



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5689

**Experimentelle Unter-
suchungen zum Verhalten
von Polychlorierten
Dibenzo-p-Dioxinen und
-Furanen in Elektrofiltern
und Gewebefiltern**

L. Birnbaum, H. Hunsinger

Institut für Technische Chemie
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

Februar 1996

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5689

**Experimentelle Untersuchungen zum Verhalten
von Polychlorierten Dibenzo-p-Dioxinen und -Furanen
in Elektrofiltern und Gewebefiltern**

L. Birnbaum^{*}, H. Hunsinger

Institut für Technische Chemie

Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

^{*}Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Universität Karlsruhe (TH)

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1996

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

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

ISSN 0947-8620

Kurzfassung

Experimentelle Untersuchungen zum Verhalten von Polychlorierten Dibenzo-p-Dioxinen und -Furanen in Elektrofiltern und Gewebefiltern

Im Rahmen der Arbeit wurde das Verhalten von Chloraromaten in einem Gewebefilter und einem parallel geschalteten Elektrofilter unter identischen Bedingungen vergleichend untersucht. Bei allen Experimenten konnte sowohl beim Einsatz von Gewebe- als auch Elektrofiltern eine temperaturabhängige Bildung von Chloraromaten festgestellt werden. Diese Bildung wurde an der halbtechnischen Versuchsanlage TAMARA und an einer großtechnischen Verbrennungsanlage MVA in gleichem Maße beobachtet. Generell war die Bildung beim Einsatz von Gewebefiltern im Vergleich zum Elektrofilter deutlich erhöht. Die Differenzen könnten ihre Ursachen in den unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Gasphase und abgeschiedenem Filterstaub haben.

Aus den vorliegenden Ergebnissen kann keinerlei Präferenz für einen bestimmten Abscheider-typ abgeleitet werden. Bei Temperaturen um 180°C können beide Abscheider eingesetzt werden, ohne daß eine nennenswerte Bildung von Chloraromaten stattfindet. Die Beurteilung des Einsatzes eines Gewebe- oder Elektrofilters kann nur im Kontext der jeweils realisierten Rauchgasreinigungskonzeption erfolgen.

Abstract

Experimental Investigations of the Behaviour of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and -Furans in Electrostatic Precipitators and Fabric Filters

The behaviour of chlorinated aromatic compounds in a fabric filter as well as in a parallel electrostatic precipitator was examined under identical conditions in this work. All experiments resulted in a strong temperature dependend formation in both types of dust filters. This was verified in experimental campaigns at the semi-technical experimental waste incinerator TAMARA and at a large scale municipal solid waste incinerator. The formation was well favoured in fabric filters compared to electrostatic precipitators. The reason of the difference might be the different interactions between the gas phase and the precipitated filter dust.

These results do not generally favour a certain type of dedusting device. In the temperature range around 180°C electrostatic precipitators as well as fabric filters can be used without causing a significant change in the concentration of chlorinated aromatic compounds. A judgement on the use of a certain dedusting aggregate is only possible with consideration of the complete air pollution control strategy of the respective municipal solid waste incinerator.

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....	3
2 VORGEHENSWEISE.....	5
2.1 BESCHREIBUNG DER VERSUCHSANLAGE TAMARA.....	5
2.2 BESCHREIBUNG DER MVA	6
2.3 BESCHREIBUNG DES VERSUCHSAUFBAUS	6
2.4 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG UND ANALYTIK.....	9
3 EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE	10
3.1 ANORGANISCHE INHALTSSTOFFE (METALLE, CHLORID).....	10
3.2 ORGANISCHE INHALTSSTOFFE.....	12
3.2.1 TAMARA Kampagne T44.....	12
3.2.2 TAMARA Kampagne T25.....	15
3.2.3 Kampagne X95 an der MVA	17
4 DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....	18
5 LITERATURVERZEICHNIS.....	20

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Die Ausweisung neuer Standorte für thermische Abfallbehandlungsanlagen ist aufgrund der mangelnden Akzeptanz innerhalb der Bevölkerung ausgesprochen schwierig. Eine besondere Rolle spielt dabei neben anderen Punkten die Diskussion um die Emissionen von chlorierten organischen Verbindungen, insbesondere von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF). Dieser Akzeptanzkrise versucht man mit sehr strengen Grenzwerten entgegenzusteuern [17. *BImSchV*, Schetter 1992], die auf der Basis des Minimierungsgebotes des Bundes-Immissionschutzgesetzes [*BImSchG*] zudem immer weiter unterschritten werden müssen.

Angesichts dieser Tatsachen erwies es sich als problematisch, daß ausgerechnet für das mit Abstand am häufigsten eingesetzte Entstaubungsaggregat in der Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen, das Elektrofilter [Christmann 1994], der Verdacht entstand, daß es bezüglich PCDD und PCDF eine entscheidende Quelle darstellt [Vogg 1986, Hanai 1986, Hanai 1988, Vogg 1989, Vogg 1990, Mariani 1990]. Dadurch entstand sowohl bei den Betreibern bestehender Anlagen, als auch bei den Anlagenbauern neuer Anlagen eine erhebliche Unsicherheit. Der Einsatz von Gewebefiltern hat unter anderem auch deshalb in den letzten Jahren stetig zugenommen.

Als Alternativen zu elektrischen Abscheidern können Massenkraftabscheider (Zyklone) oder Gewebefilter eingesetzt werden. Erstere erreichen jedoch keine zufriedenstellenden Entstaubungsleistungen und sind daher nur als Vorabscheider einsetzbar. Gewebefilter zeichnen sich dagegen durch hervorragende Abscheideleistungen aus. Allerdings sind Elektrofilter für eine Staubabscheidung direkt am Ausgang des Abhitzekeessels in mehrfacher Hinsicht vorteilhaft. Sie reagieren völlig unempfindlich auf Änderungen in der Rauchgastemperatur, wie sie bei wechselnder Dampflast oder zunehmender Kesselreisezeit auftreten können. Eine Temperatureinstellung durch einen vorgeschalteten Quench ist nicht unbedingt erforderlich. Vor allem aber sind der Energieverbrauch und die Betriebskosten aufgrund des niedrigeren Druckverlustes und der einfachen mechanischen Abreinigung deutlich geringer als bei Gewebefiltern.

Tabelle 1 zeigt welche Entstaubungsaggregate am Kesselaustritt, vor dem Eintritt in die Rauchgasreinigung, in deutschen Abfallverbrennungsanlagen zum Einsatz kommen (Stand 1992). Angesichts der intensiven Umrüstungsmaßnahmen in den letzten Jahren dürften sich diese Zahlen verschoben haben. Vor allem gewinnen Gewebefilter zunehmend an Bedeutung.

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

Tabelle 1 : Anzahl der Rauchgasreinigungslinien in der Bundesrepublik Deutschland mit unterschiedlicher Staubabscheidung im Anschluß an den Abhitzeessel vor dem Eintritt in die Rauchgasreinigung (Stand 1992).

Neuere Untersuchungen von Hunsinger et al. zeigten, daß ab einer Schwellentemperatur von ca. 200°C auch an Gewebefiltern mit einer erheblichen Neubildung von PCDD und Chlorphenolen sowie in geringerem Maße von PCDF und Chlorbenzolen zu rechnen ist. [Hunsinger 1994]. Dadurch wurde der Verdacht bestärkt, daß das Verhalten von chlorierten aromatischen Verbindungen in Elektrofiltern im Vergleich zu Gewebefiltern identisch und unter Umständen sogar günstiger zu werten ist.

Vergleichende Untersuchungen unter möglichst identischen Bedingungen für beide Abscheider fehlten bisher. Meist wurden Laborgewebefilter im Bypass zu einem großtechnischen Elektrofilter gefahren und die Ergebnisse miteinander verglichen [z.B. Hiraoka 1991]. Hierbei treten Probleme bei der repräsentativen Teilstromentnahme auf, die z.B. zu deutlich unterschiedlichen Eingangskonzentrationen in den Abscheidern führen. Bei einigen Untersuchungen wurden sogar die Abscheider bei verschiedenen Temperaturen betrieben. Problematisch ist auch der Vergleich der Emissionen aus unterschiedlichen Abfallverbrennungsanlagen mit verschiedenen Staubabscheidern [White 1991]. Andere wichtige Einflußfaktoren wie unterschiedlicher Ausbrand, verschiedene Staubeigenschaften und -Mengen, Rauchgaszusammensetzung etc. können im allgemeinen nicht berücksichtigt werden. Sichere Aussagen lassen sich auf diese Weise nicht gewinnen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, das Verhalten von polchlorierten Dibenzo-p-Dioxinen (PCDD) und -Furanen (PCDF) sowie von polychlorierten Benzolen (PCBz) und Phenolen (PCP) in einem Elektrofilter und einem Gewebefilter unter möglichst exakt gleichen Bedingungen miteinander zu vergleichen. Dabei sollte die Temperatur über den Temperaturbereich von 180-240°C variiert werden.

2 VORGEHENSWEISE

2.1 Beschreibung der Versuchsanlage TAMARA

Die ersten zwei Versuchskampagnen wurden an der halbtechnischen Versuchsanlage TAMARA (Testanlage zur Müllverbrennung, Abgasreinigung, Rückstandsverwertung, Abwasserbehandlung) im Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt. TAMARA besteht aus allen wesentlichen Komponenten einer Großanlage. Sie besitzt jedoch einen deutlich größeren Betriebsbereich, kann flexibel den Erfordernissen des jeweiligen Versuchsbetriebes angepaßt und im Gegensatz zu einer Großanlage konstant unter definierten Bedingungen gefahren werden. Die Anlage ist ausgelegt auf einen Mülldurchsatz von 200 kg/h und eine thermische Leistung von 0,5 MW. Es wird ein Gemisch aus einem homogenisierten, zerkleinerten Hausmüll und einem Brennstoff aus Müll zur definierten HeizwertEinstellung verwendet. Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung der Versuchsanlage.

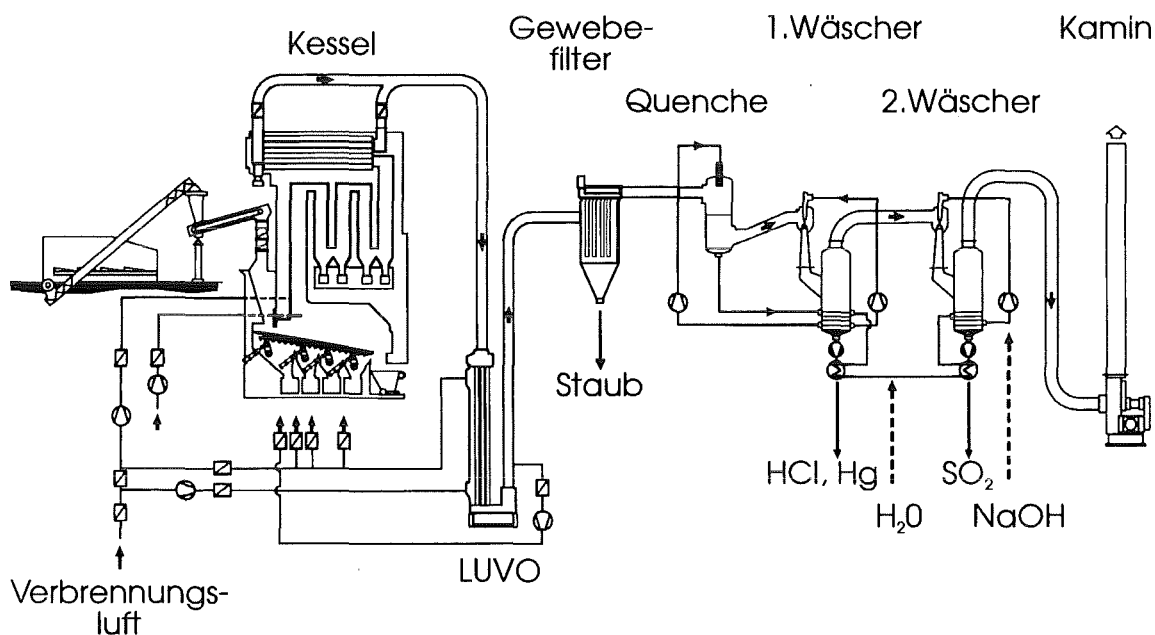


Abbildung 1 : Schematische Darstellung der Versuchsanlage TAMARA.

Für die Versuche wurde vor dem Eintritt in das Gewebefilter ein Teilstrom von wenigen Normkubikmetern pro Stunde für die Versuchsanlage (siehe unten) entnommen. Bei der Versuchsdurchführung und Interpretation der Ergebnisse sind einige Besonderheiten von

TAMARA im Vergleich zu großtechnischen Anlagen zu beachten. Aufgrund des relativ homogenen, vorzerkleinerten Mülls und der definierten Feuerungsbedingungen erreicht man in TAMARA einen hervorragenden Ausbrand sowohl in der Schlacke ($C < 1\%$) als auch im Filterstaub ($C < 0,1\%$). Die Filterstaubkonzentrationen liegen mit ca. 500 mg/Nm^3 relativ niedrig. Infolge dessen liegen über 95% der PCDD und PCDF in der Gasphase vor. Der Anteil an partikelgebundenen organischen Verbindungen ist daher gegenüber dem in der Gasphase vernachlässigbar. Bei Versuchen an Großanlagen ist dies nicht der Fall.

2.2 Beschreibung der großtechnischen MVA

Zur Absicherung der Ergebnisse aus TAMARA wurde eine Versuchskampagne an einer großtechnischen MVA durchgeführt. Die Anlage verbrennt jährlich ca. 230.000 Mg Abfall in insgesamt 3 Feuerungslinien. Für die Versuche wurde direkt hinter dem Austritt aus dem Kessel einer Feuerungslinie ein Teilstrom aus dem Rauchgaskanal abgesaugt.

Diese Linie besitzt einen zweibahnigen Vorschubrost mit je 5 Luftzonen. Die Primärluftverteilung auf die einzelnen Rostfelder und die Vorschubgeschwindigkeit der Roststäbe läßt sich entsprechend der Müllqualität einstellen. Die Müllaufgabe erfolgt über einen stufenlos regelbaren Wanderrost, die Schlacke wird über einen Naßentschlacker mit einem Förderkettenentschlacker ausgetragen. Der Rostdurchfall wird nicht zurückgeführt sondern der Schlacke zugeschlagen.

Der Feuerraum ist als Gegenstromfeuerung ausgeführt. In dem anschließenden dreizügigen Vertikalkessel mit Naturumlauf und einer Leistung von 50 t/h wird Dampf erzeugt, der teilweise als Prozeßdampf abgegeben und teilweise in Kraft-Wärme-Kopplung verstromt wird.

Das Rauchgas wird direkt nach dem Austritt aus dem Kessel in einem zweifeldrigen Platten- elektrofilter entstaubt und in einer abwasserfrei arbeitenden, nassen Rauchgasreinigung gereinigt.

2.3 Beschreibung des Versuchsaufbaus

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Apparatur besteht aus zwei parallelen Probenahmestrecken. Als Staubabscheideaggregat waren in einer Strecke ein Elektrofilter und

in der anderen Strecke ein Planfilter mit 300 mm Durchmesser eingebaut. Die Absaugung erfolgte zeitgleich für beide Einzelprobenungen. Die Sondenspitzen wurden so fixiert, daß sie sich berührten und damit de facto identische Absaugpositionen vorlagen (Durchmesser der Sonden 16x1 mm; Abstand der Mittelpunkte der Absaugquerschnitte 17 mm). Im direkten Anschluß an die Absaugsonden waren Absperrkugelhähne angebracht. Die Bestimmung des Probenahmevolumenstromes in jeder Strecke erfolgte mittels einer kalibrierten Venturidüse. Die Regelung des Durchsatzes erfolgte manuell mit Hilfe der nach den beiden Filtern angebrachten Regelventile. Während der Versuche wurde der Durchsatz laufend überwacht und gegebenenfalls nachgeregelt. Da nur der Vergleich der beiden Probenahmestrecken interessierte, wurde auf eine streng isokinetische Probenahme verzichtet und mit konstantem Volumenstrom über das gemeinsame Saugzuggebläse abgesaugt.

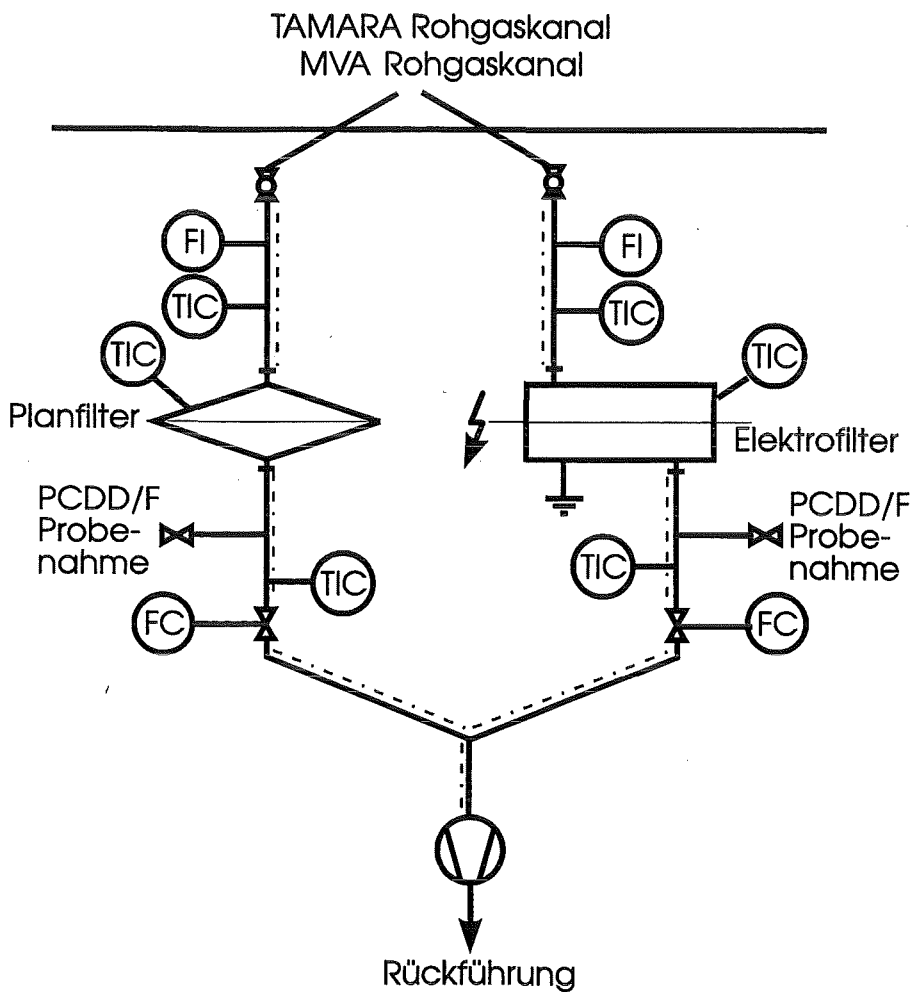


Abbildung 2 : Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus.

Sämtliche Verbindungen wurden mit flexiblen PTFE-Heizschläuchen ausgeführt. Es wurde darauf geachtet, daß die Schlauchlängen in beiden Versuchstrecken gleich waren und keinerlei Toträume vorhanden waren, die zu unerwünschten Staubablagerungen führen könnten. Die Heizschläuche zwischen Sonden und Staubabscheidern wurden auf dieselbe Temperatur aufgeheizt wie die Staubabscheider selbst. Um Taupunktsunterschreitungen zu vermeiden, wurden alle anderen Heizschläuche bei einer konstanten Temperatur von 180°C betrieben. Die PCDD und PCDF Bestimmung erfolgte mittels im Bypass betriebener, beheizbarer Adsorberkartuschen. Eine ausführliche Darstellung der Details der Probenahme findet sich in [Kreisz 1994]. Als Adsorbens wurde in der ersten Versuchsreihe Herdofenkoks bei T=120°C, in den folgenden Versuchsreihen wurde XAD-16 Harz bei T=110°C verwendet.

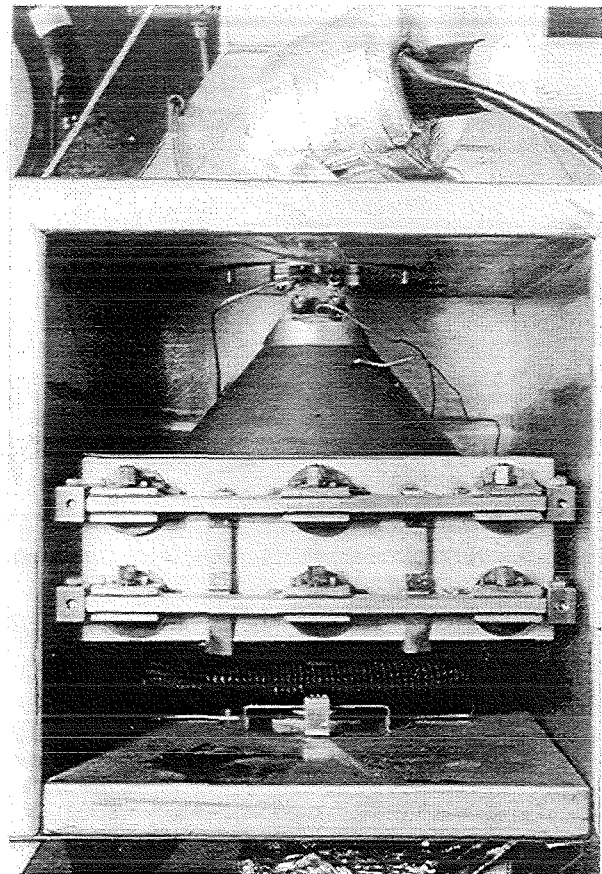
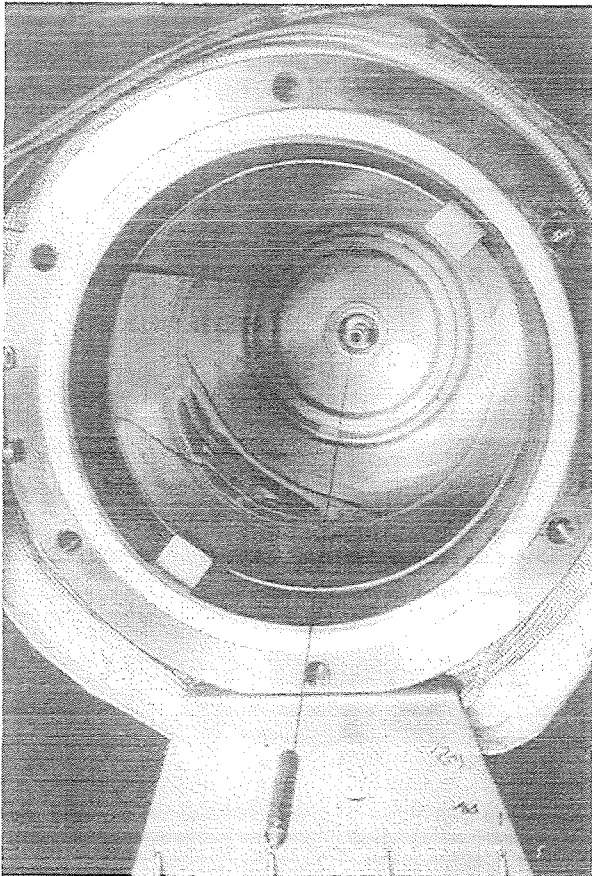


Abbildung 3 : Innenansicht des Elektrofilters; Abbildung 4 : Innenansicht der Filterkammer zu erkennen sind die herausziehbare Niederschlags- sowie die Sprühelektrode.

Das Elektrofilter ist als Rohrelektrofilter mit einem Innendurchmesser von 200 mm und einer Niederschlags- sowie Sprühelektrode von 500 mm Länge ausgeführt. Das Filter ist so konstruiert, daß die

Niederschlagselektrode - ein eingeschobenes Blech - mit dem abgeschiedenen Staub auch in heißem Zustand innerhalb weniger Minuten aus dem Abscheideraum entfernt werden kann. Unkontrollierbare Bruteffekte während der Abkühlperiode werden so vermieden. Durch eine Begleitheizung ist das Rohrelektrofilter bis auf Temperaturen über 250°C beheizbar. Limitierend für die höchste erreichbare Temperatur sind nicht die verfügbare Heizleistung, sondern die thermische Beständigkeit der Teflondichtungen. Abbildung 3 zeigt eine Innenansicht des Rohrelektrofilters.

Als Gewebefilter wurde ein Planfilter mit 300 mm Durchmesser verwendet. Als Filtermedium wurden technische Membranfilter (GORE-TEX) eingesetzt. Abbildung 4 zeigt eine Innenansicht der beheizbaren Filterkammer.

2.4 Versuchsdurchführung und Analytik

In den beiden Probenahmestrecken wurde als einziger Parameter die Temperatur in den Heizschläuchen zwischen Sonde und Staubabscheidern sowie in den Abscheidern selbst variiert. Die Dauer aller Experimente lag bei sonst konstanten Bedingungen bei 3 Stunden. Insgesamt wurden während zweier verschiedener TAMARA-Versuchskampagnen insgesamt sieben Vergleichsexperimente durchgeführt. Zusätzlich wurden die Ergebnisse dieser Messungen durch eine dritte Versuchskampagne mit drei Vergleichsexperimenten im Bypass zum Rohgaskanal der großtechnischen MVA überprüft.

Bei den Versuchen an TAMARA konnte auf eine Bestimmung der partikelgebundenen PCDD und PCDF verzichtet werden, da diese Verbindungen (PCBz und PCP umso mehr), wie bereits ausgeführt, unter den bei TAMARA üblichen Bedingungen zu über 95% in der Gasphase vorliegen. Dies gilt jedoch nicht für die Bedingungen an der Großanlage, so daß bei diesen Vergleichsversuchen zusätzlicher analytischer Aufwand für die Bestimmung der partikelgebundenen Anteile anfiel.

In Tabelle 2 sind die verschiedenen Versuche, die jeweils eingestellten Temperaturen in den beiden Abscheidern sowie das verwendete Adsorbens aufgeführt. Das Elektrofilter konnte in der Kampagne T44 (Versuche 01-04) lediglich knapp unterhalb der Überschlagsgrenze betrieben werden, erst in der Kampagne T25 (Versuche 05-07) bestand die Möglichkeit, das Elektrofilter direkt an der Überschlagsgrenze zu fahren.

Anlage	TAMARA						MVA			
Kampagne	T44	T44	T44	T44	T25	T25	T25	X95	X95	X95
Versuch	01	02	03	04	05	06	07	05	06	07
Temp.[°C]	180	200	220	240	180	210	240	180	210	240
Überschlag	nein	nein	nein	nein	ja	ja	ja	ja	ja	ja

Tabelle 2 : Beschreibung der Vergleichsversuche zwischen Elektrofilter und Gewebefilter.

Die Absaugung erfolgte mit einem konstanten Volumenstrom über die gesamte Versuchsdauer. Die im Bypass nach Entstauber betriebenen Adsorberkartuschen wurden dabei mit einem Volumenstrom von 1 Nm³/h beaufschlagt. Die Proben aus den zehn Versuchen (jeweils zweimal Adsorber und zweimal Filterstaub) wurden der Analyse zugeführt. Die Filterstäube wurden mittels TRFA und HPIC auf anorganische Inhaltsstoffe, insbesondere Kupfer, andere Schwermetalle und Chlorid analysiert. Darüber hinaus erfolgte eine Messung des Kohlenstoffgehaltes der Filterstäube. Bei den Versuchen an der MVA mußten auch die Chloraromaten bestimmt werden. Die Adsorber (HOK bzw. XAD) wurden bei allen Versuchen auf PCDD, PCDF, PCBz, PCP untersucht.

3 EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

3.1 Anorganische Inhaltsstoffe (Metalle, Chlorid)

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

In Tabelle 3 sind die Konzentrationen an Chlorid und ausgewählten Metallen im Elektrofilterstaub (grau unterlegt) und im parallel gezogenen Gewebefilterstaub für die Versuche der Kampagne T25 an der Versuchsanlage TAMARA aufgeführt. Man erkennt eine ausgezeichnete Übereinstimmung in den Konzentrationen an Chlorid aber auch bei den Metallen. Mit wenigen Ausnahmen liegen die relativen Unterschiede bei zwei zusammengehörigen Versuchen unterhalb 10%. Angesichts der vielfältigen Fehlerquellen bei Probenvorbereitung und Analytik sind solche relativen Fehler als extrem gering anzusehen. Für die Versuche der Kampagne T44 ergibt sich ein identisches Bild.

	TAMARA - Kampagne T25					
	E05	F05	E06	F06	E07	F07
Chlorid	259	267	261	274	286	283
Blei	57233	61463	37763	40739	50337	45356
Cadmium	2034	1921	1050	1179	2450	2324
Eisen	3060	2740	3601	2857	3684	3011
Kalium	214600	205100	225300	194300	211200	192900
Kupfer	2155	2012	2359	2013	2990	2705
Zink	47490	45447	45186	37916	42372	38743

Tabelle 3 : Konzentrationen an Chlorid [Promille] und verschiedenen Metallen [ppm] im Elektrofilterstaub (grau unterlegt) und im parallel gezogenen Gewebefilterstaub für die Versuche der TAMARA-Kampagne T25.

	Kampagne X95 an der MVA					
	E05	F05	E06	F06	E07	F07
Chlorid	198	216	243	237	126	116
Blei	14510	16863	17081	18899	11261	10452
Cadmium	987	1098	1313	1334	912	865
Eisen	13293	12408	12319	13048	16468	16820
Kalium	108300	122600	122500	131000	78300	70200
Kupfer	1649	1716	1931	2168	1487	1407
Zink	57782	65243	65731	74309	50450	48845

Tabelle 4 : Konzentrationen an Chlorid [Promille] und verschiedenen Metallen [ppm] im Elektrofilterstaub (grau unterlegt) und im parallel gezogenen Gewebefilterstaub für die Versuche der Kampagne X95 an der großtechnischen MVA.

In Tabelle 4 sind die gleichen Werte für die Versuche an der großtechnischen Abfallverbrennungsanlage aufgetragen. Es wird deutlich, daß es auch in diesen Versuchen ebenso wie an TAMARA gelang, in beiden Probenahmestrecken vergleichbare Partikelkollektive abzusaugen. Die Konzentrationen z.B. an Chlorid sind im Rahmen der Meßgenauigkeit praktisch identisch. Allerdings zeigt sich im Vergleich zu den Versuchen an TAMARA die größere Schwankungsbreite der großtechnischen Anlage. So wurden im Versuch X95-07 deutlich geringere Mengen an Feinstäuben gesammelt. Dementsprechend sind die Gehalte an den flüch-

tigen Elementen, die sich in den Feinstäuben anreichern, erkennbar abgesenkt. Für den direkten Vergleich sind aber die relativen Unterschiede entscheidend und nicht die absoluten Niveaus.

3.2 Organische Inhaltsstoffe

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

3.2.1 TAMARA Kampagne T44

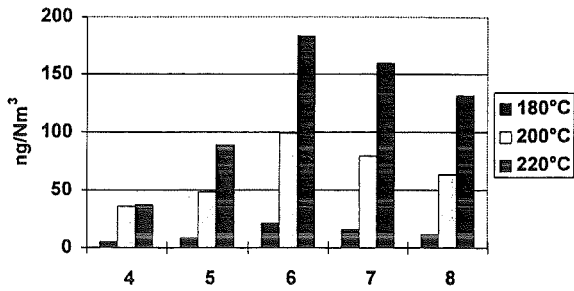
In Abbildung 5 ist zunächst das Ergebnis der Analysen auf organische Inhaltsstoffe für die Versuche 01 bis 03 der TAMARA-Kampagne T44 dargestellt. Jeweils nebeneinander finden sich die im Gewebefilter (links) bzw. Elektrofilter (rechts) gemessenen Konzentrationen an PCDD, PCDF, PCP und PCBz für die einzelnen Chlorierungsstufen. Um eine direkte Vergleichbarkeit der graphischen Darstellungen zu gewährleisten, wurden für Elektrofilter und Gewebefilter die gleichen Skalierungen der Ordinatenachse gewählt. Aufgrund einer Betriebsstörung an TAMARA mußte der Versuch 04 mit einer Abscheidetemperatur von 240°C vorzeitig abgebrochen werden. Die Analysenwerte für das Elektrofilter fehlen, so daß für diese Temperatur kein Vergleich möglich ist.

Der bereits beobachtete Anstieg der Konzentrationen an chloraromatischen Verbindungen bei der Staubabscheidung in Gewebefiltern mit der Temperatur [Hunsinger 1994] wird auch bei den vorliegenden Messungen deutlich. So steigen beispielsweise die Konzentrationen an filtergängigen PCDD im Gewebefilter von 63 ng/Nm³ bei 180°C auf 326 ng/Nm³ bei 200°C, 601 ng/Nm³ bei 220°C und schließlich 1674 ng/Nm³ bei 240°C. Die gleiche Tendenz ist weniger ausgeprägt auch für PCDF zu beobachten. Ein starker Anstieg ist auch für PCP aber vor allem für PCBz zu beobachten. Bei letzteren steigen die Summenkonzentrationen von 1172 ng/Nm³ bei 180°C auf 35645 ng/Nm³ bei 240°C an. Bemerkenswert ist an diesen Messungen vor allem der recht deutliche Anstieg bereits bei einem Übergang von 180°C auf 200°C Abscheidetemperatur. Die Kongenerenverteilungen sowohl für Gewebefilter als auch für Elektrofilter entsprechen den aus der Literatur bekannten Mustern. So steigen die Konzentrationen für PCDD bis zu den Hexa-CDD an, um dann in etwa konstant zu bleiben.

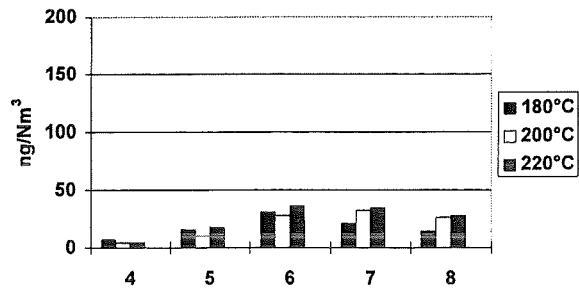
Gewebefilter

Elektrofilter

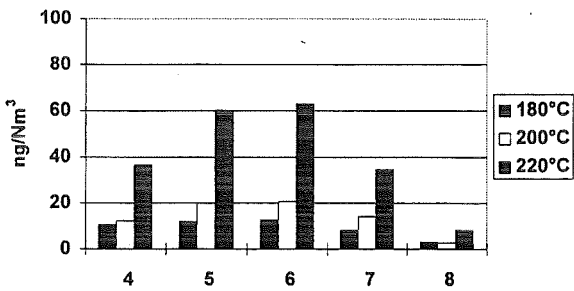
PCDD im Gewebefilter



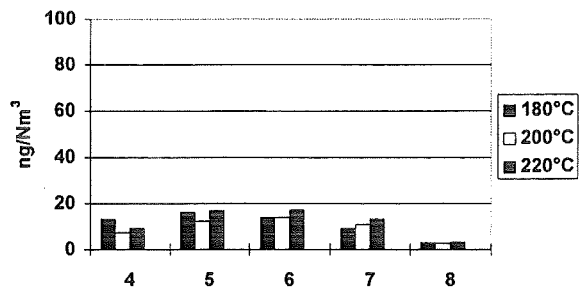
PCDD im Elektrofilter



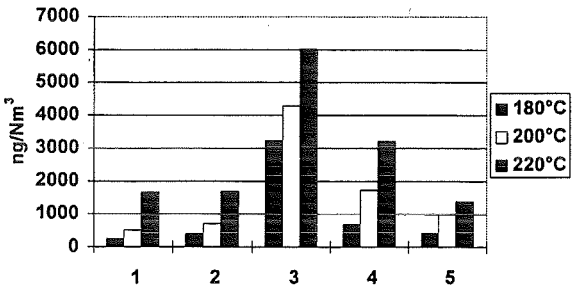
PCDF im Gewebefilter



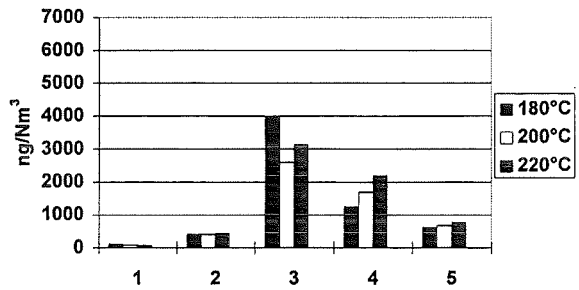
PCDF im Elektrofilter



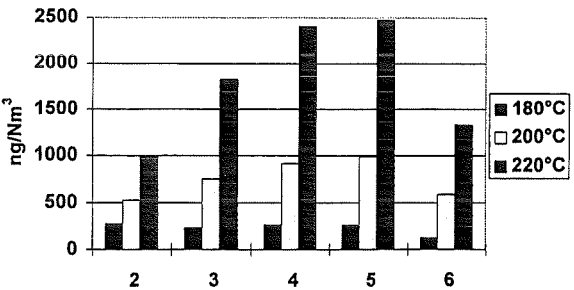
PCP im Gewebefilter



PCP im Elektrofilter



PCBz im Gewebefilter



PCBz im Elektrofilter

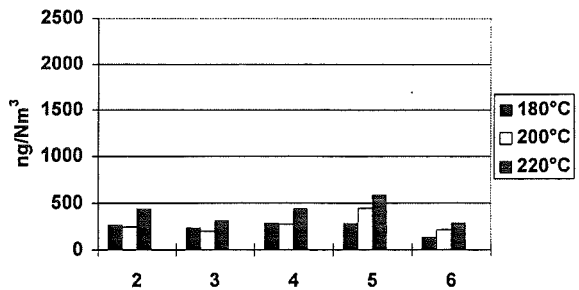


Abbildung 5 : Filtergängige Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsstufen an PCDD, PCDF, PCP, PCBz im Elektrofilter und Gewebefilter bei den Versuchen 01-03 in der Kampagne T44.

Dagegen ist die Verteilung der PCDF zu niedrigeren Chlorierungsgraden mit einem Maximum bei den Penta- und Hexa-CDF verschoben. PCP und PCBz zeigen in etwa symmetrische Verteilungen mit einem Maximum bei mittlerer Chlorierung.

Die recht deutlichen Unterschiede in Bezug auf die Chloraromaten zwischen dem Gewebefilter und dem Elektrofilter verdeutlicht Tabelle 5. Sie zeigt die Summenkonzentrationen an PCDD, PCDF, PCBz und PCP [ng/Nm³] im Elektrofilterausgang (grau unterlegt) und im Gewebefilterausgang für die Versuche der TAMARA-Kampagne T44. Bei 180°C unterscheiden sich die Konzentrationen im Rahmen der zu erwartenden Fehlergrenzen praktisch nicht. Für PCDF wurden Summenwerte von 47 ng/Nm³ bzw. 56 ng/Nm³, für PCP von 5006 ng/Nm³ bzw. 6485 ng/Nm³ und für PCBz von 1172 ng/Nm³ bzw. 1216 ng/Nm³ gefunden. Die relativen Abweichungen bezogen auf den jeweils niedrigeren Wert liegen damit für PCDF bei 19%, für PCP bei 29% und für PCBz bei unter 4%. Lediglich für PCDD (63 ng/Nm³ bzw. 89 ng/Nm³) findet sich ein relativer Fehler von 40%.

Während die Konzentrationen filtergängiger Chloraromate im Gewebefilter aber bereits beim Übergang auf 200°C und noch ausgeprägter bei Temperaturerhöhung auf 220°C stark ansteigen beginnen, steigen die gemessenen Konzentrationen am Ausgang des Elektrofilters bis 220°C nur sehr schwach an. Der Unterschied zwischen Gewebefilter und Elektrofilter wächst daher mit steigender Abscheidetemperatur. Beispielsweise beträgt das Verhältnis PCDD Gewebefilter zu PCDD Elektrofilter für 200°C etwa 3 und für 220°C etwa 5.

Versuch		T44-01	T44-02	T44-03
Temperatur [°C]		180	200	220
PCDD [ng/Nm ³]	Elektrofilter	89	101	121
	Gewebefilter	63	326	601
PCDF [ng/Nm ³]	Elektrofilter	56	47	60
	Gewebefilter	47	70	203
PCP [ng/Nm ³]	Elektrofilter	6385	5459	6636
	Gewebefilter	5006	8225	13994
PCBz [ng/Nm ³]	Elektrofilter	1216	1397	2075
	Gewebefilter	1172	3772	9038

Tabelle 5 : Summenkonzentrationen an PCDD, PCDF, PCBz und PCP [ng/Nm³] im Elektrofilterausgang (grau unterlegt) und am Gewebefilterausgang für die Versuche der TAMARA-Kampagne T44.

Insgesamt konnte also bei Temperaturen unterhalb einer Schwellentemperatur von 200°C kein signifikanter Unterschied zwischen dem Verhalten von Chloraromaten in Elektrofiltern und Gewebefiltern gefunden werden. Bei Staubabscheidetemperaturen von 200°C und 220°C liegen die Konzentrationen aller untersuchten Verbindungen am Elektrofilterausgang deutlich unter denen am Gewebefilterausgang.

3.2.2 TAMARA Kampagne T25

Zur Bestätigung der Ergebnisse, besonders aber auch zum Vergleich bei Temperaturen um 240°C, wurde die zweite Versuchsreihe in der TAMARA-Kampagne T25 durchgeführt. Das Ergebnis der Analysen auf organische Inhaltsstoffe für die Versuche 05 bis 07 dieser Kampagne zeigt Abbildung 6. Wieder sind die im Gewebefilter (links) bzw. Elektrofilter (rechts) gemessenen Konzentrationen an PCDD, PCDF und PCP aufgetragen. Auf die Darstellung von PCBz wurde verzichtet, da bei deren Bestimmung analytische Probleme auftraten. Um eine direkte Vergleichbarkeit der graphischen Darstellungen zu gewährleisten, wurden für Elektrofilter und Gewebefilter die gleichen Skalierungen der Ordinatenachse gewählt.

Auch in dieser Versuchsreihe ist der deutliche Anstieg von Chloraromaten mit steigender Temperatur im Abscheider besonders für das Gewebefilter zu erkennen. Auffallend ist vor allem der extreme Anstieg beim Übergang von 210°C auf 240°C. Die Kongenerenmuster sind ähnlich zu denen der oben beschriebenen Versuchsreihe T44.

Auch bei diesen Versuchen sind die Konzentrationen an PCDD, PCDF und PCP am Elektrofilteraustritt deutlich niedriger als am Gewebefilteraustritt. Die Verhältnisse der Konzentrationen im Gewebefilter zu denen im Elektrofilter liegen sogar noch höher als in der Versuchsreihe T44. Bei 240°C unterscheiden sich die beiden Abscheider um Faktoren von etwa 25 für PCDD, 14 für PCDF und 4 für PCP. Insgesamt schneidet also auch in dieser Versuchsreihe das Elektrofilter deutlich besser ab als das Gewebefilter.

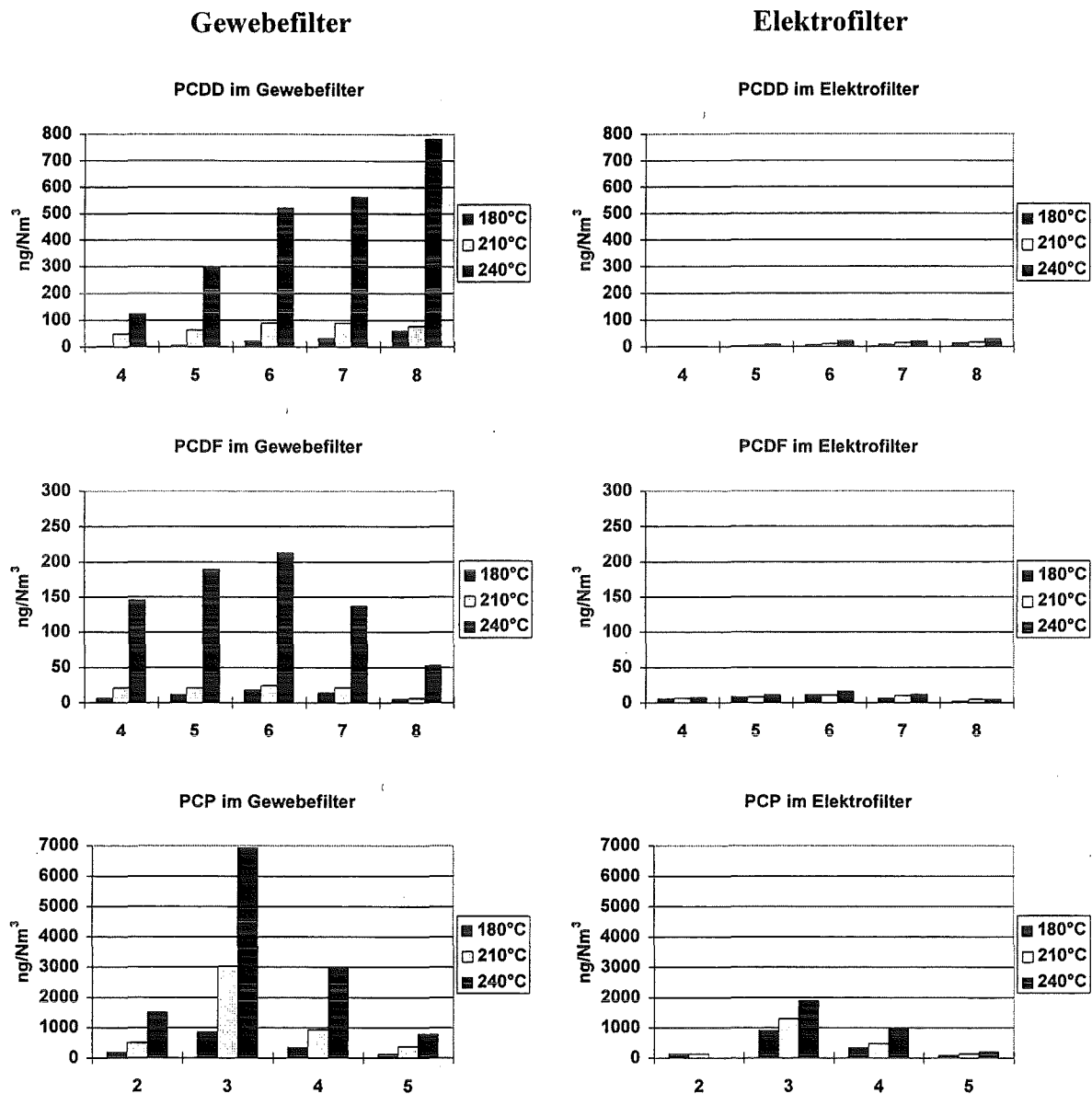


Abbildung 6 : Filtergängige Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsstufen an PCDD, PCDF, PCP im Elektrofilter und Gewebefilter bei der Versuchen 05-07 in der Kampagne T25.

Ein gewisser Unterschied zwischen den beiden durchgeführten Versuchsreihen an TAMARA ergibt sich bei einer genaueren Betrachtung der Versuche bei 180°C. Während in der ersten Versuchsreihe T44 die Konzentrationen bei dieser Abscheidetemperatur im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich waren, ergeben sich bei Versuch T25-05 Unterschiede. Für PCDD wurde am Elektrofilter ein Summenwert von 35 ng/Nm³, am Gewebefilter von 123 ng/Nm³ gemessen. Für PCDF lagen die Werte bei 35 ng/Nm³ bzw. 56 ng/Nm³. Diese Unterschiede liegen

höher, als es aufgrund der Meßgenauigkeit zu erwarten wäre. Die Analysen der anorganischen Inhaltsstoffe (vergleiche Kapitel 3.1) geben ebenfalls keinen Hinweis auf die Ursachen der Unterschiede. Da nach dem momentanen Stand des Wissens eine Bildung im Gewebefilter bei 180°C ausgeschlossen werden kann, läßt sich dieser Unterschied nur durch eine zerstörende Wirkung des elektrischen Sprühstromes im Elektrofilter deuten. Angesichts der Vielzahl von Schwierigkeiten bei der Beprobung und Analyse und der Ergebnisse in Kampagne T44 sollten diese Unterschiede allerdings nur sehr zurückhaltend bewertet werden. Bedeutend sind vor allem die Unterschiede bei Temperaturen oberhalb 200°C.

3.2.3 Kampagne X95 an der MVA

Die Versuche der Kampagne X95 an der MVA dienten zur Überprüfung, inwieweit sich die Ergebnisse aus den Versuchen an der halbtechnischen Versuchsanlage TAMARA auch auf Großanlagen übertragen lassen.

Abbildung 7 zeigt die Summenkonzentrationen an PCDD, PCDF, PCBz und PCP (umgerechnet in ng/Nm^3) in den Austrägen von Gewebefilter und Elektrofilter bei den verschiedenen Versuchen der Kampagne X95 an der MVA. Es zeigt sich, daß die an TAMARA gewonnenen Ergebnisse auch an der technischen Großanlage wiedergefunden wurden. Auch hier ist der deutliche Anstieg der Konzentrationen an Chloraromaten mit der Temperatur sowohl im Gewebefilter als auch im Elektrofilter zu erkennen. Allerdings erfolgt auch bei diesen Versuchen der Anstieg im Elektrofilter deutlich langsamer. Die Konzentrationen liegen wiederum im Gewebefilter weitaus höher. Die Unterschiede fallen besonders bei den PCDD sogar so extrem aus, daß die Autoren zur Vorsicht bei einer quantitativen Bewertung der Ergebnisse raten. Die qualitative Aussage, daß unter vergleichbaren Bedingungen Elektrofilter weniger Chloraromate erzeugen, scheint jedoch abgesichert.

Eine verstärkte Bildung von Chloraromaten sollte sich gemäß der de-Novo-Synthese in geringeren Konzentrationen an partikulärem Kohlenstoff bemerkbar machen. Allerdings sind die absoluten Effekte gering und werden auch durch Schwankungen bei der Analytik und besonders der Probenvorbereitung (Probenahme und Probeteilung) überlagert. Trotzdem konnten bei der Versuchsreihe an der MVA Werte beobachtet werden, die zumindest in ihrer Tendenz die Messungen der Chloraromaten bestätigen (siehe Tabelle 6). Die Kohlenstoffkonzentrationen liegen im Gewebefilterstaub bei allen drei Versuchen niedriger als im Elektrofilterstaub.

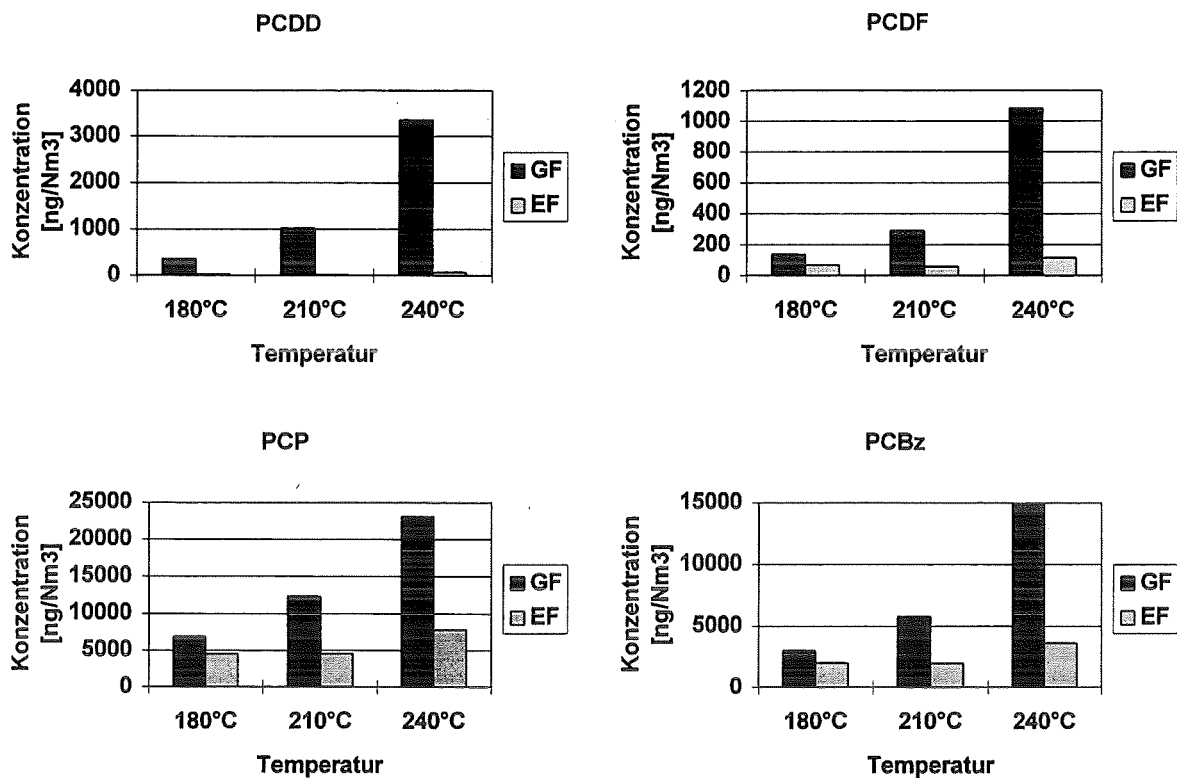


Abbildung 7 : Summenkonzentrationen an PCDD, PCDF, PCBz und PCP [ng/Nm³] in den Austrägen von Gewebefilter und Elektrofilter bei den verschiedenen Versuchen der Kampagne X95 an der MVA.

Versuch		X95-05	X95-06	X95-07
Temperatur [°C]		180	210	240
Kohlenstoff [Gew. %]	Elektrofilter	0,67	0,49	0,83
	Gewebefilter	0,50	0,43	0,73

Tabelle 6 : Kohlenstoffkonzentrationen in den Filterstäuben von Elektrofilter (grau unterlegt) und Gewebefilter bei den Versuchen an der MVA.

4 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Bei allen durchgeführten Experimenten konnte sowohl beim Einsatz von Gewebe- als auch Elektrofiltern eine temperaturabhängige Bildung von Chloraromaten festgestellt werden. Diese Bildung wurde an der halbtechnischen Versuchsanlage TAMARA und an der großtechnischen Verbrennungsanlage MVA in gleichem Maße beobachtet. Generell war die Bil-

dung beim Einsatz von Gewebefiltern im Vergleich zum Elektrofilter deutlich erhöht. Die Differenzen könnten ihre Ursachen in den unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Gasphase und abgeschiedenem Filterstaub haben. Während beim Gewebefilter der abgeschiedene Staub von der Gasphase durchströmt wird, erfolgt im Elektrofilter lediglich eine Überströmung des Filterkuchens auf der Niederschlagselektrode. Beim Gewebefilter konnte nachgewiesen werden, daß die Bildung von Chloraromaten im Temperaturbereich von 180°C bis 240°C aus dem partikulären Kohlenstoff des Flugstaubes erfolgt [Hunsinger 1995]. Weitere Untersuchungen zu Kontakt- und Verweilzeitverhalten in unterschiedlichen Abscheidern sind in Vorbereitung.

Die Kontaktverhältnisse zwischen Gasphase und abgeschiedener Partikelphase, die sich bei der Bildung von Chloraromaten als problematisch erweisen, wirken sich bei der Abscheidung von Schadstoffen aus der Gasphase günstig aus. Hier schneidet das Gewebefilter günstiger ab, als das Elektrofilter. Tabelle 7 und Tabelle 8 verdeutlichen diesen Sachverhalt. Aufgeführt sind die Ergebnisse einer umfangreichen Literaturstudie [Brna 1988, Nielsen 1989, Brna 1990, Brown 1991, Tseng 1991, White 1991] zu Rohgas- und Reingaskonzentrationen an PCDD und PCDF sowie die entsprechenden Abscheidegrade für verschiedene Abfallverbrennungsanlagen mit quasitrockener Rauchgasreinigung und nachgeschaltetem Gewebefilter bzw. Elektrofilter. Direkte Vergleiche zwischen den an verschiedenen Anlagen von unterschiedlichen Arbeitsgruppen gemessenen Werten sind zwar nur begrenzt möglich, sehr wohl lassen sich aber Tendenzen erkennen.

Tabelle 7: *Abscheideleistung quasitrockener Rauchgasreinigungssysteme mit Gewebefilter, Meßwerte aus neun verschiedenen MVA [siehe u.a. Brna 1988, Nielsen 1989, Brna 1990, Brown 1991, Tseng 1991, White 1991].*

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

Tabelle 8 : Abscheideleistung quasitrockener Rauchgasreinigungssysteme mit Elektrofilter, Meßwerte aus vier verschiedenen MVA [siehe u.a. Brna 1988, Nielsen 1989, Brna 1990, Brown 1991, Tseng 1991, White 1991].

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

Aus den vorliegenden Ergebnissen kann also keinerlei Präferenz für einen bestimmten Abscheidertyp abgeleitet werden. Bei Temperaturen um 180°C können beide Abscheider eingesetzt werden, ohne daß eine nennenswerte Bildung von Chloraromaten stattfindet. Die Beurteilung des Einsatzes eines Gewebe- oder Elektrofilters kann nur im Kontext der jeweils realisierten Rauchgasreinigungskonzeption erfolgen.

5 Literaturverzeichnis

- [BImSchG] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionschutzgesetz - BImSchG) vom 14.5.1990 (BGBl. I, S.880) zuletzt geändert am 22.4.1993 (BGBl. I, S.446)
- [17.BImSchV] Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe - 17.BImSchV) vom 23.11.1990 (BGBl. I, S.2545)
- [Birnbaum 1995] Birnbaum, L.; Jay, K.; Merz, A.; Vogg, H.: Das Verhalten von Chloraromaten in Elektrofiltern von Abfallverbrennungsanlagen. CIT (1995), 9, 1178-1180
- [Brna 1988] Brna, T.G.; Masser, C.C.: Performance and Emissions Control Systems on Municipal Waste Combustors. EPA Report 600/D-88/267, Dezember 1988

- [Brna 1990] Brna, T.G.; Kilgroe, J.D.: Particulate Emissions Control and its Impacts on the Control of other Air Pollutant Emissions from Municipal Waste Combustors. Proceedings of the 8th Particulate Control Symposium, EPRI GS-7050, Volume 2, November 1990
- [Brown 1991] Brown, B.: Control of Mercury and Dioxin Emissions from United States and European Municipal Solid Waste Incinerators by Spray Dryer Absorbtion Systems. Proc. of the International conference on municipal solid waste combustion, Tampa (Florida/USA) 15-19.4.1991, 675-689
- [Christmann 1994] Christmann, A.; Glinka, U.: Maßnahmen zur Verminderung der Emissionen bei der Müllverbrennung. Ministerium für Umwelt Rheinland-Pfalz (Hrsg.); Workshop Thermische Abfallbehandlung; Schloß Waldthausen am 28.4.1994, 14-29
- [Hanai 1986] Hanai, Y.; Katou, T.; Ide, H.: Chlorination Process in the Refuse Incinerators Equipments. Bulletin of the Institute of Environmental Science and Technology, 13 (1986), 1, 37-49
- [Hanai 1988] Hanai, Y.; Kanda, H.; Takasuka, G.; Kantou, T.: Control of Chlorinated Compounds from MSW Incineration Plant. Bulletin of the Institute of Environmental Science and Technology, 15 (1988), 1, 17-27
- [Hiraoka 1991] Hiraoka, M.; Fujii, T.; Kashiwabara, K.; Ieyama, K.; Kondo, M.: The Removal Efficiency of Dioxin in Flue Gas of MSW Incinerator - Comparison of a Fabric Filter with an Electrostatic Precipitator. Chemosphere, 23 (1991), 8-10, 1439-1444
- [Hunsinger 1994] Hunsinger, H.; Kreis, S.; Vogg, H.: Erfahrungen mit der Beprobung von Chloraromaten im Rohgas von Abfallverbrennungsanlagen. Staub - Reinhaltung der Luft, 54 (1994), 369-377
- [Hunsinger 1995] Hunsinger, H.; Kreis, S.; Vogg, H.: Formation of chlorinated aromatic compounds in the raw gas of municipal solid waste incineration plants. Proc. of the 15th International Symposium on chlorinated dioxins and related compounds, 21-25 August 1995, Edmonton, Canada
- [Kreis 1994] Kreis, S.; Hunsinger, H.; Vogg, H.: Ein einfacher Verfahren zur Bestimmung von PCDD/F, Chlorphenolen und Chlorbenzolen. GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium, 38 (1994), 639-643

- [Mariani 1990] Mariani, G.; Benfenati, E.; Fanelli, R.: Concentrations of PCDD and PCDF in different points of a Modern Refuse Incinerator. *Chemosphere*, 21 (1990), 4-5, 507-517
- [Nielsen 1989] Nielsen, K.; Moller, J.: Reduction of Chlorinated Dioxins and Furans in the Flue Gas from Incinerators with Spray Absorbers and Electrostatic Precipitators. *Chemosphere*, 19 (1989), 1-6, 367-372
- [Tseng 1991] Tseng, S.; Jozewicz, W.; Sedman, Ch.: Emission Control of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans at Municipal Solid Waste Combustors. Proc. of the International conference on municipal solid waste combustion, Tampa (Florida/USA) 15-19.4.1991, 995-1007
- [Vogg 1989] Vogg, H.; Merz, A.; Stieglitz, L.; Vehlow, J.: Chemical-Process Engineering Aspects of Dioxin Reduction in Waste Incineration Processes. *VGB-Kraftwerkstechnik*, 69 (1989), 8, 693-699
- [Vogg 1990] Vogg, H.; Merz, A.; Stieglitz, L.; Albert, F.W.; Blattner, G.: Zur Rolle des Elektrofilters bei der Dioxinbildung in Abfallverbrennungsanlagen. *Abfallwirtschafts-Journal*, 2 (1990), 9, 529-536
- [White 1991] White, D.M.; Nebel, K.L.: Review of SD/FF versus SD/ESP System Performance for Acid Gas, Particulate, and CDD/CDF Control. Proc. of the Second International Speciality Conference on Municipal Waste Combustion, Tampa (FL), 15.-19.04.1991