-1566
- [34] Mayer-Schwinning, G., Merlet, H., Pieper, H., Zschocher, H. (1989), Vitrification Process for the Immobilization of Residues Produced on Cleaning the Waste Gases from Refuse Incineration Plants, in: Recycling International (Thomé-Kozmiensky, K.J., ed.), Berlin EF-Verlag, vol. 2, 1591-1602
- [35] Pook, K., (1990) KHD HW-Schmelzzyklonverfahren (CORMIN), Beihefte zu Müll und Abfall, 29, 93 - 95

- [36] Klein, H., Tschechlok, K., (1989), Thermal Processing of Flue and Filter Dusts from Waste Incineration Plants by Three-Phase Current Plasma-Technique, in: Recycling International (Thomé-Kozmiensky, K.J., ed.), Berlin: EF-Verlag, vol. 2, 1567-1575
- [37] Vehlow, J., Vogg, H., (1987), Metals extraction from fly ash, in : Proceedings of the International Workshop on Municipal Waste Incineration, Montreal (NITEP, ed.), 381 - 392
- [38] Vehlow, J., (1990), Qualitätsuntersuchungen an 3R-Produkten, BWK - Brennstoff-Wärme-Kraft, Special Müllverbrennung und Entsorgung 10, R50 - R60
- [39] Juritsch, V., Rinn, G., (1990), Hydrogen Chloride Absorption and the Production of Hydraulic Acid from Flue Gas of Incinerators, in: Recycling International (Thomé-Kozmiensky, K.J., ed.), Berlin EF-Verlag, vol. 2, 1230-1233
- [40] Kürzinger, K., Stephan, R., (1989), Hydrochloric Acid and Gypsum (Sulphuric Acid) as Utilizable end Products Obtained from the KRC Process for Cleaning Flue Gases from Incinerators, in: Recycling International (Thomé-Kozmiensky, K.J., ed.), Berlin EF-Verlag, vol. 2, 1224-1233
- [41] Volkman, Y., Vehlow, J , Vogg, H., (1991), Improvement of Flue Gas Cleaning concepts in MSWI and Utilization of By-Products, in: Waste Materials in Construction (Goumans, J.J.J., van der Slott, H.A., Albers, Th.G., ed.), Amsterdam: Elsevier, 145 - 152