

**Forschungszentrum Karlsruhe**

**Technik und Umwelt**

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5773

**Stoffstromanalysen zur abwasserfreien  
und abwassererzeugenden Verfahrenskonzeption  
von "nassen" Rauchgasreinigungssystemen**

M. Achternbosch

U. Richers

Institut für Technikfolgenabschätzung und Systemanalyse

Institut für Technische Chemie

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1996

## <sup>1</sup>**Kurzfassung:**

### **Stoffstromanalysen zur abwasserfreien und -erzeugenden Verfahrenskonzeption von "nassen" Rauchgasreinigungsanlagen**

Bei der Verbrennung von Abfällen in Müllverbrennungsanlagen entstehen mit Schadstoffen belastete Rauchgase, die einer Rauchgasreinigung unterzogen werden müssen. Das Naßverfahren zur Rauchgasreinigung kann abwasserfrei oder abwassererzeugend durchgeführt werden. Trotz entsprechender gesetzlicher Vorgaben ist in Fachkreisen umstritten, ob die abwasserfreie Rauchgaswäsche Vorteile (Auswirkungen auf die Umwelt, Kosten) gegenüber der abwassererzeugenden Wäsche bietet. So sind bisher noch keine vergleichenden Analysen der in die Rauchgasreinigung eingehenden und die Rauchgasreinigung über verschiedene Pfade verlassenden Stoffe (Stoffstromanalysen) durchgeführt worden.

Die in dieser Studie dargestellten Arbeiten konzentrierten sich auf die Datensammlung und die Bilanzierung von vier Müllverbrennungsanlagen. Im einzelnen wurden die abwassererzeugenden Anlagen in Krefeld und Bamberg sowie die abwasserfrei arbeitenden Anlagen in Mannheim und Göppingen untersucht.

Insgesamt stellte sich heraus, daß bei den Betreibern der Anlagen in vielen Fällen nur relativ wenige für eine Bilanzierung geeignete Meßdaten an einzelnen Punkten der Rauchgasreinigungsstrecke und damit relativ wenig Informationen über die stofflichen Zusammenhänge und die chemischen Abläufe in der Anlage vorliegen. Dies hatte zur Folge, daß eine vollständige Bilanzierung der Stoffströme aus den Meßdaten nur für eine Anlage möglich war. In den anderen Fällen konnten Teilbilanzierungen, teilweise unter Zuhilfenahme von Modellrechnungen, durchgeführt werden.

Die Stoffströme in den Rauchgasreinigungsanlagen sind weniger davon abhängig, ob die Rauchgasreinigungsstrecke abwassererzeugend bzw. -frei betrieben wird, sondern werden maßgeblich von der Betriebsführung der Anlage bestimmt. Durch die Betriebsweise sind insbesondere der Chemikalieneinsatz, die Sulfatfracht und die Schwermetallfracht im Abwasser zu beeinflussen. Aufgrund der unzureichenden Datensituation ist ein exakter Vergleich - abwasserfrei/abwassererzeugend - mit weiterführenden Schlußfolgerungen nicht möglich.

Wegen fehlender Informationen über die chemischen Abläufe in der Rauchgasreinigungsanlage ist der Anlagenbetrieb den herrschenden stofflichen Gegebenheiten häufig nicht optimal angepaßt. Eine überstöchiometrische Zudosierung von Hilfschemikalien kann zumindest zeitweise nicht ausgeschlossen werden. Dies führt möglicherweise zu

---

erhöhten Stoffströmen in den Anlagen und damit zu höheren Salzfrachten im Abwasser und zu höheren zu deponierenden Reststoffmengen.

## **Abstract:**

### **Substance flow analyses for sewage-free or sewage-generating manner of wet flue-gas cleaning systems**

Waste incineration results in the generation of pollutant-loaded flue gases that have to be subjected to purification. Wet flue-gas purification can be performed in a sewage-free or sewage-generating manner. In spite of the existing regulations, it is still disputed by experts that sewage-free flue-gas scrubbing offers advantages (in terms of environmental impacts and costs) over sewage-generating scrubbing. Up to now, no comparative analyses have been performed with regard to the substances entering and leaving flue-gas purification via various paths (substance flow analyses).

Our activities focused on the collection and balancing of data of four waste incineration plants. These were the sewage-generating plants at Krefeld and Bamberg and the sewage-free plants at Mannheim and Göppingen.

It was found out that often relatively few data measured at certain points of the flue-gas purification section and suitable for balancing are available to the plant operators. Hence, little information exists on the relationships among substances and the chemical processes in the plant. In our case, complete balancing of the substance flows on the basis of the measured data could be accomplished for one plant only. For the other plants, partial balancings, sometimes with the support of model calculations, were carried out.

Substance flows in the flue-gas purification plants are less dependent on the design of the purification section (sewage-free/generating), but determined above all by plant operation management. The mode of operation influences the use of chemicals as well as the sulfate and heavy metal loads of the sewage. Due to insufficient data, it is impossible to compare sewage-free and sewage-generating plants and draw final conclusions.

As information on the chemical processes in the flue-gas purification system is lacking, plant operation often is not optimally adapted to the conditions prevailing. At least temporary superstoichiometric dosage of chemical agents cannot be excluded. This may cause increased substance flows in the plants and, hence, higher salt loads of the sewage and larger waste volumes to be disposed of.

## Inhaltsverzeichnis:

1 Einführung.....	1
2 Methode, Bilanzraum und Vorgehensweise.....	4
3 Grundlagen der Abfallverbrennung.....	7
4 Chemische und verfahrenstechnische Grundlagen der Rauchgasreinigung.....	9
4.1 Staubabscheidung.....	11
4.2 Absorptionsverfahren zur Abscheidung von HCl, HF, SO <sub>2</sub> .....	13
4.3 Trockene und quasitrockene Rauchgasreinigung.....	14
4.4 Entstickung.....	15
4.5 Dioxine und Furane.....	15
4.6 Quecksilber und andere Schwermetalle.....	16
5 Beschreibung der Anlagen.....	17
5.1 Müllheizkraftwerk Bamberg.....	17
5.2 Müll- und Klärschlammverbrennungsanlage Krefeld.....	18
5.3 Müllheizkraftwerk Mannheim.....	20
5.4 Müllheizkraftwerk Göppingen.....	21
6 Stoffbilanzen der Anlagen.....	23
6.1 Datenlage .....	23
6.2 MHKW Bamberg.....	25
6.3 MKVA Krefeld.....	40
6.4 MHKW Mannheim.....	49
6.5 MHKW Göppingen.....	55
7 Vergleich der Bilanzierungen.....	58
7.1 Die Chlorfrachten.....	58
7.2 Die Schwefelfrachten.....	61
7.3 Die Schwermetallfrachten.....	63
7.4 Der Chemikalieneinsatz.....	65
7.4.1 Die Neutralisationsmittel.....	66
7.4.2 Die Schwermetallfällungsmittel.....	68
8 Erkenntnisse aus den Bilanzierungen.....	70
9 Ausblick.....	74
10 Quellennachweis:.....	75
11 Glossar:.....	79

## Abbildungsverzeichnis:

<b>Abbildung 1:</b>	Schematischer Aufbau einer Müllverbrennungsanlage.....	7
<b>Abbildung 2:</b>	Fließschema der Abwasserbehandlungsanlage des MHKW Bamberg.....	25
<b>Abbildung 3:</b>	Anfallende Abwassermengen bezogen auf 1 t Abfall in der Rauchgasreinigungsstraße des MHKW Bamberg.....	29
<b>Abbildung 4:</b>	Chloridbilanz (in kg/t Abfall) im Abwasser der Rauchgasreinigungsanlage des MHKW Bamberg.....	30
<b>Abbildung 5:</b>	Schwefelbilanz im Abwasser der Rauchgasreinigungsanlage des MHKW Bamberg.....	32
<b>Abbildung 6:</b>	Quecksilberbilanz im Abwasser der Rauchgasreinigungsanlage des MHKW Bamberg.....	33
<b>Abbildung 7:</b>	Cadiumbilanz im Abwasser der Rauchgasreinigungsanlage des MHKW Bamberg.....	34
<b>Abbildung 8:</b>	Bleibilanz im Abwasser der Rauchgasreinigungsanlage des MHKW Bamberg.....	35
<b>Abbildung 9:</b>	Chlorbilanz des MHKW Bamberg inklusive Abwasser.....	36
<b>Abbildung 10:</b>	Schwefelbilanz des MHKW Bamberg inklusive Abwasser.....	37
<b>Abbildung 11:</b>	Quecksilberbilanz des MHKW Bamberg mit Mittelwerten.....	38
<b>Abbildung 12:</b>	Cadmiumbilanz des MHKW Bamberg.....	39
<b>Abbildung 13:</b>	Bleibilanz des MHKW Bamberg.....	39
<b>Abbildung 14:</b>	Datenlage bei der MKVA Krefeld.....	40
<b>Abbildung 15:</b>	Sankey-Diagramm zur Chlorbilanz in der Rauchgasreinigungsanlage der MKVA Krefeld.....	45
<b>Abbildung 16:</b>	Sankey-Diagramm zur Schwefelbilanz in der Rauchgasreinigungsanlage der MKVA Krefeld.....	46
<b>Abbildung 17:</b>	Sankey-Diagramm zur Quecksilberbilanz in der Rauchgasreinigungsanlage der MKVA Krefeld.....	47
<b>Abbildung 18:</b>	Berechnete Werte für die zu erwartenden mittleren Masseströme in kg/h von Cl, S und Hg in der Rauchgasreinigungsanlage der MKVA Krefeld.....	48
<b>Abbildung 19:</b>	Fließschema Rauchgasreinigung der Müllkessel 1 - 3 im MHKW Mannheim.....	49
<b>Abbildung 20:</b>	Schematische Darstellung einer Rauchgasreinigungsanlage des MHKW Mannheim.....	49
<b>Abbildung 21:</b>	Stoffstrom von Chlor in den Rauchgasreinigungsanlagen des MHKW Mannheim .....	52

<b>Abbildung 22:</b>	Stoffstrom von Schwefel in den Rauchgasreinigungsanlagen des MHKW Mannheim.....	53
<b>Abbildung 23:</b>	Stoffstrom von Quecksilber in den Rauchgasreinigungsanlagen des MHKW Mannheim.....	53
<b>Abbildung 24:</b>	Schematische Darstellung der Rauchgasreinigungsanlage im MHKW Göppingen.....	55
<b>Abbildung 25:</b>	Chlor-Massenstrom im Rohgas.....	59
<b>Abbildung 26:</b>	Chlor-Massenstrom im Abwasser der Rauchgasreinigungsanlage nach Abwasserreinigung beim Verlassen der Müllverbrennungsanlage.....	59
<b>Abbildung 27:</b>	Chlor-Massenstrom im Abwasser der Rauchgasreinigungsanlage bezogen auf den Chlormassenstrom im entstaubten Rohgas nach dem Elektrofilter.....	60
<b>Abbildung 28:</b>	Schwefel-Massenstrom im Rohgas.....	61
<b>Abbildung 29:</b>	Schwefel-Massenstrom im Abwasser der Rauchgasreinigungsanlage nach Abwasserreinigung beim Verlassen der Müllverbrennungsanlage.....	62
<b>Abbildung 30:</b>	Vergleich der Abwasservolumenströme bei MKVA Krefeld und MHKW Bamberg.....	63
<b>Abbildung 31:</b>	Quecksilber-Massenstrom im Rohgas.....	64
<b>Abbildung 32:</b>	Quecksilber-Massenstrom im Abwasser der Rauchgasreinigungsanlage nach Abwasserreinigung beim Verlassen der Müllverbrennungsanlage.....	64
<b>Abbildung 33:</b>	Verbrauch an Natronlauge bei der Rauchgasreinigung.....	66
<b>Abbildung 34:</b>	Verbrauch an calcium- bzw. dolomithaltigen Neutralisationsmitteln.....	67
<b>Abbildung 35:</b>	Verbrauch an eingesetzten Neutralisationsmitteln ausgedrückt als stöchiometrisches Verhältnis Neutralisationsmittel/Schadstoffe.....	67
<b>Abbildung 36:</b>	Mittlerer TMT-15-Verbrauch zur Schwermetallabtrennung bei der Rauchgaswäsche bezogen auf 1Tonne verbrannten Abfall.....	68
<b>Abbildung 37:</b>	TMT-15-Verbrauch zur Schwermetallabtrennung bei der Rauchgaswäsche normiert auf 1 g Quecksilber.....	69
<b>Abbildung 38:</b>	Rohgaskonzentrationen für SQ und HCl im MHKW Göppingen.....	71
<b>Abbildung 39:</b>	Beispiel für Reingasschwankungen beim MHKW Krefeld.....	71

## Tabellenverzeichnis:

<b>Tabelle 1:</b>	Durchschnittliche Rohgaskonzentrationen.....	9
<b>Tabelle 2:</b>	Entwicklung der Grenzwerte für Müllverbrennungsanlagen.....	10
<b>Tabelle 3:</b>	Konzentrationen (in ppm) einzelner Elemente in Filterstäuben.....	11
<b>Tabelle 4:</b>	Abfallzusammensetzung in Bamberg.....	17
<b>Tabelle 5:</b>	Technische Daten des MHKW Bamberg.....	18
<b>Tabelle 6:</b>	Zusammensetzung des Abfalls in Krefeld.....	19
<b>Tabelle 7:</b>	Daten zum MHKW Mannheim.....	20
<b>Tabelle 8</b>	Konzentrations- und Frachtdaten zum MHKW Bamberg.....	26
<b>Tabelle 8 (Fortsetzung):</b>	Konzentrations- und Frachtdaten zum MHKW Bamberg.....	27
<b>Tabelle 9:</b>	Jährlicher Verbrauch an Hilfschemikalien in der Rauchgasreinigungsanlage des MHKW Bamberg.....	28
<b>Tabelle 10:</b>	Daten aus der Rauchgasreinigungsanlage der MKVA Krefeld und zu dem Zulauf des Abwassers zur Kläranlage.....	42
<b>Tabelle 11:</b>	Chemikalienverbrauch der MKVA Krefeld pro Tonne verbrannter Abfall.....	42
<b>Tabelle 12:</b>	Massenströme und Frachten ausgewählter Schadstoffe im Zulauf zur Kläranlage.....	43
<b>Tabelle 13:</b>	Daten zum MHKW Mannheim.....	51
<b>Tabelle 14:</b>	Daten zur Rauchgasreinigungsanlage des MHKW Göppingen.....	56
<b>Tabelle 15:</b>	Zusammensetzung des zur Gipserzeugung verwendeten "Kalks".....	56

## 1 Einführung

Bei der Verbrennung von Abfällen in Müllverbrennungsanlagen entstehen mit Schadstoffen belastete Rauchgase, die zur Einhaltung der Emissionsgrenzwerte einer Rauchgasreinigung unterzogen werden müssen.

In den 60er Jahren konzentrierte sich die Reinigung der entstehenden Rauchgase zunächst auf eine Entstaubung [Bank 1993]. Die aus den Müllverbrennungsanlagen emittierten Schadstoffe, insbesondere die Schwermetalle und polychlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF), führten seit den 70er Jahren zu immer schärferen Umweltauflagen und damit zu aufwendigeren Verfahren zur Reinigung der bei der Verbrennung entstehenden Rauchgase.

So wurde in den 70er Jahren neben der Entstaubung meist eine einstufige Naßwäsche der Rauchgase durchgeführt, wodurch stark salz- und schwermetallbelastete Abwässer entstanden, die nach einer Abwasserbehandlung in die öffentliche Kanalisation geleitet wurden.

Die Abwasserbehandlung bestand überwiegend aus einer Neutralisationsbehandlung der sauren Abwässer mit Kalkmilch oder Natronlauge, wodurch gewisse Schwermetalle wie Quecksilber, Zink und Cadmium nur in geringem Maße ausgefällt wurden [Reimann 1984]. Das einzuleitende Abwasser war somit neben Salzen oftmals sehr hoch mit Schwermetallen belastet.

Als Folge reicherte sich in vielen Kläranlagen der Klärschlamm bei der biologischen Reinigung mit Schwermetallen an. Die hohen Schwermetallfrachten im Abwasser führten in den 80er Jahren zum Einsatz von schwefelhaltigen Schwermetallfällungsmitteln, wodurch die Schwermetallbelastung im Abwasser größtenteils vermieden werden konnte. Die Vorbehalte gegen eine Einleitung des Abwassers aus der Rauchgasreinigung von Hausmüllverbrennungsanlagen blieben jedoch bestehen.

Während bei den Luft-Emissionen in den 80er Jahren (Technische Anleitung Luft 1986) bzw. Anfang der 90er Jahre (17. Bundesimmissionsschutzverordnung) durch die geforderten Maßnahmen zur Luftreinhaltung starke Emissionsminderungen erzielt wurden und dies auch als ein wesentlicher Beitrag zur Umweltentlastung empfunden wurde, blieben die Vorbehalte gegen eine Einleitung des Abwassers aus der Rauchgasreinigung von Hausmüllverbrennungsanlagen in der (Fach-)Öffentlichkeit bestehen.

1 **Stoffstromanalysen zur abwasserfreien und -erzeugenden Verfahrenskonzeption von "nassen" Rauchgasreinigungsanlagen** Forschungszentrum Karlsruhe 1995; Achternbosch, Richers.



Durch die unzureichende Schwermetallabtrennung im Abwasser bis in die 80er Jahre hinein sowie die Salzfrachten im Abwasser entstanden Forderungen nach einem abwasserfreien Rauchgasreinigungsverfahren. Die Möglichkeit der Einleitung von wassergefährdenden Stoffen sollte ausgeschlossen werden.

So darf Abwasser aus der Rauchgasreinigung von Hausmüllverbrennungsanlagen nach dem Anhang 47 der „Allgemeinen Rahmen-Verwaltungsvorschrift für die Mindestanforderungen zum Einleiten von Abwasser in Gewässer (Rahmen-AbwasserVwV 1989) seit dem 1.1.90 nicht mehr eingeleitet werden. Folglich ist davon auszugehen, daß bei bestehenden Anlagen mit befristeter Genehmigung und bei Neuanlagen zukünftig ein abwasserfreier Betrieb der Rauchgasreinigungsanlage erforderlich sein wird.

Trotz dieser gesetzlichen Vorgaben ist bei Betroffenen und in Fachkreisen umstritten, ob die abwasserfreie Rauchgasreinigung Vorteile gegenüber der abwassererzeugenden Betriebsweise hat. So wird argumentiert, daß die Schadstoffbelastung der behandelten Abwässer aus der Rauchgasreinigung von modernen Müllverbrennungsanlagen, die in öffentliche Gewässer eingeleitet werden, gering ist. Zudem ist der abwasserfreie Betrieb mit einem verfahrenstechnischen Mehraufwand verbunden, da das Abwasser eingedampft werden muß. Außerdem ist für die Eindampfung der Abwässer Wärmeenergie erforderlich. Die Diskussion wird aber auch dadurch angeregt, daß bisher noch keine vergleichenden Analysen der in die Rauchgasreinigung eingehenden und die Rauchgasreinigung über verschiedene Pfade verlassenden Stoffe (Stoffstromanalysen) durchgeführt worden sind.

Die Tatsache, daß derartige Systemanalysen fehlen, gilt nicht nur für abwasserfreie bzw. abwassererzeugende Verfahren, sondern allgemein für den Bereich thermischer Abfallbehandlungsverfahren.

Mit der vorliegenden Arbeit soll ein Beitrag zu systemanalytischen Arbeiten im Bereich thermische Abfallbehandlungsverfahren geliefert werden. Als ein erster Schritt soll die Problematik der abwasserfreien bzw. abwassererzeugenden Verfahren betrachtet werden. Dazu wird exemplarisch eine Stoffstromanalyse von derzeit in Betrieb befindlichen technischen Abfallverbrennungsanlagen mit abwasserfreien bzw. abwassererzeugenden Verfahren der Rauchgasreinigung erarbeitet.

Auf der Basis der erhaltenen Erkenntnisse sollen die Vor- und Nachteile (Umweltauswirkungen, Kosten) dieser beiden unterschiedlichen Verfahren der Rauchgaswäsche gegenübergestellt und bewertet werden.

Die Arbeiten werden vom Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Sie stellen eine Zusammenarbeit des *Instituts für Technikfolgenabschätzung und Systemanalyse (ITAS)* mit dem *Institut für Technische Chemie, Abteilung Thermische Abfallbehandlung (ITC-TAB)* dar.

## 2 Methode, Bilanzraum und Vorgehensweise

Stoffstromanalysen sind ein Instrument, um für einzelne Produkte oder Stoffe *den stofflichen Einsatz und Verbleib* nach Art und Menge (Stoffanalyse, Stoffquantifizierung) unter Berücksichtigung sämtlicher Verzweigungen *entlang des gesamten Lebenswegs eines Produktes zu verfolgen und transparent* zu machen. Der Untersuchungsraum kann aber auch wesentlich begrenzter sein, indem man nur bestimmte *Lebensabschnitte* betrachtet. Neben der Stoffidentifizierung bzw. -verfolgung können mit Stoffstromanalysen auch Defizite im Kenntnisstand zu stofflichen Umwandlungsprozessen und Abläufen entlang der untersuchten Pfade aufgedeckt werden.

Davon zu unterscheiden sind *Systemanalysen von Stoffströmen*, die problematische Stoffe unter Berücksichtigung von Gesichtspunkten identifizieren, die über eine rein naturwissenschaftlich und technisch ausgerichtete Betrachtungsweise hinausgehen. Hier werden ökologische, ökonomische und gesellschaftspolitische Aspekte bei den Analysen mitberücksichtigt. Die Analysen sind dann Grundlage für die Erarbeitung von Bewertungskriterien als Entscheidungshilfen sowie von Lösungsvorschlägen zu identifizierten Problemen.

*In dieser Studie* sollen abwassererzeugende und abwasserfreie Verfahren der nassen Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen mit Hilfe von *Stoffstromanalysen* miteinander verglichen werden. Neben rein stofflichen Aspekten sollen auch die Umweltbelastungen und die Kosten der Verfahren untersucht und bewertet werden. Dabei wird folgender Ansatz verfolgt:

Als *Datenbasis* für die Stoffstromanalysen werden Daten von derzeit in Betrieb befindlichen großtechnischen Anlagen verwendet. Dies erscheint der derzeit einzige mögliche Ansatz, da Daten aus Konstruktions- und Auslegeberechnungen von Anlagenherstellern im allgemeinen nicht zugänglich sind. Es ist bei den Daten von derzeit in Betrieb befindlichen großtechnischen Anlagen allerdings zu prüfen, ob damit aussagekräftige Stoff-Bilanzierungen möglich sind.

Es werden *vier Müllverbrennungsanlagen* untersucht, wobei jeweils zwei Anlagen mit abwasserfreier bzw. abwassererzeugender Rauchgasreinigung ausgerüstet sind. Der Bilanzraum umfaßt nicht die ganze Müllverbrennungsanlage, sondern nur jene Anlagenteile, die für einen Vergleich von den Autoren als relevant angesehen werden. Eine Bilanz über die Gesamtanlage setzt Daten über den Müllinput und zu den Verbrennungsvorgängen im Kessel voraus, die aber meist für eine Bilanzierung nicht hinreichend genau bekannt sind.

Der **Bilanzraum** für die Stoffstromanalyse beginnt somit mit dem Rauchgas nach dem Kessel und endet an den Ausgängen der Gesamtanlage. Dies sind im einzelnen der Kamin, der Silo für das zu deponierende Rauchgasreinigungsprodukt sowie das Abwasser.

Die Untersuchung beschränkt sich auf eine Auswahl von Schadstoffen, da nur die Schadstoffe betrachtet werden sollen, welche für einen Verfahrensvergleich wichtig sind. Auch ist eine umfassende Bilanzierung aller Schadstoffe derzeit unmöglich, da zu vielen Stoffen (vor allem Spurenstoffe) keine oder nur unzureichende Daten vorhanden sind. Untersucht werden die sauren Schadstoffe Chlorwasserstoff (HCl) und Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) sowie die wichtigen Schwermetalle Quecksilber (Hg), Cadmium (Cd) und Blei (Pb). Die PCDD/PCDF sind für den Verfahrensvergleich von geringem Interesse und werden daher nicht berücksichtigt.

Die Stoffstromanalysen beruhen auf Element-Bilanzierungen, d. h. die schwefel- und chlorhaltigen Schadstoffe in den einzelnen Anlagenteilen werden in dieser Studie nicht als Schwefeldioxid, Sulfat, Chlorwasserstoff, Chlorid etc. bilanziert, sondern als Schwefel bzw. Chlor. Da die zur Verfügung gestellten Stoffdaten sich auf die oben erwähnten schwefel- und chlorhaltigen Verbindungen beziehen, müssen die Daten umgerechnet werden.

**Die Arbeiten gliedern sich in zwei Stufen.** In der ersten Stufe werden die Stoffstromanalysen durchgeführt und in der zweiten Stufe die Vor- und Nachteile der Verfahren auf der Basis der erhaltenen Erkenntnisse gegenübergestellt und bewertet. Dazu sollen Bewertungskriterien erarbeitet werden.

Die Stufen stellen jeweils in sich geschlossene Teile des Vorhabens dar und werden deshalb auch getrennt voneinander behandelt. **In diesem Bericht werden lediglich die Arbeiten zur ersten Stufe vorgestellt.**

Diese erste Stufe gliedert sich im einzelnen wie folgt:

Es werden Stoffdaten zu den Rauchgasreinigungsanlagen der vier zu untersuchenden Müllverbrennungsanlagen gesammelt. Hierzu werden von den Betreibern zur Verfügung gestellte Daten und Informationen sowie Veröffentlichungen zu den Anlagen ausgewertet. Zu verschiedenen Punkten der Rauchgasreinigungsstrecken (*näher erläutert in Kapitel 6*) werden die Frachten der interessierenden Stoffe bestimmt. Dazu werden jeweils Konzentrationsangaben zu den Schadstoffen als auch Angaben zu den Volumenströmen (Nm<sup>3</sup> Rauchgas/h bzw. m<sup>3</sup> Abwasser/h) benötigt.

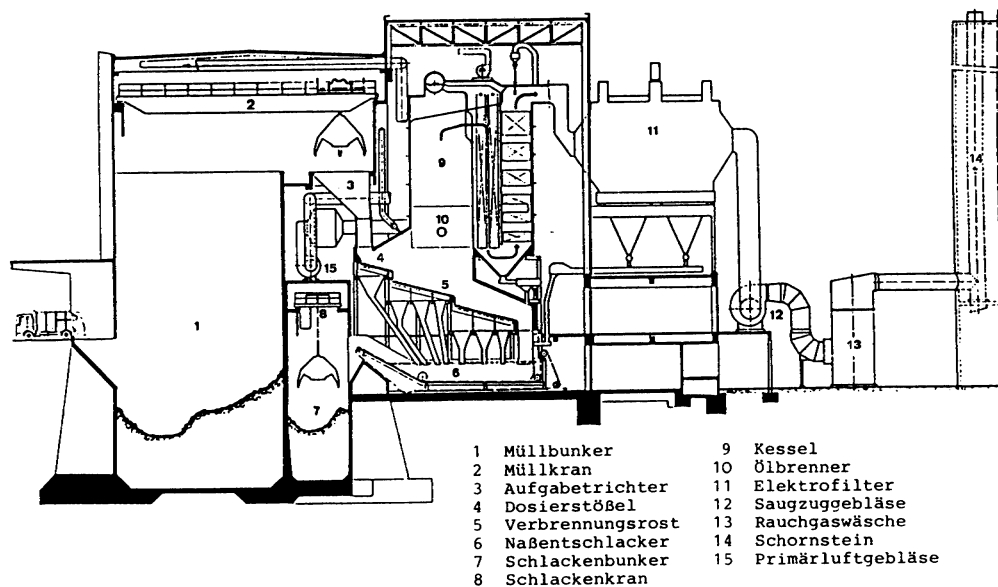
Desweiteren müssen die Reststoffmengen und deren Zusammensetzungen bekannt sein. Auch wird der Einsatz von Hilfschemikalien näher untersucht.

Im nächsten Schritt erfolgt die Bilanzierung der Rauchgasreinigungsanlagen. Hierzu werden die errechneten Frachtwerte in einer Flußrechnung miteinander verkettet. Fehlende Daten werden durch Plausibilitätsannahmen und Modellrechnungen überbrückt.

Anschließend erfolgt eine Gegenüberstellung der Bilanzen der einzelnen Anlagen, und es werden die Unterschiede herausgearbeitet. Insbesondere wird dabei untersucht, welche Faktoren die Stoffströme beeinflussen. Die Erkenntnisse, die sich aus dem Vergleich der Stoffstromanalysen ergeben, werden dargestellt.

### 3 Grundlagen der Abfallverbrennung

Zur Abfallverbrennung wurden in der Vergangenheit verschiedene Verbrennungssysteme entwickelt. Die Müllverbrennungsanlagen (MVA) in der Bundesrepublik Deutschland, in denen heute die Haus- und Gewerbeabfälle verbrannt werden, besitzen eine sogenannte Rostfeuerung [Reimann 1991 a]. Der schematische Aufbau ist bei allen Müllverbrennungsanlagen der gleiche und ist in Abbildung 1 dargestellt.



**Abbildung 1:** Schematischer Aufbau einer Müllverbrennungsanlage [Thomé-Kozmiensky 1985].

Die in der Regel mit kommunalen Müllfahrzeugen angelieferten Abfälle werden in den Müllbunker (1) abgekippt und mit einem Kran (2) zum Aufgabetrichter (3) befördert. Über eine Dosiereinrichtung wird dann der Abfall auf den Rost gedrückt.

Auf dem Rost (5) erfolgt zunächst eine Trocknung der aufgegebenen Abfälle und dann die eigentliche Verbrennung, die ohne Zusatzbrennstoffe abläuft. Nur zum Anfahren der Anlage werden Ölbrenner (10) benötigt. Bei der Luftzufuhr unterscheidet man Primär- und Sekundärluft. Die erforderliche Verbrennungsluft wird mit einem Primärluftgebläse (15) von unten durch den Rost zugeführt. Die Sekundärluft bläst man oberhalb des Müllbetts in den Feuerraum ein. Sie unterstützt die Verbrennung flüchtiger Bestandteile. Nach der letzten Zuführung von Verbrennungsluft wird aufgrund der 17. Bundesimmissionsschutzverordnung für eine Verweilzeit von 2 Sekunden je nach eingesetztem Abfallstoff Mindesttemperaturen von 850 - 1200 °C gefordert. Die nach dem Ausbrand der Abfälle zurückbleibende Schlacke fällt am Rostende in einen

Naßentschlacker (6), wo sie mit Wasser gekühlt wird. Mit einer Fördereinrichtung gelangt die Schlacke in einen Bunker (7).

In den vergangenen Jahren hat sich der kommunale Klärschlamm durch Schadstoffeinträge (u. a. Schwermetalle, PCDD/PCDF) meist industrieller Indirekteinleiter immer mehr zu einem Abfallstoff entwickelt, so daß derzeit in 9 bundesdeutschen Müllverbrennungsanlagen Hausmüll und Klärschlamm zusammen auf dem Rost verbrannt werden [Reimann 1989, 1990].

Durch die Verbrennung von 1 t Abfall entstehen ca. 5000 Nm<sup>3</sup> Rauchgas. Diese Rauchgase strömen nach oben in den Kessel (9). Der im Kessel erzeugte Dampf kann als Prozeßdampf, zur Stromerzeugung, für Heizzwecke bzw. für Kombinationen dieser drei Nutzungen eingesetzt werden. Am Kesselausgang besitzt das Rauchgas dann eine Temperatur von ca. 200 - 250°C.

In der Abbildung 1 ist die Rauchgasreinigungsanlage aus einem Elektrofilter (11) zur Entstaubung und Wäschern (13) aufgebaut. Ein Saugzuggebläse (12) dient zur Förderung der Rauchgase durch die Gesamtanlage. Das gereinigte Abgas wird über einen Kamin (14) abgeführt.

In der Bundesrepublik Deutschland arbeiteten 1995 ca. 50 großtechnische Anlagen nach diesem System. Die einzelnen Anlagen unterscheiden sich aber in der Konstruktion des Rostes, der Feuerraumgeometrie oberhalb des Rostes, den Kesselbauarten und der Rauchgasreinigung, so daß es derzeit in der Bundesrepublik Deutschland keine identisch aufgebauten Müllverbrennungsanlagen gibt.

#### 4 Chemische und verfahrenstechnische Grundlagen der Rauchgasreinigung

Wie bei allen Verbrennungsprozessen entstehen bei der Abfallverbrennung Rauchgase, die neben den Hauptverbrennungsprodukten  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verschiedene Schadstoffe enthalten. Es handelt sich dabei um Staub, CO, Stickoxide, saure Schadgase (HCl, HF,  $\text{SO}_2$ ), Schwermetalle und organische Stoffe. Zu den organischen Stoffen gehören neben anderen Verbindungen auch die in der Öffentlichkeit diskutierte PCDD/PCDF. Tabelle 1 enthält Angaben zu Rohgaskonzentrationen :

<i>HCl:</i>	<i>400 - 1200</i>	<i>mg/Nm<sup>3</sup></i>
<i>HF:</i>	<i>2 - 20</i>	<i>mg/Nm<sup>3</sup></i>
<i>SO<sub>2</sub>:</i>	<i>200 - 800</i>	<i>mg/Nm<sup>3</sup></i>
<i>NO<sub>x</sub>:</i>	<i>150 - 400</i>	<i>mg/Nm<sup>3</sup></i>
<i>CO:</i>	<i>20 - 600</i>	<i>mg/Nm<sup>3</sup></i>
<i>org. Stoffe:</i>	<i>300 - 500</i>	<i>mg/Nm<sup>3</sup></i>
<i>Staub:</i>	<i>800 - 15000</i>	<i>mg/Nm<sup>3</sup></i>

Tabelle 1: Durchschnittliche Rohgaskonzentrationen [Föstner 1993].

**Während die Emissionen von Staub, Stickoxiden, Kohlenwasserstoffen und CO durch Maßnahmen in der Feuerung selbst (Primärmaßnahmen) beeinflusst werden können, hängt die Konzentration der sauren Schadgase im Rauchgas von der Abfallzusammensetzung ab. Tabelle 2 enthält die in der Bundesrepublik Deutschland geltenden Emissionsgrenzwerte für Müllverbrennungsanlagen.**

**Aus dieser Tabelle gehen die in den letzten Jahren gestiegenen Anforderungen an die Emissionswerte deutlich hervor. Im Vergleich zur Technischen Anleitung Luft (TA Luft 1986) wurden in der 17. Bundesimmissionsschutzverordnung (17. BImSchV) einige Grenzwerte halbiert, andere noch drastischer reduziert. Damit werden vom Gesetzgeber an die Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen, für die die 17. BImSchV gilt, deutlich höhere Anforderungen gestellt als z. B. an die Rauchgasreinigung von Kraftwerken. Dort müssen auch 1995 nur die Forderungen der TA Luft von 1986 erfüllt werden. Mit der Herabsetzung der Grenzwerte stiegen die Anforderungen an die Rauchgasreinigung, so daß weitere Verfahrensstufen in den Rauchgasreinigungsstraßen von Abfallverbrennungsanlagen erforderlich wurden.**

9 Stoffstromanalysen zur abwasserfreien und -erzeugenden Verfahrenskonzeption von "nassen" Rauchgasreinigungsanlagen Forschungszentrum Karlsruhe 1995; Achternbosch, Richers.



	<i>Tagesmittelwerte in mg/Nm<sup>3</sup></i>		
	<i>TA Luft (1976)</i>	<i>TA Luft (1986)</i>	<i>17. BImSchV (1990)</i>
<i>Staub</i>	<i>100</i>	<i>30</i>	<i>10</i>
<i>Summe C<sub>org</sub></i>	<i>-</i>	<i>20</i>	<i>10</i>
<i>CO</i>	<i>500</i>	<i>100</i>	<i>50</i>
<i>HCl</i>	<i>100</i>	<i>50</i>	<i>10</i>
<i>HF</i>	<i>5</i>	<i>2</i>	<i>1</i>
<i>SO<sub>2</sub></i>	<i>-</i>	<i>100</i>	<i>50</i>
<i>NO<sub>x</sub></i>	<i>-</i>	<i>500</i>	<i>200</i>
<i>Schwermetalle</i>	<i>-</i>	<i>Klasse 1: Summe: 0,2 (Hg, Cd, Tl)</i>	<i>Cd, Tl: Summe: 0,05 Hg: 0,05</i>
		<i>Klasse 2: Summe: 1,0 (As, Co, Ni, Se, Te)</i>	<i>Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn: Summe: 5,00</i>
		<i>Klasse 3: Summe: 5,0 (Pb, Sb, Cr, Cu, Mn, V, Sn)</i>	
<i>PCDD/PCDF</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>0,0000001 (0,1 ng/Nm<sup>3</sup>)</i>

**Tabelle 2:** Entwicklung der Grenzwerte für Müllverbrennungsanlagen; C<sub>org</sub>: organische Stoffe, angegeben als Gesamtkohlenstoff [Stegemann, Knoche 1992, Herbell et al 1989].

Die Verfahren zur Rauchgasreinigung beruhen auf Grundoperationen der Verfahrenstechnik und sind für die Rauchgasreinigung angepaßt worden. Aufgrund der Einsatzmöglichkeit unterschiedlicher Verfahren und der Möglichkeit, den Aufbau variieren zu können, führt dies in der Praxis zu einer sehr großen Zahl verschiedener Rauchgasreinigungsstrecken. Die Verfahrensauswahl wird nicht nur von wirtschaftlichen Aspekten bestimmt, sondern auch Platzbedarf, Auflagen der Behörden, mögliche Lieferanten (Patente), die Entsorgungsmöglichkeiten der Reststoffe, der Chemikalienbedarf oder schon vorhandene Verfahrensstufen sind von Bedeutung.

In den folgenden Abschnitten wird auf die Technik der Rauchgasreinigung näher eingegangen. Der genaue Aufbau der Rauchgasreinigungsstrecken der bilanzierten Anlagen wird in Kapitel 6 beschrieben.

## 4.1 Staubabscheidung

Die Abscheidung von Flugstäuben aus dem Rauchgas ist in der Regel die erste Verfahrensstufe in der Rauchgasreinigung. Für die Staubabscheidung aus dem Rauchgas von Verbrennungsanlagen werden heute Zyklone, Elektrofilter oder Gewebefilter eingesetzt. Typische Konzentrationswerte von Inhaltsstoffen in Filterstäuben sind in Tabelle 3 aufgeführt.

	<i>Konzentrationen in ppm</i>		<i>Konzentrationen in ppm</i>
<i>Al</i>	<i>25000 - 120000</i>	<i>Mn</i>	<i>400 - 4000</i>
<i>As</i>	<i>40 - 200</i>	<i>Na</i>	<i>15000 - 80000</i>
<i>Ca</i>	<i>40000 - 340000</i>	<i>Ni</i>	<i>100 - 1000</i>
<i>Cd</i>	<i>100 - 1400</i>	<i>Pb</i>	<i>2500 - 25000</i>
<i>Cl</i>	<i>30000 - 200000</i>	<i>S</i>	<i>10000 - 50000</i>
<i>F</i>	<i>100 - 3000</i>	<i>Sb</i>	<i>150 - 2500</i>
<i>Fe</i>	<i>10000 - 60000</i>	<i>Si</i>	<i>40000 - 200000</i>
<i>Hg</i>	<i>1 - 10</i>	<i>Sn</i>	<i>500 - 6000</i>
<i>K</i>	<i>30000 - 160000</i>	<i>Ti</i>	<i>3000 - 20000</i>
<i>Mg</i>	<i>10000 - 20000</i>	<i>Zn</i>	<i>5000 - 100000</i>

**Tabelle 3:** Konzentrationen (in ppm) einzelner Elemente in Filterstäuben [Birnbäum 1996].

In einem Zyklon werden die Staubpartikel aufgrund von Zentrifugalkräften abgetrennt. Zyklone sind relativ einfach aufgebaut und auch bei hohen Temperaturen einsetzbar. Im Vergleich zu anderen Staubabscheidern ist der Abscheidegrad eines Zyklons gering. Nur der grobe Anteil des Flugstaubs kann aus dem Rauchgas entfernt werden, so daß Zyklone nur als Vorabscheider verwendbar sind.

Überwiegend wird bei den heute in der Bundesrepublik Deutschland betriebenen Abfallverbrennungsanlagen ein Elektrofilter eingesetzt. Die Abscheidung der Partikel erfolgt im Elektrofilter durch die Einwirkung elektrostatischer Kräfte. Für solche Filter sprechen der geringe Energiebedarf und die Unempfindlichkeit gegenüber Temperaturspitzen.

In Gewebefiltern werden die Staubpartikel an dem gasdurchlässigen Filtermaterial abgetrennt. In der sich bildenden Feststoffschicht kann eine zusätzliche Abscheidung von HCl, SO<sub>2</sub>, Schwermetallen oder Kohlenwasserstoffverbindungen durch Adsorptionsvorgänge erfolgen. Die Abscheidegrade eines Gewebefilters im Feinstaubbereich sind besser als in einem Elektrofilter, aber es entsteht ein höherer Druckverlust, der zu einem höheren Energiebedarf führt. Ein weiterer Nachteil ist die

begrenzte Temperaturbeständigkeit des Filtermaterials, die auf etwa 200 °C beschränkt ist.

## 4.2 Absorptionsverfahren zur Abscheidung von HCl, HF, SO

Zur Abscheidung der Schadgase HCl, HF und SO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas werden in der Literatur drei grundsätzliche Verfahren unterschieden. Neben den in Deutschland weit verbreiteten nassen Verfahren gibt es auch trockene und quasitrockene Absorptionsverfahren [Reimann 1993]. Die quasitrockenen Verfahren werden auch als halb- oder semitrockene Verfahren bezeichnet. Eine gute Erläuterung dieser unterschiedlichen Betriebsweisen findet man bei Michele [Michele 1984]. Während in diesem Kapitel nur auf das nasse Verfahren eingegangen wird, werden die beiden anderen Verfahren in Abschnitt 4.3 vorgestellt.

Bei den "nassen" Verfahren wird ein flüssiges Absorptionsmedium eingesetzt. Das Rauchgas wird in einem Wäscher mit der flüssigen Waschlösung, dem Absorbens, in Kontakt gebracht. Die Schadgase HCl und SO<sub>2</sub> werden von der flüssigen Phase aufgenommen. Die mit den Schadstoffen beladene Phase wird flüssig aus dem Reaktionsraum ausgeschleust. In der Regel gibt es in der Rauchgasreinigungsstrecke zwei nacheinander angeordnete Washstufen.

In der ersten Stufe, die mit einer stark sauren Waschlösung betrieben wird, erfolgt eine bevorzugte Absorption von HCl. Aufgrund seiner chemischen Eigenschaften wird SO<sub>2</sub> von stark sauren Lösungen nur in geringem Maß absorbiert.

Die Abtrennung von SO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas erfolgt im zweiten Wäscher. Als Absorptionsmittel dient eine wäßrige nahezu neutrale Lösung (pH-Wert um 7). Bei Einstellung des pH-Werts meist mit NaOH bildet sich zunächst Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, das durch weitere Oxidationsprozesse in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umgewandelt wird.

Im Fall eines nassen Absorptionsverfahrens müssen pro Tonne verbranntem Abfall ca. 0,2 bis 0,5 m<sup>3</sup> Abwasser aus den Wäschern abgeführt werden [Jekel et al. 1991]. Für die weitere Behandlung dieser Abwässer, den sogenannten Absalzungen, gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten. Im Fall einer abwassererzeugenden Betriebsweise der Rauchgasreinigung wird nach mehreren Reinigungsschritten ein chlorid- und sulfathaltiges Abwasser an die Kläranlage abgegeben.

Ein abwasserfreier Betrieb erfordert dagegen ein Eindampfen der entstehenden Salzlösungen. Zu diesem Zweck wird direkt nach dem Kessel oder nach dem Entstaubungsaggregat ein Sprühtrockner in der Rauchgasreinigungsanlage installiert, in dem die Salzlösungen aus den Wäschern eingedampft werden. Die zum Großteil staubförmig anfallenden Salze erfordern immer eine dem Sprühtrockner nachgeschaltete

### 13 Stoffstromanalysen zur abwasserfreien und -erzeugenden Verfahrenskonzeption von "nassen"

**Rauchgasreinigungsanlagen** Forschungszentrum Karlsruhe 1995; Achternbosch, Richers.

Entstaubungseinrichtung. Ist der Sprühtrockner direkt hinter dem Kessel angeordnet, so werden die Rauchgasreinigungsprodukte mit dem Flugstaub vermischt.

### 4.3 Trockene und quasitrockene Rauchgasreinigung

Trockene Rauchgasreinigungsverfahren setzen trocken zugeführte Sorbentien zur Abscheidung gasförmiger Schadstoffe ein. Die abreagierten bzw. beladenen Sorbentien werden in trockenem Zustand abgezogen.

Im Fall der halbtrockenen Verfahren wird das Sorbens als Lösung oder in einer Flüssigkeit suspendiert zugeführt. Teilweise ist eine chemische Reaktion in der flüssigen Phase möglich. Aufgrund der gewählten Temperaturbedingungen, wird das abreagierte Sorbens trocken aus dem Rauchgasstrom entfernt.

Die halbtrockenen und trockenen Verfahren arbeiten zwar immer abwasserfrei, aber es ist ein höherer Chemikalienbedarf zum Betrieb erforderlich. Der Chemikalienbedarf läßt sich durch einen stöchiometrischen Faktor  $\lambda$  charakterisieren, der das Verhältnis benötigte Äquivalente Chemikalien zu umzusetzende Schadstoffe ausdrückt. Im einzelnen gibt Reimann folgende Werte für den stöchiometrischen Faktor an [Reimann 1993]:

trockene Verfahren	$\leq$	$\lambda = 3,50,$
quasitrockene Verfahren	$\leq$	$\lambda = 1,80,$
nasse Verfahren		$\lambda = 1,05.$

Der geringste Chemikalienbedarf würde bei stöchiometrischer Umsetzung mit  $\lambda = 1$  erreicht. Die nassen Verfahren, die verfahrenstechnisch aufwendiger sind, kommen dem idealen Wert schon sehr nahe.

Wird bei den trockenen Verfahren das Rauchgas auf eine Temperatur von etwa 150 °C abgekühlt, so reduziert sich der Chemikalienbedarf auf einen mittleren Faktor von 2,50.

Aufgrund des höheren Chemikalienverbrauchs entstehen beim Trocken- und Quasitrockenverfahren im Vergleich zum Naßverfahren mehr Reststoffe. Nach Reimann fallen etwa um 50 bis 100% größere Reststoffmengen an [Reimann 1991 b].

Bei den quasitrockenen und trockenen Rauchgasreinigungssystemen können durch Beimischung von Aktivkoks zum Kalk/Kalkstein die Emissionen von PCDD/PCDF und Quecksilber gesenkt werden [Johnke 1994 a, Maier-Schwinning 1993].

#### **4.4 Entstickung**

Für die Entstickung von Rauchgasen aus Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen oder anderen Verbrennungsanlagen können verschiedene Verfahren eingesetzt werden. Die Entstickung erfolgt in der Regel nach dem SCR oder SNCR-Verfahren. Die im Rauchgas enthaltenen Stickoxide reagieren bei dem SCR-Verfahren an einem Katalysator bei ca. 300 °C mit Sauerstoff (O<sub>2</sub>) und Ammoniak (NH<sub>3</sub>) zu Stickstoff (N<sub>2</sub>) und Wasser. Bei dem SNCR-Verfahren läuft die Reaktion dagegen ohne Katalysator in einem Temperaturbereich von 850 bis 1000 °C ab [Mayer-Schwinning 1991]. Hier wird NH<sub>3</sub> direkt in den Feuerraum bzw. den vorderen Kesselbereich eingedüst. Neben NH<sub>3</sub> können bei beiden Verfahren auch andere Stickstoffverbindungen eingesetzt werden.

#### **4.5 Dioxine und Furane**

Die mit dem Abfall in die Anlage eingebrachten polychlorierten Dibenzodioxine und polychlorierten Dibenzofurane (PCDD/PCDF) werden zwar im Feuerraum zerstört, aber bei der Abkühlung der Rauchgase, insbesondere im Temperaturbereich von 200 bis 400 °C, erfolgt eine Neubildung dieser Verbindungen nach der sogenannten de-Novo Synthese [Bruce 1991, Eichberger 1994, Hunsinger 1994, Vogg 1986, 1987]. Aus den verschiedenen Rauchgasbestandteilen werden unter der katalytischen Wirkung verschiedener Metalle, insbesondere von Kupferverbindungen, PCDD/PCDF gebildet.

Mit der 17. Verordnung zum Bundesimmissionsschutzgesetz wurde für Abfallverbrennungsanlagen ein Grenzwert für PCDD/PCDF (0,1 ng TE/Nm<sup>3</sup>) eingeführt, für dessen Einhaltung zusätzliche Verfahren entwickelt werden mußten.

Dieser Grenzwert für PCDD/PCDF-Emissionen kann auf drei grundsätzlich verschiedenen Wegen eingehalten werden. Die katalytische Zerstörung erfolgt an einem Katalysator, der aus dem SCR-Verfahren entwickelt worden ist. Auch dieser Katalysator besteht überwiegend aus Mischoxiden der Elemente Titan, Wolfram und Vanadin. In der Praxis werden in den SCR-Reaktor weitere Katalysatorlagen eingebaut, so daß erst die Entstickung und anschließend die Dioxinzerstörung abläuft.

#### **15 Stoffstromanalysen zur abwasserfreien und -erzeugenden Verfahrenskonzeption von "nassen"**

**Rauchgasreinigungsanlagen** Forschungszentrum Karlsruhe 1995; Achternbosch, Richers.

Neben der katalytischen Zerstörung kann eine Adsorption an Aktivkohle, Koks oder anderen Kohlenstoffarten erfolgen. Für die technische Realisierung gibt es prinzipiell zwei Varianten. In einem Fest- oder Wanderbettadsorber wird von dem Rauchgas eine Aktivkohle- oder Koksschicht durchströmt, wobei die PCDD/PCDF an dem Feststoff adsorbiert werden. Die andere Variante wird als Flugstromverfahren bezeichnet. Hier wird fein gemahlene Aktivkohle in den Rauchgasstrom eingeblasen und an einem nachfolgenden Gewebefilter abgeschieden. Die Abtrennung der PCDD/PCDF erfolgt bei diesem Verfahren insbesondere im Filterkuchen des Gewebefilters.

Eine dritte Möglichkeit zur Entfernung von PCDD/PCDF besteht in der Anwendung von Wasserstoffperoxid in der Kombination mit einem speziellen Katalysator bei Temperaturen von 80 - 120 °C [Schelbert 1994].

Die Entfernung von PCDD/PCDF mit dem katalytischen Verfahren hat im Vergleich zur Adsorption an Aktivkohle im Festbett oder Flugstromadsorber einen entscheidenden Vorteil. Es entstehen keine Reststoffe, die beseitigt werden müssen. Allerdings können mit dem katalytischen Verfahren nur PCDD/PCDF bzw.  $\text{NO}_x$  aus dem Rauchgas entfernt werden. Wird bei dem Flugstromverfahren ein Gemisch aus Aktivkohle und Kalk eingesetzt, so können auch Restbestandteile anorganischer Schadgase aus dem Rauchgas entfernt werden.

#### **4.6 Quecksilber und andere Schwermetalle**

Im Verbrennungsprozeß einer Müllverbrennungsanlage gelangen die meisten Metalle als Oxide, Silikate, Chloride oder Sulfate in die Schlacke, die am Ende des Verbrennungsrosters mit einem speziellen Fördersystem aus dem Feuerraum abgeführt wird. Quecksilber gelangt dagegen fast vollständig als  $\text{HgCl}_2$  in das Rauchgas [Braun 1986, 1989].

Das gasförmige Quecksilber kann in einem Elektrofilter nicht abgeschieden werden. Es erfolgt nur eine geringe Abscheidung durch Adsorption von Quecksilber an der äußeren Oberfläche der Flugstaubpartikel. Der Großteil des Quecksilbers gelangt in das entstaubte Rohgas. Das gut lösliche  $\text{HgCl}_2$  wird im nachfolgenden Wäscher aus dem Rauchgas ausgewaschen. Dieser Prozeß wird durch die hohe Chlorid-Konzentration begünstigt, da  $\text{HgCl}_2$  leicht zu  $\text{HgCl}_3^-$  oder  $\text{HgCl}_4^{2-}$  komplexiert werden kann. Aufgrund dieser Eigenschaften gelangt das Quecksilber bevorzugt in den ersten Wäscher.

## 5 Beschreibung der Anlagen

### 5.1 Müllheizkraftwerk Bamberg

Das Müllheizkraftwerk (MHKW) in Bamberg wird vom "Zweckverband MHKW Bamberg" betrieben. Zwei Linien arbeiten seit 1978, eine dritte Verbrennungsstraße wurde 1981 errichtet [Thomé-Kozmiensky 1994]. Ein weiterer Umbau erfolgte 1990 mit einer Optimierung der Feuerungen und Erweiterung der Rauchgasreinigung um die zweite alkalische SO<sub>2</sub>-Wäscherstufe [Babcock]. Neben Hausmüll werden in Bamberg noch andere Abfallarten thermisch behandelt. Die folgende Tabelle 4 enthält Angaben zur Abfallzusammensetzung.

<i>Hausmüll</i>	<i>ca. 55 %</i>
<i>Gewerbemüll</i>	<i>ca. 30 %</i>
<i>Sperrmüll</i>	<i>ca. 3 %</i>
<i>Klärschlamm</i>	<i>ca. 10 %</i>

**Tabelle 4:** Abfallzusammensetzung in Bamberg, nach [Thomé-Kozmiensky 1994] berechnet.

Diese Angaben stimmen mit den Daten aus anderen Quellen sehr gut überein [Thomé-Kozmiensky 1985]. Im Jahr 1993 wurden 117825 t Abfall und zusätzlich 12423 t Klärschlamm mit einem Trockensubstanzgehalt von ca. 30 % verbrannt [Reimann 1994 a].

Die drei Verbrennungslinien in Bamberg wurden für einen Abfalldurchsatz von je 6 t/h bei einem mittleren Heizwert von 9200 kJ/kg ausgelegt [Reimann 1994 b]. Der Heizwert liegt im Bereich von 8500 bis 11000 kJ/kg [Thomé-Kozmiensky 1994]. Aufgrund der Leistungsbegrenzung durch die Kessel wird ein Durchsatz von ca. 5,5 t/h pro Verbrennungslinie erreicht, so daß in der Anlage insgesamt 16,5 t/h verbrannt werden können [Reimann 1994 a].

Die drei Verbrennungslinien sind mit Gegenschub-Umwälzrosten ausgerüstet, die für eine Verbrennungsleistung von je 17,5 MW vorgesehen sind [Thomé-Kozmiensky 1994]. Weitere technische Daten enthält die folgende Tabelle.



<i>Dampfparameter*</i>	<i>26 bar und 226°C</i>
<i>Rauchgasmenge**</i>	<i>32.000 Nm<sup>3</sup></i>
<i>Gesamtverbrennungsluftmenge**</i>	<i>29.000 Nm<sup>3</sup></i>
<i>Rauchgastemperatur nach Kessel**:</i> <i>zu Beginn der Reisezeit**</i>	<i>240 °C</i>
<i>am Ende der Reisezeit**</i>	<i>300 °C</i>
<i>Schlackeanfall**</i>	<i>296 kg/h (trocken)</i>
<i>Flugstaubmengen**</i>	<i>20 kg/t<sub>A</sub></i>

**Tabelle 5:** Technische Daten des MHKW Bamberg für eine Verbrennungslinie.  
t<sub>A</sub>: Tonne Abfall; \*: [Thomé-Kozmiensky 1994]; \*\*: [Reimann 1994 a].

Jeder Verbrennungslinie ist eine Rauchgasreinigungsstraße zugeordnet. Zur Abscheidung von Staub, HCl, SO<sub>2</sub> und anderen Schadstoffen sind ein Elektrofilter, ein HCl-Wäscher und ein SO<sub>2</sub>-Wäscher in der genannten Reihenfolge installiert [Thomé-Kozmiensky 1994]. Der SO<sub>2</sub>-Wäscher wurde durch die Anforderungen der TA Luft von 1986 erforderlich [Reimann 1994 d]. Die Rauchgasreinigungsanlage muß für die Einhaltung der Grenzwerte nach der 17. BImSchV um weitere Verfahrensschritte ergänzt werden [Reimann 1994 b]. Bis 1996 werden eine SCR-Anlage und ein Flugstromverfahren nachgerüstet [Reimann 1994 a].

Die Abwässer aus den drei Rauchgasreinigungsstraßen werden einer gemeinsamen Abwasserbehandlungsanlage zugeführt. Das Prinzip dieser Anlage wird in Abschnitt 6.2 erläutert. Die in der Anlage anfallenden Reststoffe werden nach dem "Bamberger Modell" entsorgt. Der Staub aus dem Elektrofilter und die Schlämme aus der Abwasserreinigung werden ohne Einsatz zusätzlicher Stoffe vermisch. Es entsteht ein Feststoff, der in einer obertägigen Sonderabfalldeponie abgelagert wird [Reimann 1994 b].

## 5.2 Müll- und Klärschlammverbrennungsanlage Krefeld

**Die Müll- und Klärschlammverbrennungsanlage (MKVA) in Krefeld nahm 1974 den Betrieb mit zwei Verbrennungslinien auf. Eine dritte Verbrennungseinheit steht seit 1982 zur Verfügung. Von den drei Verbrennungslinien durften bis zum Jahre 1994 immer nur zwei gleichzeitig betrieben werden. Wie an anderen Standorten werden in Krefeld neben Hausmüll auch andere Abfallstoffe verbrannt.**

<i>Hausmüll</i>	<i>69 %</i>
<i>Gewerbemüll</i>	<i>18 %</i>
<i>Sperrmüll</i>	<i>7 %</i>
<i>Klärschlamm</i>	<i>6 %</i>

**Tabelle 6:** Zusammensetzung des Abfalls in Krefeld [Beck 1994]

**In Krefeld wurden 1994 insgesamt 219000 t Abfall und 13000 t (TS) Klärschlamm verbrannt. Mit 16589 Betriebsstunden ergibt sich für einen Kessel ein mittlerer Durchsatz von 14t/h an Abfall und Klärschlamm-Trockensubstanz [Beck 1995].**

**Die drei Verbrennungslinien sind mit Walzenrostfeuerungen ausgerüstet. Im Kessel wird Dampf mit einer Temperatur von 375 °C und einem Druck von 22 bar erzeugt. Dieser Dampf wird zur Strom- und Fernwärmeproduktion eingesetzt.**

**Die Rauchgasreinigungsanlagen der 3 Verbrennungsstraßen sind identisch aufgebaut. Im Rahmen der vorliegenden Studie wurden die alten Rauchgasreinigungsanlagen bilanziert, für die Datenmaterial zur Verfügung gestellt werden konnte. In diesen Anlagen wurden die Rauchgase nach Verlassen des Kessels in einem Elektrofilter entstaubt. In zwei nachfolgenden Wäschern wurden dann HCl und SO<sub>2</sub> entfernt. Die Abwässer werden nach einer Neutralisation und Gipsabtrennung an eine Kläranlage abgegeben.**

**Aufgrund der verschärften Anforderungen durch die 17. BImSchV wurden neue Rauchgasreinigungsanlagen für die drei Kessel gebaut und seit Beginn 1995 in Betrieb genommen. Die Entstaubung direkt nach dem Kessel erfolgt in einem Gewebefilter, so daß zwischen dem Kessel und dem Gewebefilter eine Quenche zur Rauchgaskühlung erforderlich wurde. Anschließend werden in einem zweistufigen Wäschersystem HCl und SO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas entfernt. In der folgenden Rauchgasreinigungsstufe werden NO und PCDD/PCDF nach dem SCR-Verfahren bzw. oxidativ zerstört. Ein Flugstromverfahren bildet als sogenanntes Polzeifilter die letzte Stufe in den neuen Rauchgasreinigungsanlagen.**

**Neben den Rauchgasreinigungsanlagen werden in den nächsten Jahren auch neue Kessel gebaut, da die vorhandenen Kessel aufgrund des Alters ersetzt werden müssen.**

### 5.3 Müllheizkraftwerk Mannheim

Nördlich von Mannheim betreiben die Energie- und Wasserwerke Rhein-Neckar AG (RHE) ein Heizkraftwerk. Neben drei Heizöl- und Erdgaskesseln sind drei Müllkessel installiert. Die ersten beiden Einheiten gingen 1965 in Betrieb, eine Erweiterung um einen dritten Müllkessel erfolgte 1973. Im Jahre 1986 wurde eine modernere Rauchgasreinigungsanlage zur Einhaltung der TA Luft aufgebaut [Thomé-Kozmiensky 1985, Ullrich 1994]. Von 1988 bis 1990 wurden die Verbrennungsroste und die ersten Kesselzüge in allen drei Kesseln umgestaltet [Albert 1991].

Die Verbrennungsleistung für den Müllkessel 1 beträgt zur Zeit ca. 16 t/h. Für die Müllkessel 2 und 3 wird ein Durchsatz von 10 t/h angegeben. An anderer Stelle werden für den stündlichen Durchsatz  $1 \times 20 t_A/h$  und  $2 \times 12 t_A/h$  mitgeteilt [Thomé-Kozmiensky 1994]. Die Unterschiede ergeben sich aus den Heizwertveränderungen [Ullrich 1994].

Das Bunkervolumen beträgt  $6000 m^3$  ( $3000 m^3$  [Thomé-Kozmiensky 1985]). Die Vergrößerung des Bunkers führte zu einer besseren Vermischung und damit besseren Homogenisierung der Abfälle, so daß die durchschnittliche Belastung der Kessel von 80 auf 90 % der ursprünglichen maximalen Auslegungsdaten gesteigert werden konnte [Ullrich 1994]. Weitere Daten enthält Tabelle 7.

Zeitraum		1992/93	1991/92	1990/91
verbrannte Restmüllmengen	$10^3 t$	228	227	201
davon aus Mannheim	$10^3 t$	170	187	189
Hausmüll aus Mannheim	%	35	40	50
Gewerbemüll aus Mannheim	%	38	37	37
Sonstiger Müll aus Mannheim	%	27	23	13
Heizwert	MJ/kg	9,53	9,63	9,76
1984: 8,59MJ/kg*				
Wärmeerzeugung aus Restmüll	$10^6 kWh$	479	484	440
Betriebsstunden				
Müllkessel 1	h/a	5706	6661	6255
Müllkessel 2	h/a	7111	6759	6012
Müllkessel 3	h/a	6913	5886	4816

**Tabelle 7:** Daten zum MHKW Mannheim [Schönleber 1994]; \*: Angabe aus [Thomé-Kozmiensky 1985]

Die Müllverbrennungsanlage in Mannheim unterscheidet sich in zwei Punkten von denen an anderen Standorten. Die Dampfparameter liegen mit 120 bar und 500 °C deutlich über den üblichen Werten. Außerdem werden die Rauchgase der drei Müllkessel in nur zwei Rauchgasreinigungsstraßen behandelt. Es ist also nicht an jedem Müllkessel eine Rauchgasreinigungsstraße angeschlossen.

Die beiden Rauchgasreinigungsanlagen sind aus den folgenden Verfahrensstufen aufgebaut [Schönleber 1994]:

- Elektrofilter
- Sprühtrockner
- Elektrofilter (Wärmetauscher), (Saugzug)
- Wäscher 1 für HCl und Schwermetalle
- Wäscher 2 für SO<sub>2</sub>
- Kamin.

Im Sprühtrockner werden die in den Wäschern anfallenden Salzlösungen eingedampft. Das entstehende Rauchgasreinigungsprodukt wird deponiert.

Die Rauchgasreinigungsanlage wird zur Zeit um eine SCR-Anlage zur Entstickung und einen Aktivkoksfilter ergänzt, so daß die Grenzwerte der 17. BImSchV erfüllt werden können. Der beladene Aktivkoks wird dann in den Müllkesseln verbrannt [Ullrich 1994].

Für die Zukunft ist die Erweiterung um einen vierten Kessel geplant, der pro Stunde 25 t<sub>A</sub> verbrennen soll. Dabei wird von einem Heizwert von 9200 kJ/kg ausgegangen. Um die Dampfparameter von 500 °C und 120 bar ohne Hochtemperaturkorrosionsprobleme einhalten zu können, wird ein kleiner Zusatzkessel installiert. Dieser wird mit Erdgas betrieben und das entstehende Rauchgas wird mit in die Rauchgasreinigung abgeleitet. [Ullrich 1994]

#### **5.4 Müllheizkraftwerk Göppingen**

Die Müllverbrennungsanlage (MHKW) Göppingen arbeitet seit 1975 mit zwei Verbrennungslinien. Als Besonderheit ist die 1983 gebaute Homogenisierungsanlage zu erwähnen, deren zentrales Bauteil aus einer großen Trommel besteht. In dieser Trommel, die zur Zeit nicht betrieben wird, wurden die Abfälle und Klärschlamm bei 80 °C durchmischt und getrocknet. Die mittlere Verweilzeit der Abfälle in der Trommel betrug 8h [Magg 1995].

#### **21 Stoffstromanalysen zur abwasserfreien und -erzeugenden Verfahrenskonzeption von "nassen"**

**Rauchgasreinigungsanlagen** Forschungszentrum Karlsruhe 1995; Achternbosch, Richers.

Die zum gegenwärtigen Zeitpunkt verbrannten Abfälle bestehen zu etwa 70 % aus Hausmüll und zu 30 % aus Gewerbeabfall. Eine Mitverbrennung von Klärschlamm erfolgte nur während des Betriebs mit der Homogenisierungstrommel [Magg 1995]. Insgesamt wurde 1994 eine Abfallmenge von 117000 t verbrannt [Magg 1995]. Aufgrund des in den letzten Jahren angestiegenen und stark schwankenden Heizwertes betrug der Durchsatz im Mittel pro Straße 9,5t/h, geplant waren ursprünglich 12t/h.

Die Verbrennungslinien sind mit Walzenrostsystemen ausgerüstet, für die Dampfparameter wird ein Druck von 39 bar bei 410 °C genannt [Thomé-Kozmiensky 1994]. Der erzeugte Dampf wird zur Gewinnung elektrischer Energie genutzt bzw. an ein Fernwärmenetz abgegeben.

Die Rauchgasreinigungsanlage wurde 1985 und 1987 erweitert. Sie besteht heute aus einem Zyklon, Sprühtrockner, einem nachgeschalteten Elektrofilter und zwei Wäschern. Mit diesem System gelingt die Einhaltung der 17. BImSchV mit der Ausnahme der PCDD/PCDF. Für die Zukunft ist ein Ersatz der beiden alten Kessel durch eine neue Verbrennungslinie geplant.

## 6 Stoffbilanzen der Anlagen

### 6.1 Datenlage

Eine geschlossene Bilanzierung verschiedener Stoffe in der Rauchgasreinigungsanlage von Müllverbrennungsanlagen ist nur möglich, wenn ausreichend viele und auch belastbare Meßdaten von verschiedenen Punkten der Rauchgasreinigungsstrecke vorhanden sind. Für eine umfassende Bilanzierung entlang der Rauchgasreinigungsstrecke sind folgende Daten erforderlich:

- Rohgasdaten nach dem Kesselausgang. Hierin ist der Staubanteil (Filterstaub) mit einbezogen,
- Rauchgasdaten nach dem Sprühtrockner,
- Daten zu den Mengen und Inhaltsstoffen der Waschflüssigkeiten aus den sauren bzw. alkalischen Wäschern (Absalzungen),
- Konzentrationsangaben im Abwasser entlang der Abwasserbehandlungsanlagen,
- Reingasdaten,
- Zusammensetzung der zu deponierenden Reststoffe,
- Daten zu den Mengen der benötigten Hilfschemikalien.

Bei der Datensammlung traten zum Teil große Schwierigkeiten auf: Meßwerte entlang der Rauchgasreinigungsanlage sind in der Regel nicht vorhanden. Die Betreiber der Müllverbrennungsanlagen sind verpflichtet, das Reingas am Ende der Rauchgasreinigungsstrecke am Kamin zu messen, nicht aber die Schadstoffgehalte im Rohgas oder an einzelnen Punkten in der Rauchgasreinigungsanlage. Diese Meßwerte werden im allgemeinen für den Betrieb der Rauchgasreinigungsanlage nicht benötigt. Für eine Bilanzierung sind aus diesem Grund nur in geringem Maße Daten von Meßstellen aus der Rauchgasreinigungsanlage vorhanden.

Außerdem unterliegen die Meßwerte aufgrund der sich laufend ändernden Müllzusammensetzung zum Teil großen Schwankungen. Brauchbare Mittelwerte für eine verlässliche Bilanzierung können nur erhalten werden, wenn über längere Zeiträume regelmäßig Messungen durchgeführt werden. Oft werden entlang der Rauchgasreinigungsstrecke nur innerhalb sehr kurzer Zeiträume Meßdaten bestimmt, so daß die Aussagekraft dieser Daten eingeschränkt ist. Vor diesem Hintergrund erklärt es sich, daß die Datenlage bei den vier untersuchten Müllverbrennungsanlagen sehr unterschiedlich ist.

Für alle Anlagen gilt, daß die Neutralisationsmittelverbräuche auf den pro Jahr verbrauchten Mengen beruhen. Für die den Deponien zugeführten Feststoffen liegen nur die Ergebnisse einzelner Analysen und die pro Jahr angelieferten Mengen vor.

Das **MHKW Bamberg** ist von allen untersuchten Anlagen am besten dokumentiert. Zum Reingas, den Absalzungen aus den Wäschern und den Reststoffen existieren Daten, die auf längeren Meßzeiträumen beruhen. Dies gilt auch für die Volumenströme in der Abwasserbehandlungsanlage. Außerdem wurden für den Gesamtablauf zur städtischen Kläranlage einzelne Meßdaten zur Verfügung gestellt. Aufgrund des vorliegenden Datenmaterials aus der Rauchgasreinigungsstrecke und der Abwasserbehandlungsanlage gelang für das MHKW Bamberg eine geschlossene Bilanzierung.

Für die drei anderen Anlagen stand erheblich weniger Datenmaterial zur Verfügung. Hier existieren nur punktuell Daten, so daß eine exakte Bilanzierung dieser Anlagen nicht möglich war.

Die zur Verfügung gestellten Daten für die **MKVA Krefeld** umfassen Jahresmittelwerte für SO<sub>2</sub> und HCl sowie einzelne Meßdaten für Hg im Reingas. Für die Abläufe der Wäscher und die Zuläufe zur Kläranlage konnten Daten von Monatsproben zur Verfügung gestellt werden. Mit Hilfe von Modellrechnungen und Plausibilitätsannahmen konnte die Rauchgasreinigungsanlage bilanziert werden.

Bei dem MHKW **Mannheim** wurde für die Roh- und Reingaskonzentrationen von mitgeteilten Erfahrungswerten ausgegangen, die u.a. auf Messungen vom Forschungszentrum Karlsruhe oder anderen Meßinstituten beruhen. Es fehlen Konzentrationsangaben zu den Absalzungen aus den einzelnen Wäschern, so daß die beiden Wäscher nicht getrennt betrachtet werden konnten. Sie mußten zusammen als eine Einheit bilanziert werden. Für das Rauchgasreinigungsprodukt konnte nur eine Angabe zur Zusammensetzung mitgeteilt werden.

Für das **MHKW Göppingen** wurden Erfahrungswerte für die Roh- und Reingaskonzentrationen mitgeteilt, die zum Teil mit den Daten aus einem BMFT-Bericht übereinstimmen [Hick 1991]. Die Angaben in dem BMFT-Bericht sind allerdings teilweise nicht nachvollziehbar. Es handelt es sich überwiegend um Ergebnisse aus kurzzeitigen Meßkampagnen, die 1987 durchgeführt worden sind. Aus diesem Grund konnten nur wenige Informationen für diese Studie verwendet werden. Außerdem existieren Informationen von den Betreibern über die Volumenströme der Wäscher.





Da die Abwässer aus den Verbrennungslinien in Bamberg eine gemeinsame Abwasserbehandlungsanlage durchlaufen, erfolgt die Bilanzierung über die drei installierten Verbrennungslinien mit einem Gesamtdurchsatz von 16,5 t/h [Reimann 1994 a].

In der Abwasserbehandlungsanlage wird in der Neutralisationsstufe 1 das in Form von Salzsäure aus dem Rauchgas abgeschiedene Chlor mit Kalkmilch neutralisiert. Es entsteht gut lösliches Calciumchlorid. Dabei wird Kalkmilch im Überschuß eingesetzt, so daß ein Teil der Schwermetalle bei diesen basischen Bedingungen als Hydroxide ausfällt. Zudem fällt in der Neutralisationsstufe 1 etwa 20 % des Schwefels aus den HCl-Wäschern als Gips aus.

Die eigentliche Schwermetallabtrennung erfolgt durch Zugabe des Fällungsmittels TMT-15. Nach dem Absetzen der Niederschläge wird das calciumchloridhaltige Klarwasser größtenteils in die "Umsalzungsstufe" eingeleitet. Dort wird die Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-haltige Waschflüssigkeit aus dem SO<sub>2</sub>-Wäscher zugeführt. Das leicht lösliche Natriumsulfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) wird in das schwerlösliche Calciumsulfat (CaSO<sub>4</sub>) umgewandelt.

Nach der Kristallisationsstufe erfolgt eine weitere Abwasserbehandlung mit TMT-15 zur Abscheidung der Schwermetalle. Der ausgefallene Gips wird dem Schlammabsetzbecken zugeleitet und der Schlamm anschließend in der Zentrifuge entwässert. Das Abwasser wird dann der städtischen Kanalisation zugeleitet. In der folgenden Tabelle sind die zur Verfügung gestellten Daten zusammengestellt:

	<i>Konzentration:</i>	<i>Fracht:</i>
<i>Müllinput:</i>		<i>m<sub>Cl</sub></i> : 4,1 - 10,7 (6,9) kg/t <i>m<sub>S</sub></i> : 3,1 - 4,8 (4,0) kg/t <i>m<sub>Hg</sub></i> : 0,0005 - 0,011 (0,002) kg/t <i>m<sub>cd</sub></i> : < 0,001 - 0,033 (0,01) kg/t <i>m<sub>Pb</sub></i> : 0,3 - 1,8 (0,6) kg/t
<i>Rohgas:</i>		<i>m<sub>Cl</sub></i> : 4,08 - 8,67 (6,1) kg/t <i>m<sub>S</sub></i> : 1,4 - 2,6 (2,2) kg/t <i>m<sub>Hg</sub></i> : 0,0005 - 0,006 (0,0018) kg/t <i>m<sub>cd</sub></i> : < 0,001 - 0,01 (0,008) kg/t <i>m<sub>Pb</sub></i> : 0,13 - 0,35 (0,17) kg/t
<i>Schlackeanteil:</i>		<i>m<sub>Cl</sub></i> : 0,11 - 2,03 (0,9) kg/t <i>m<sub>S</sub></i> : 1,6 - 2,2 (1,9) kg/t <i>m<sub>Hg</sub></i> : 0,00003 - 0,007 (0,0002) kg/t <i>m<sub>cd</sub></i> : 0,00003 - 0,02 (0,003) kg/t <i>m<sub>Pb</sub></i> : 0,17 - 1,5 (0,5) kg/t

**Tabelle 8:** Konzentrations- und Frachtdaten zum MHKW Bamberg. Die Werte in Klammern sind die Mittelwerte [Reimann 1994 a, 1994 c].

<i>Filterstaub, Kesselasche:</i>		<i>m<sub>Cl</sub>:</i> 0,8 - 1,1 (1,0) kg/t <i>m<sub>S</sub>:</i> 0,5 - 1,1 (0,93) kg/t <i>m<sub>Hg</sub>:</i> 0,00002 - 0,00015 (0,00006) kg/t <i>m<sub>Cd</sub>:</i> 0,001 - 0,01 (0,008) kg/t <i>m<sub>Pb</sub>:</i> 0,13 - 0,34 (0,17) kg/t
<i>HCl-Wäscher:</i>	<i>c<sub>Cl</sub>:</i> 14400 - 32000 mg/l <i>c<sub>S</sub>:</i> 133,3 - 1300 mg/l <i>c<sub>Hg</sub>:</i> (6,89 mg/l) <i>c<sub>Cd</sub>:</i> (0,59 mg/l) <i>c<sub>Pb</sub>:</i> (13,5 mg/l)	<i>m<sub>Cl</sub>:</i> 3,04 - 6,77 (4,6) kg/t <i>m<sub>S</sub>:</i> 0,03 - 0,27 (0,16) kg/t <i>m<sub>Hg</sub>:</i> 0,0003 - 0,005 (0,0015) kg/t <i>m<sub>Cd</sub>:</i> 0,00007 - 0,00021 (0,00012) kg/t <i>m<sub>Pb</sub>:</i> 0,0014 - 0,0058 (0,0028) kg/t
<i>SO<sub>2</sub>-Wäscher:</i>	<i>c<sub>Cl</sub>:</i> 4100 - 15100 mg/l <i>c<sub>S</sub>:</i> 17980 - 23440 mg/l <i>c<sub>Hg</sub>:</i> (1,8 mg/l) <i>c<sub>Cd</sub>:</i> (0,89 mg/l) <i>c<sub>Pb</sub>:</i> (3,73 mg/l)	<i>m<sub>Cl</sub>:</i> 0,21 - 0,79 (0,5) kg/t <i>m<sub>S</sub>:</i> 0,94 - 1,22 (1,11) kg/t <i>m<sub>Hg</sub>:</i> 0,000009 - 0,00015 (0,000094) kg/t <i>m<sub>Cd</sub>:</i> 0,000007 - 0,000083 (0,000046) kg/t <i>m<sub>Pb</sub>:</i> 0,00007 - 0,00042 (0,00019) kg/t
<i>Zulauf zur Kanalisation:</i>	<i>c<sub>Cl</sub>:</i> 4100 - 17600 mg/l <i>c<sub>S</sub>:</i> 430 - 590 mg/l <i>c<sub>Hg</sub>:</i> (0,003 mg/l) <i>c<sub>Cd</sub>:</i> (< 0,01 mg/l) <i>c<sub>Pb</sub>:</i> (< 0,1 mg/l)	<i>m<sub>Cl</sub>:</i> 1,21 - 5,20 kg/t <i>m<sub>S</sub>:</i> 0,13 - 0,17 kg/t <i>m<sub>Hg</sub>:</i> (9 · 10 <sup>-7</sup> kg/t) <i>m<sub>Cd</sub>:</i> (< 3 · 10 <sup>-6</sup> kg/t) <i>m<sub>Pb</sub>:</i> (< 3,0 · 10 <sup>-5</sup> kg/t)
<i>Reingas:</i>	<i>c<sub>HCl</sub>:</i> 0,8 - 6,5 (2,2) mg/Nm <sup>3</sup> <i>c<sub>SO<sub>2</sub></sub>:</i> 2,4 - 29,5 (6,6) mg/Nm <sup>3</sup> <i>c<sub>Hg</sub>:</i> 0,029 - 0,049 (0,037) mg/Nm <sup>3</sup> <i>c<sub>Cd</sub>:</i> < 0,0008 - 0,0033 (0,0009) mg/Nm <sup>3</sup> <i>c<sub>Pb</sub>:</i> 0,0059 - 0,07 (0,041) mg/Nm <sup>3</sup>	<i>m<sub>HCl</sub>:</i> 0,004 - 0,034 (0,011) kg/t <i>m<sub>SO<sub>2</sub></sub>:</i> 0,01 - 0,15 (0,03) kg/t <i>m<sub>Hg</sub>:</i> 0,00015 - 0,00026 (0,00019) kg/t <i>m<sub>Cd</sub>:</i> < 0,000004 - 0,000017 (0,000005) kg/t <i>m<sub>Pb</sub>:</i> 0,00003 - 0,00036 (0,00021) kg/t

**Tabelle 8 (Fortsetzung):** Konzentrations- und Frachtdaten zum MHKW Bamberg. Die Werte in Klammern sind die Mittelwerte [Reimann 1994 a, Reimann 1994 c].

Die Angaben zum Müllinput und die Rohgasfracht in Tabelle 8 wurden durch Summierung über sämtliche Reststoffe und Emissionen berechnet (Quelle: [Reimann 1994 c]). Angegeben werden die auftretenden Minimal- bzw. Maximalwerte sowie die Mittelwerte in Klammern. Die Daten zu den Frachten in den Wäschern wurden von den Autoren mit Hilfe der zur Verfügung gestellten Konzentrationsangaben und dem "Fließschema Abwasser" berechnet und mit veröffentlichten Daten (Quelle: [Reimann 1994 c]) verglichen. Als problematisch erweisen sich die Konzentrationsangaben zu den Schwermetallen. Hier liegen teilweise nur sehr wenig Werte ohne Angabe der Schwankungsbereiche vor. Dies gilt insbesondere für den Ablauf zur Kanalisation.

Neben den aufgeführten Daten stehen auch Angaben zum jährlichen Verbrauch an Hilfschemikalien für den Betrieb der Rauchgasreinigungsanlage zur Verfügung, die in der folgenden Tabelle 9 aufgeführt sind.

<i>Hilfsstoffe:</i>	<i>Verbrauch [t/a]</i>
<i>CaO:</i>	827,66
<i>NaOH (50 %):</i>	951,36
<i>TMT-15:</i>	16,12

**Tabelle 9:** Jährlicher Verbrauch an Hilfschemikalien in der Rauchgasreinigungsanlage des MHKW Bamberg [Reimann 1994 a].

Die Konzentrationswerte aus Tabelle 8 und die Abwassermengen aus dem "Fließschema Abwasser" stellen die Grundlage der Bilanzierung dar. Der Wasserbedarf (Zulauf) in den Wäschern beträgt nach den Angaben im "Fließschema Abwasser" 889,6 l/t<sub>A</sub>. Davon verbleiben 626,4 l/t<sub>A</sub> im Rauchgas, so daß nur 263,3 l/t<sub>A</sub> als Ablauf die Wäscher verlassen.

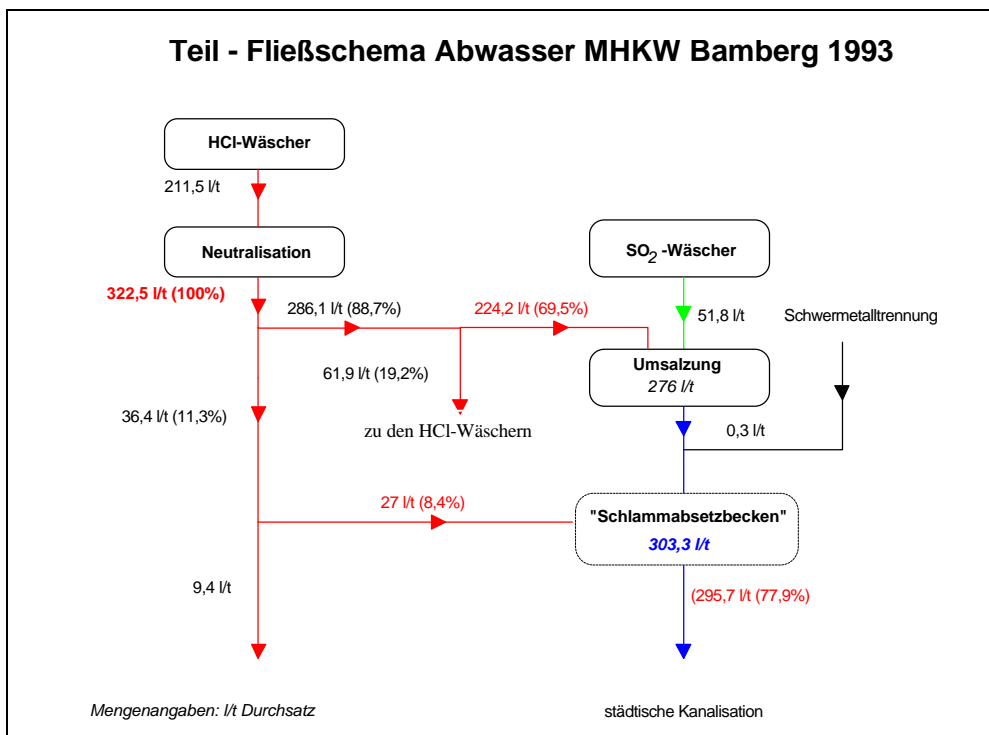
Zur Neutralisation der sauren Abläufe der HCl-Wäscher (3489 l/h) wird eine wäßrige Suspension von CaO eingesetzt. Mit 7894 Betriebsstunden der Anlage ergibt sich mit dem Jahresverbrauchswert an CaO ein Verbrauch von 104,8 kg/h (1869 mol/h). Diese Menge ist in 490 l/h Wasser gelöst. Mit 1869 mol/h CaO können 3738 mol/h HCl neutralisiert werden. Es wird mit einem deutlichen Überschuß gearbeitet, denn es fallen nur 1417 - 3149 mol/h HCl an.

Der Verbrauch an 50%iger Natronlauge errechnet sich zu 120 kg/h. Bei einer verbrannten Müllmenge von 16,5 t/h und einem Dichtewert von 1,522 kg/l ergibt sich ein Verbrauch an Natronlauge von 78,8 l/h. Im Fließschema Abwasser werden 79,5 l/h angegeben.

Wie in Abbildung 2 "Fließschema Abwasser" dargestellt, wird zur Schwermetallfällung in den Flockungsbehälter und in den Vorlagebehälter TMT-15 zugegeben. Der mittlere TMT-15-Verbrauch beträgt ca. 2,25 l/h bzw. ca. 0,14 l/t<sub>A</sub>. Aus der in Tabelle 9 aufgeführten jährlichen Verbrauchsmenge an TMT-15 und der 1993 verbrannten Abfallmenge von 130248 t errechnet sich ein TMT-15-Verbrauch von etwa 0,12 kg/t

Die anfallende Abwassermenge von 600 l/h am Ausgang der Neutralschlammbehälter enthält 7 % Trockenrückstand. Der Neutralschlamm enthält einen Chlorid- bzw. Schwefelgehalt von 161 g/kg Trockenmasse bzw. 15,3 g/kg Trockenmasse. Pro Stunde fällt Schlamm mit ca. 45 - 50 kg Trockenmasse an [Reimann 1994 a].

In der folgenden Abbildung 3 sind die auf 1 Tonne Abfall bezogenen Abwassermengen dargestellt, da die Bilanzierung auf eine Tonne Abfall bezogen wird. Im Vergleich zu dem "Fließschema Abwasser" (Abbildung 2) wurde das Bild vereinfacht.

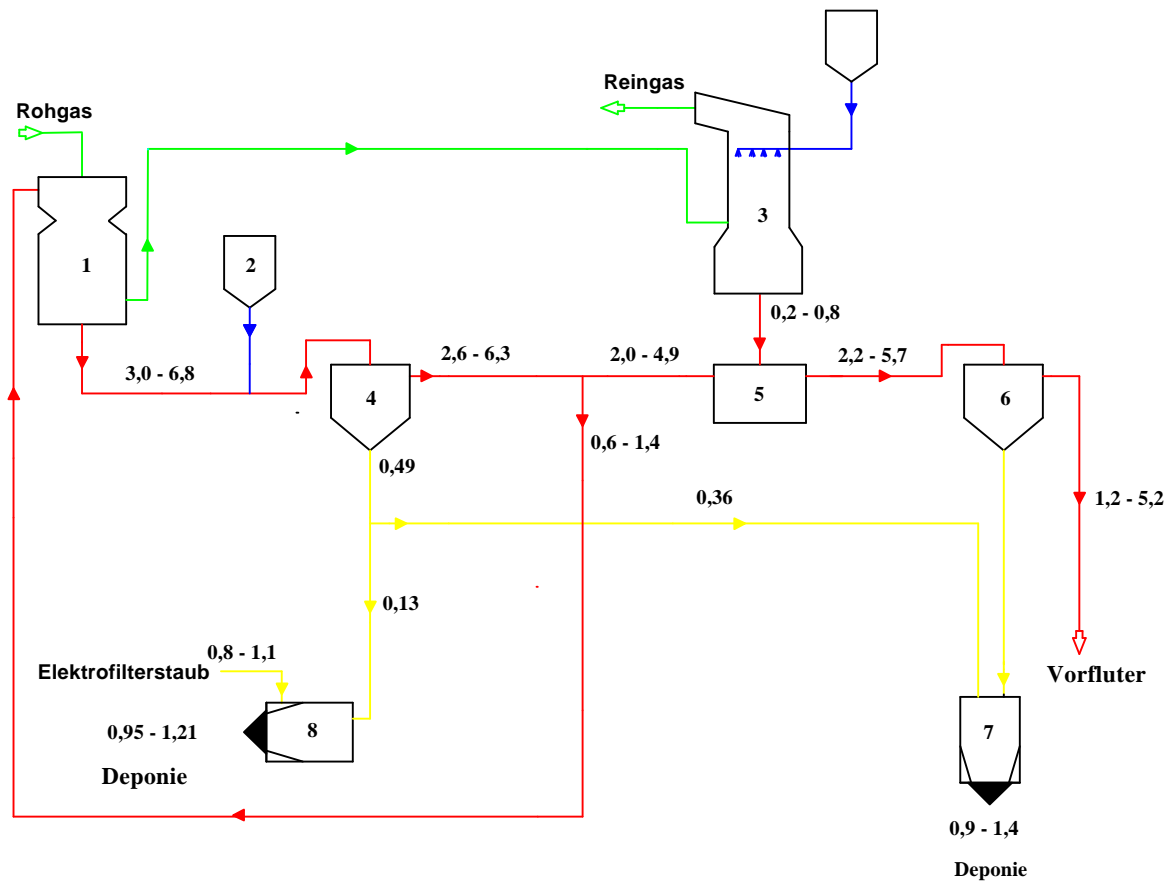


**Abbildung 3:** Anfallende Abwassermengen bezogen auf 1 t Abfall in der Rauchgasreinigungsstraße des MHKW Bamberg.

Danach beträgt der nach der Neutralisation der sauren Absatzungen (211,5 l/t<sub>A</sub>) durch das Absetzbecken laufende Volumenstrom 322,5 l/t<sub>A</sub>, wovon 286,1 l/t<sub>A</sub> als Klarwasser zur Umsalzungsstufe geleitet werden. Nach der Kristallisation des Gipses, der Flockung und dem Zentrifugieren werden 295,7 l/t<sub>A</sub> Abwasser in die städtische Kanalisation eingeleitet.

Das neutralschlammhaltige Abwasser der Neutralisation (36,4 l/t<sub>A</sub>) wird aufgeteilt. Ein Teil (27 l/t<sub>A</sub>) geht mit dem Gips zur Entwässerung in die Zentrifuge. Die restlichen 9,4 l/t<sub>A</sub> gelangen mit dem E-Filterstaub in die E-Filterstaubmischanlage (EFM-Anlage).

Mit Hilfe dieses Teil-Fließschemas und den bisher erläuterten Informationen und Teilauswertungen können die Stoffströme im Abwasser der Rauchgasreinigungsanlage berechnet werden. Die folgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse.



1: Wäscher 1; 2: CaO-Silo; 3: Wäscher 2; 4: Absetzbecken; 5: Umsalzung; 6: Schlammabsetzbecken; 7: Zentrifuge; 8: E-Filterstaub-Mischanlage.

**Abbildung 4:** Chloridbilanz (in kg/t Abfall) im Abwasser der Rauchgasreinigungsanlage des MHKW Bamberg.

Wie aus Abbildung 4 ersichtlich, befinden sich in den Absalzungen der sauren Wäscher 3,0 - 6,8 kg Chlorid/k.

Nach Neutralisation mit Kalkmilch fallen 36,4 l/t<sub>A</sub> (600 l/h) Neutralschlamm mit ca. 7 % TS an. Der Chloridgehalt im Trockenrückstand beträgt 161 g/kg TS. Ein Trockenrückstand von 7 % bedeutet, daß etwa 2,55 kg/t<sub>A</sub> (42 kg/h) Trockenrückstand anfallen. Nach Aussage der Betreiber fallen jedoch 2,73 - 3,03 kg/t<sub>A</sub> (45 - 50 kg/h) an. Für die weiteren Berechnungen wird von einem Wert von 3,03 kg/t<sub>A</sub> (50 kg/h) ausgegangen. Es ergibt sich daraus im Neutralschlammbehälter ein Chloridmassenstrom von 0,49 kg/t<sub>A</sub>, wovon der größere Teil (0,36 kg/t<sub>A</sub>) zusammen mit dem Gipsschlamm aus der Umsalzungsstufe entsorgt wird. Der kleinere Teil (0,13 kg/t<sub>A</sub>) wird zusammen mit dem Filterstaub (0,8-1,1 kg Chlorid/k) vermischt und deponiert (Bamberger Modell).

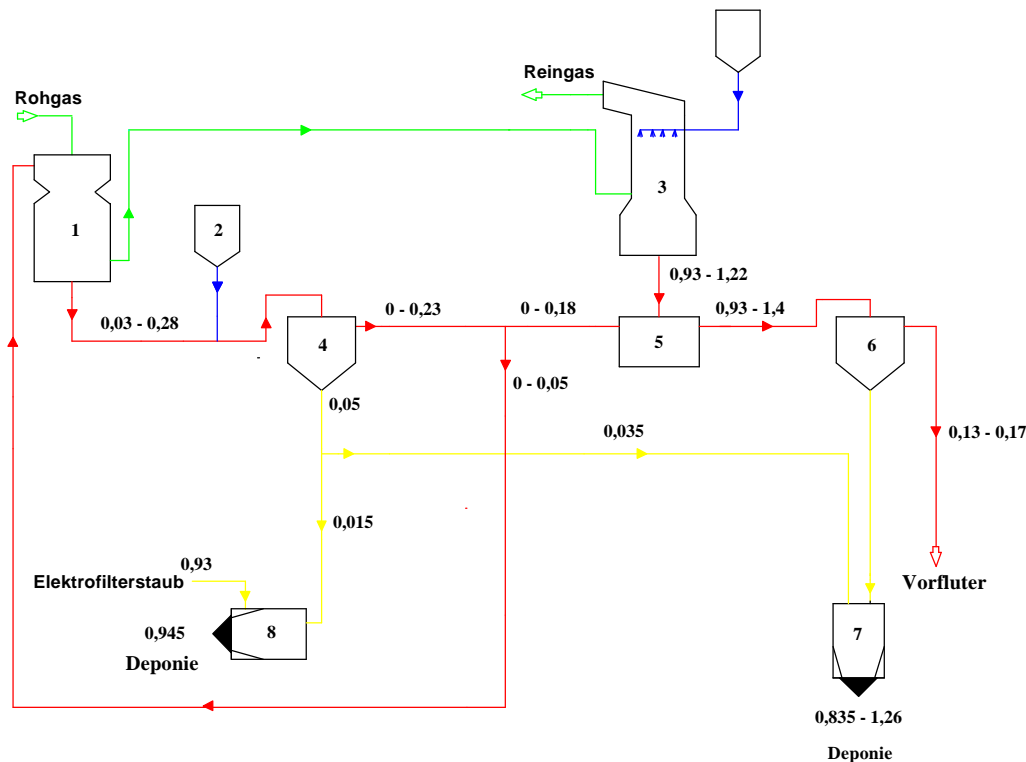
Der Chloridgehalt im Klarwasser aus dem Neutralschlammbehälter ergibt sich in erster Näherung aus der Differenz zwischen dem Chloridstrom aus den sauren Absalzungen

und dem Chloridstrom im Neutralschlamm. Setzt man den Volumenstrom des Klarwassers aus dem Neutralschlammbehälter gleich 100 %, so gelangen davon etwa 78,4 % - und damit 78,4 % des darin gelösten Chlorids ( $2 - 4,9 \text{ kg/t}_A$ ) - in die "Umsalzungsstufe" der alkalischen Abläufe der  $\text{SO}_2$ -Wäscher. Die restlichen 21,6 % des Klarwassers werden in die sauren Wäscher zurückgeführt.

Aus der Bilanz folgt, daß etwa  $1,2 - 5,2 \text{ kg Chlorid/t}_A$  - und damit 37 - 69 % des Chlorids im Gesamtabwasser - nach der Gipskristallisation mit dem verbliebenen Abwasser in die städtische Kanalisation gelangen, während insgesamt  $1 - 1,5 \text{ kg Chlorid/t}_A$  (ohne das Chlorid im Elektrofilterstaub gerechnet) sich im zu deponierenden Reststoff befinden.

In Abbildung 5 ist die **Schwefelbilanz** im Abwasser der Rauchgasreinigungsanlage dargestellt. Die Berechnung von Schwefel wird auf atomaren Schwefel (S) bezogen, **nicht** auf Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) oder Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Der Schwefelstrom in den Absalzungen der ersten Wäscher liegt im Bereich  $0,03 - 0,28 \text{ kg/t}_A$ , was  $0,88 - 8,58 \text{ mol Schwefel/t}_A$  entspricht. Nach der Neutralisation mit Kalkmilch befindet sich dieser Schwefel in Form von Gips in  $322,5 \text{ l/t}_A$  Abwasser. Bei Annahme einer Gipslöslichkeit in Wasser von  $2,5 \text{ g/l}$  würden sich in  $322,5 \text{ l}$  Abwasser ca.  $4,7 \text{ mol Gips/t}_A$  lösen. Da der mittlere Schwefelgehalt in den Absalzungen der sauren Wäscher nach Tabelle 8 bei ca.  $5,0 \text{ mol/t}_A$  liegt, ist davon auszugehen, daß in der Neutralisationsstufe Gips ausfällt.

Im Trockenrückstand des Neutralschlammes liegt die Schwefelkonzentration nach Angaben der Betreiber im Bereich von  $15,3 \text{ g Schwefel/kg}$ . Bei Annahme einer Trockenrückstandsmenge von  $3,03 \text{ kg/t}_A$  ( $50 \text{ kg/h}$ ) ergibt sich in erster Näherung ein Schwefelgehalt im Neutralschlamm von ca.  $0,05 \text{ kg/t}_A$  ( $1,45 \text{ mol/t}_A$ ) - bezogen auf Trockensubstanz.



1: Wäscher 1; 2: CaO-Silo; 3: Wäscher 2; 4: Absetzbecken; 5: Umsalzung; 6: Schlammabsetzbecken; 7: Zentrifuge; 8: E-Filterstaub-Mischanlage.

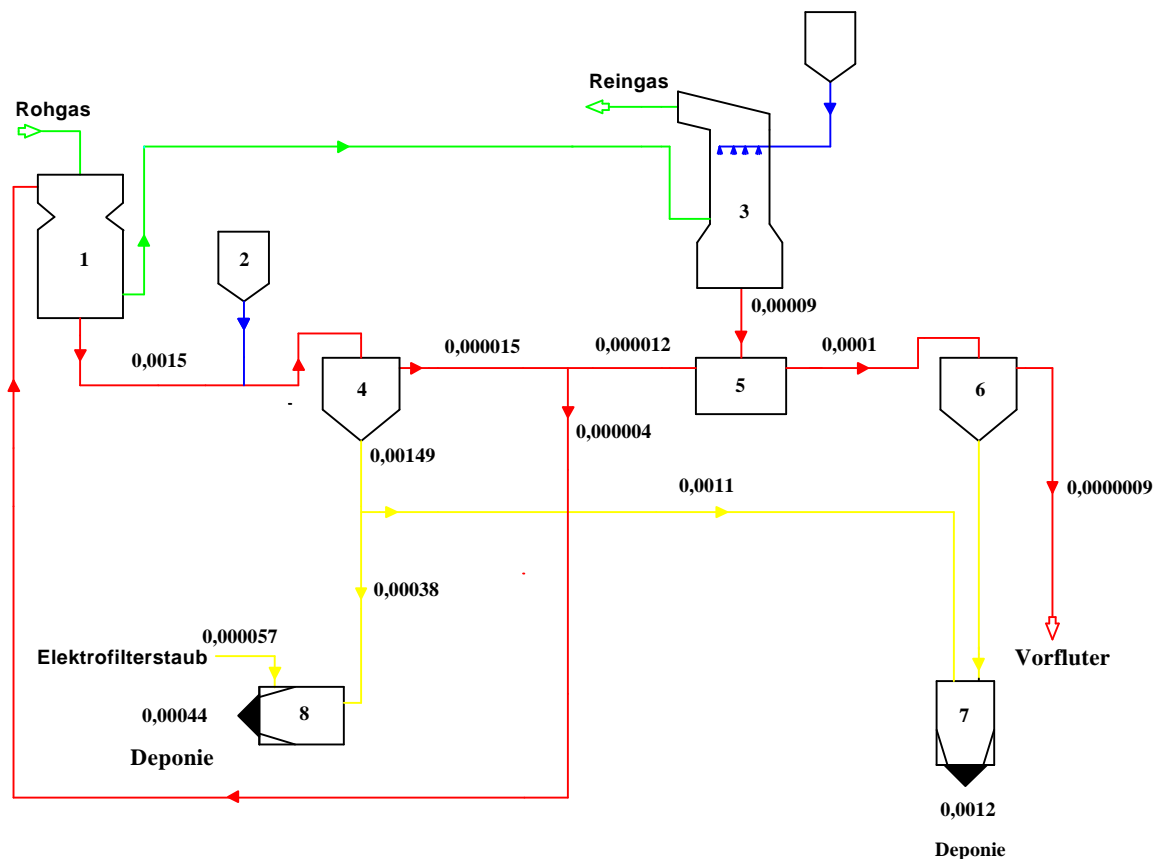
**Abbildung 5:** Schwefelbilanz (in kg/t Abfall) im Abwasser der Rauchgasreinigungsanlage des MHKW Bamberg. Die Angaben beziehen sich auf 1 t Müll.

Dies hat zur Folge, daß zur Durchführung einer Bilanzierung vereinfachend angenommen werden muß, daß sich in den 286,1 l/t (4721 l/h) Klarwasser (Ablauf der Neutralisation) die Differenz von 0 - 0,23 Schwefel kg/t<sub>A</sub> befinden.

Die weitere Bilanzierung erfolgt analog der Chloridbilanz. 78,4 % des Klarwassers mit einem Schwefelgehalt von bis zu 0,18 kg/t<sub>A</sub> gelangt mit den Abläufen der alkalischen Wäscher (0,9 - 1,2 kg Schwefel/t<sub>A</sub>) in die Umsalzungsstufe, wobei 0,8 - 1,2 kg Schwefel/t<sub>A</sub> als Gips ausfallen. Der Gips wird zur Entwässerung zusammen mit einem Teil des Neutralschlammes (0,03 kg Schwefel/t<sub>A</sub>) zentrifugiert und danach entsorgt.

Für die zu entsorgende Gipsschlammmenge wird nach Angaben des Betreibers 7,6 - 8,1 kg/t<sub>A</sub> (TS-Gehalt: ca. 66 %) angegeben.. Nach unserer Bilanzierung ergibt sich eine Menge an Trockenrückstand mit 4,5 - 6,7 kg Gips/t<sub>A</sub>.

Das einzuleitende Abwasser enthält eine Gipskonzentration von ca. 2,7 g/l. Dieser Wert liegt über der theoretischen Gipslöslichkeit im reinen Wasser. Pro Tonne verbranntem Abfall gelangen 0,13 - 0,17 kg Schwefel in das einzuleitende Abwasser.



1: Wäscher 1; 2: CaO-Silo; 3: Wäscher 2; 4: Absetzbecken; 5: Umsalzung; 6: Schlammabsetzbecken; 7: Zentrifuge; 8: E-Filterstaub-Mischanlage.

**Abbildung 6:** Quecksilberbilanz (in kg/t Abfall) im Abwasser der Rauchgasreinigungsanlage des MHKW Bamberg. Die Angaben beziehen sich auf 1 t Abfall.

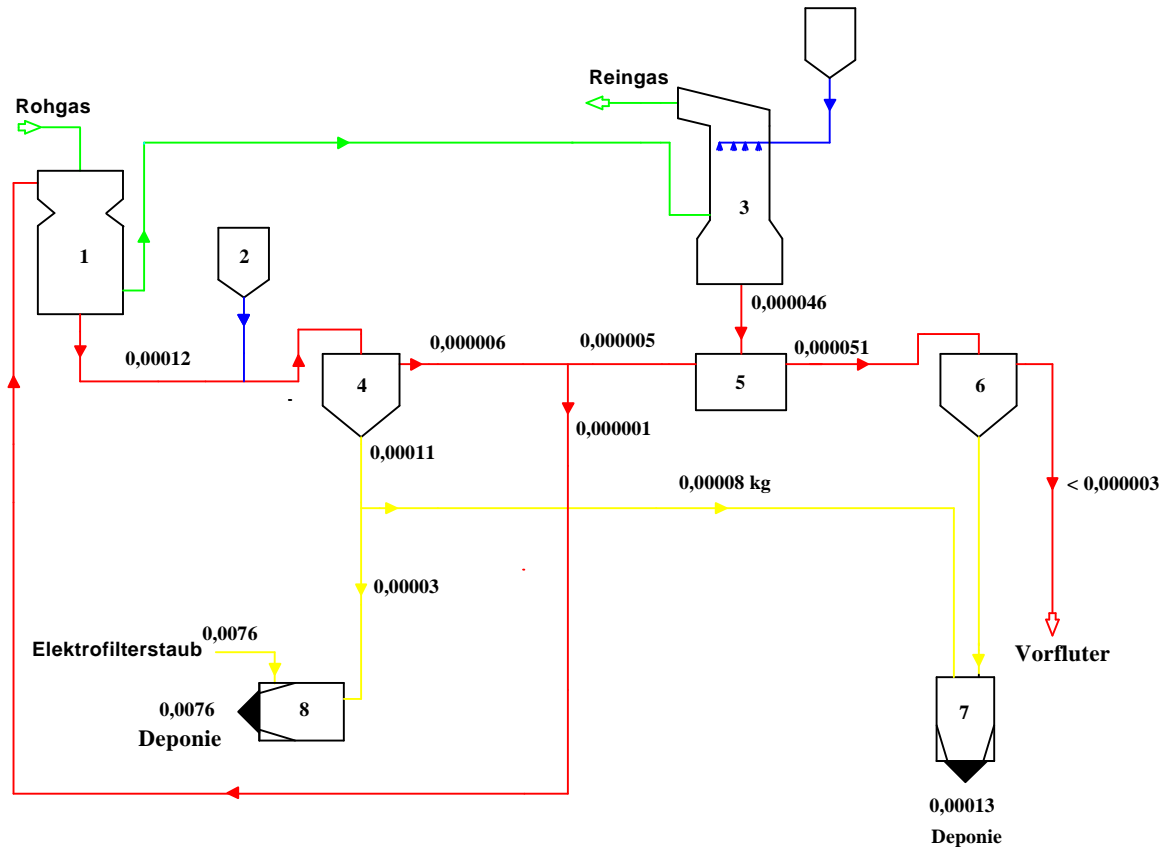
Abbildung 6 zeigt das Ergebnis der **Bilanzierung des Quecksilbers** im Abwasser der Rauchgasreinigungsanlage. Danach beträgt der Quecksilbergehalt in den Absalzungen der sauren Wäscher im Mittel  $1,5 \cdot 10^{-3}$  kg/t<sub>A</sub>. Nach der Neutralisation des Abwassers erfolgt eine Schwermetallabtrennung durch TMT-15-Zugabe. Das ausgefällte Quecksilber fällt neben anderen Schwermetallen zusammen mit dem Neutralschlamm an.

Es konnten keine Angaben zu den Schwermetallgehalten im Trockenrückstand des Neutralschlammes zur Verfügung gestellt werden. Um die Bilanzierung durchführen zu können, mußten die Quecksilberabscheideraten abgeschätzt werden. In der Literatur sind für die Bamberger Rauchgasreinigungsanlage für die Quecksilberabscheidung mit TMT-15 Abscheideraten von ca. 99 % veröffentlicht [Reimann 1984, Reimann 1995]. In dieser Bilanzierung wird in erster Näherung von diesem Wert ausgegangen. Die weitere Bilanzierung erfolgt analog der zuvor vorgestellten Bilanzen.

Danach befindet sich ca. 99 % des Quecksilbers aus den Abläufen der sauren Wäscher und aus den Absalzungen der alkalischen Wäscher im Neutralschlamm und im Gipschlamm und gelangt so über die EFM-Anlage und die Zentrifuge auf die Deponie. Die



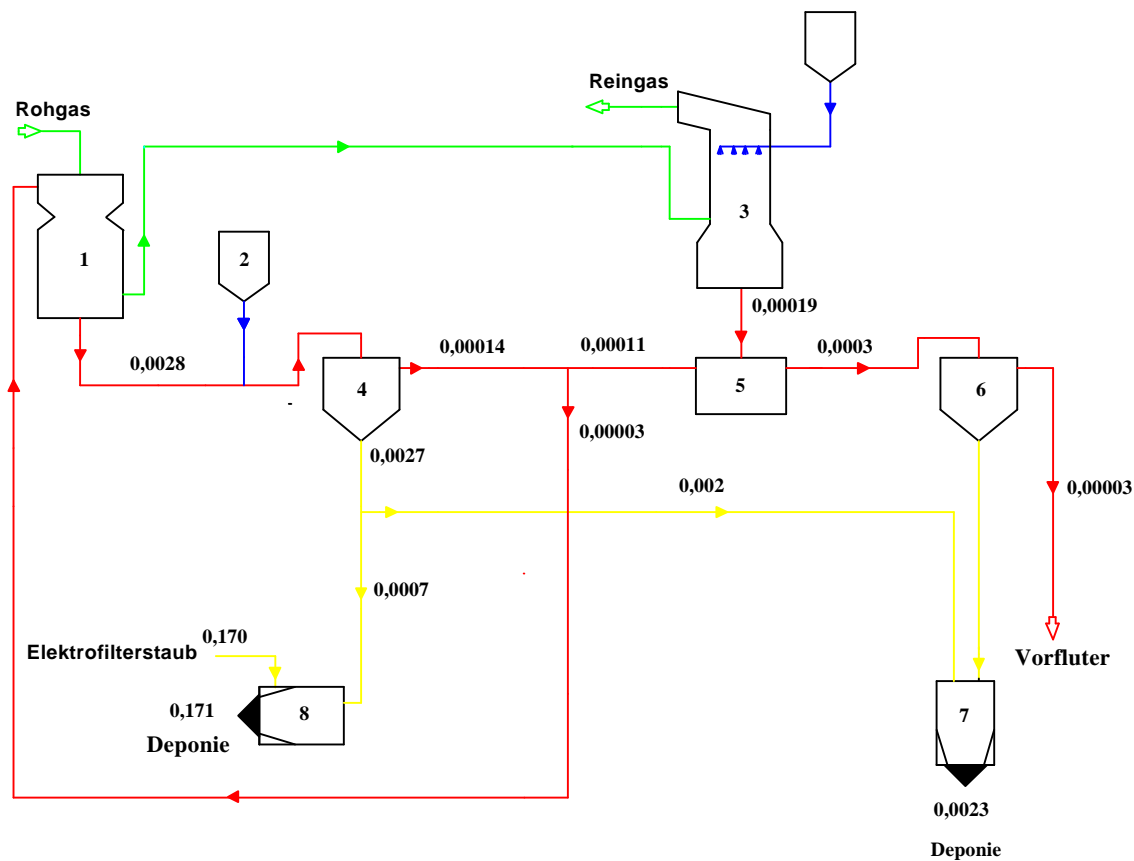
Annahme einer 99%igen Abscheidung für jede Behandlungsstufe erscheint berechtigt, wenn man die Ergebnisse der Bilanzierung mit den gemessenen Quecksilberwerten im Ablauf zur Kanalisation vergleicht. Danach werden  $9 \cdot 10^{-7}$  kg Quecksilber pro Tonne verbrannten Abfall eingeleitet. Die Konzentration liegt unter den gesetzlich geforderten Grenzwerten.



1: Wäscher 1; 2: CaO-Silo; 3: Wäscher 2; 4: Absetzbecken; 5: Umsalzung; 6: Schlammabsetzbecken; 7: Zentrifuge; 8: E-Filterstaub-Mischanlage.

**Abbildung 7:** Cadiumbilanz (in kg/t Abfall) im Abwasser der Rauchgasreinigungsanlage des MHKW Bamberg. Die Angaben beziehen sich auf 1 t Abfall.

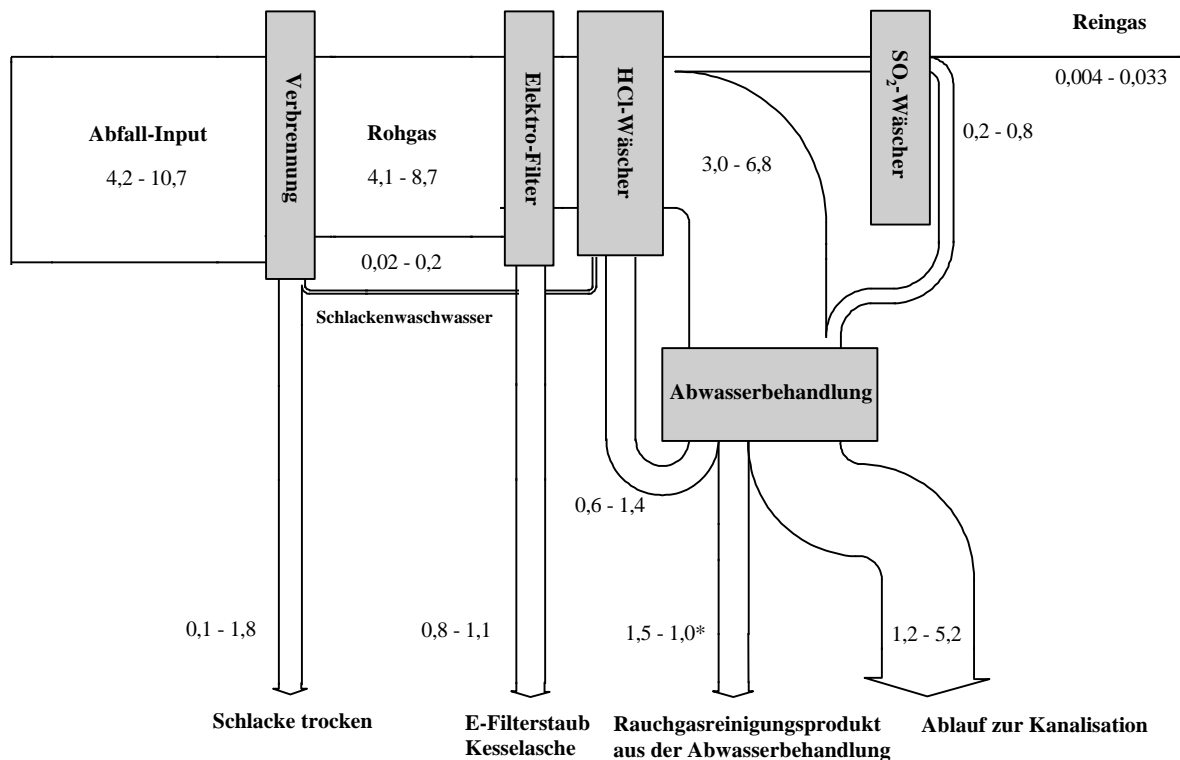
Abbildung 7 und Abbildung 8 zeigen die Bilanzen von Cadmium und Blei. Diese Schwermetalle verhalten sich ähnlich wie das Quecksilber und werden auf den gleichen Wegen aus dem Abwasser entfernt. Die Abscheideraten durch Zugabe von TMT-15 sind nicht ganz so hoch wie bei Quecksilber. Bei der Bilanzierung ergeben sich Werte von 92 - 95 %. In der Literatur werden für die Bamberger Anlage für das Cadmium ca. 84 %, für das Blei ca. 92 % angegeben [Reimann 1984].



1: Wäscher 1; 2: CaO-Silo; 3: Wäscher 2; 4: Absetzbecken; 5: Umsalzung; 6: Schlammabsetzbecken; 7: Zentrifuge; 8: E-Filterstaub-Mischanlage.

**Abbildung 8:** Bleibilanz (in kg/t Abfall) im Abwasser der Rauchgasreinigungsanlage des MHKW Bamberg. Die Angaben beziehen sich auf 1 t Abfall.

Die vorhandene Datenlage zum MHKW Bamberg und die vorgestellten Bilanzen zu den untersuchten Inhaltsstoffen im Abwasser der Rauchgasreinigungsanlage ermöglichen eine Gesamtbilanzierung des Müllheizkraftwerks vom Müllinput bis zu den Reststoffen und Abwässern. Auf diese Weise können die Stoffströme für verschiedene chemische Elemente zusammengestellt werden. Sie werden in den folgenden Abbildungen in Form von Sankey-Diagrammen vorgestellt.



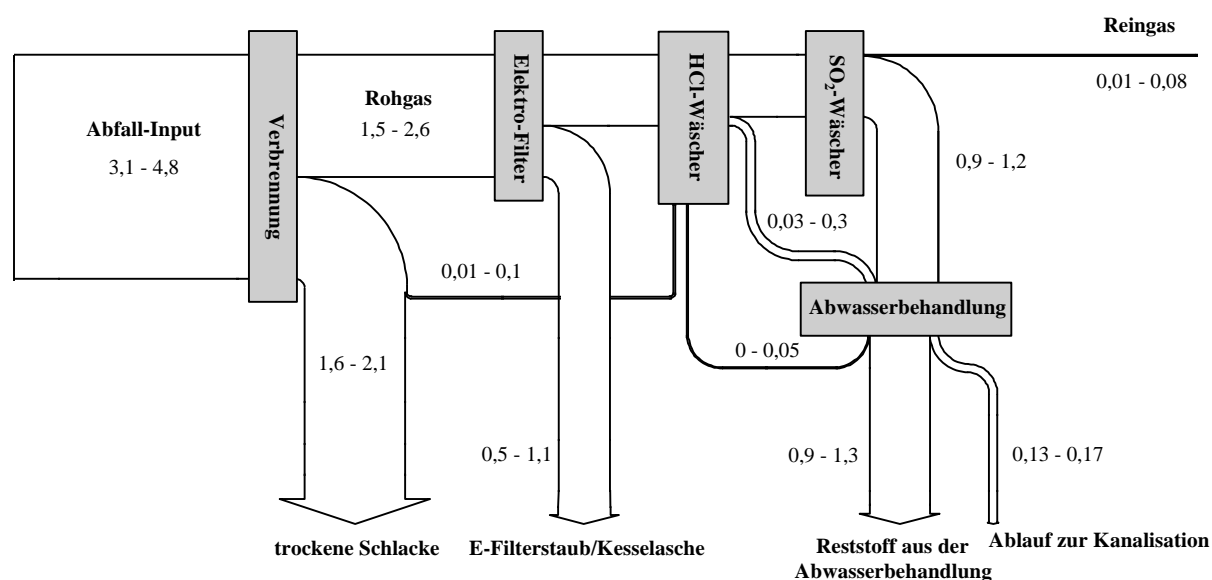
**Abbildung 9:** Chlorbilanz des MHKW Bamberg inklusive Abwasser; alle Angaben in kg/t Abfall.  
 \*: Dies folgt aus der Differenzbildung der Werte aus der Umsatzungsstufe und dem Ablauf zur Kanalisation (siehe auch Abbildung 4). Die Differenz der Minimalwerte ist größer als die Differenz der Maximalwerte.

Abbildung 9 zeigt die **Chlorbilanz** für das MHKW Bamberg. Eine genaue prozentuale Aufteilung der Stoffströme in den Sankey-Diagrammen scheitert an den stark schwankenden Werten im Ablauf zur Kanalisation und damit auch im Stoffstrom zur Deponie. Für andere Stoffströme liegen gesicherte Mittelwerte vor, so daß eine prozentuale Aufteilung möglich ist.

Der Müll enthält ca. 4,2 - 10,4 kg Chlor/t<sub>A</sub>. Im Mittel sind dies 6,8 kg/t<sub>A</sub>. Davon werden mit der Schlacke 0,1 - 1,8 kg Chlor/t<sub>A</sub> aus der Anlage ausgeschleust. Dies sind in Bamberg etwa 13 % vom Müllinput, während ca. 87 % im Rohgas gasförmig oder partikelgebunden verbleiben. In den Elektrofilterstaub gelangen 0,83 - 1,08 kg Chlorid pro Tonne Abfall, was etwa einen Anteil von 13 % ausmacht. Die Hauptmenge an Chlor wird dann in den sauren Wäschern abgeschieden (3,0 - 6,8 kg/t<sub>A</sub>). Diese Menge entspricht etwa 68 % vom Chlorinput. Nur 7 % wird in den alkalischen Wäschern abgeschieden. Im Reingas befinden sich 0,16 % des Chlors.

Es gelangen 1,2 - 5,2 kg Chlor/t<sub>A</sub> als Chlorid in die Kanalisation, was ca. 30 - 50 % des Chlors im Input entspricht. Die Fracht im Rauchgasreinigungsprodukt aus der Abwasserbehandlung läßt sich nur durch Differenzbildung aus den ein- und

ausgehenden Frachten der Abwasserbehandlung berechnen. Bei den in diesem Beispiel auftretenden Schwankungsbreiten ist der erhaltene Wert für die Fracht im Rauchgasreinigungsprodukt aus der Abwasserbehandlung, berechnet mit den Minimalwerten, größer als der Wert aus der Berechnung mit den Maximalwerten (siehe die Angabe mit Stern\* in der Abbildung 9).

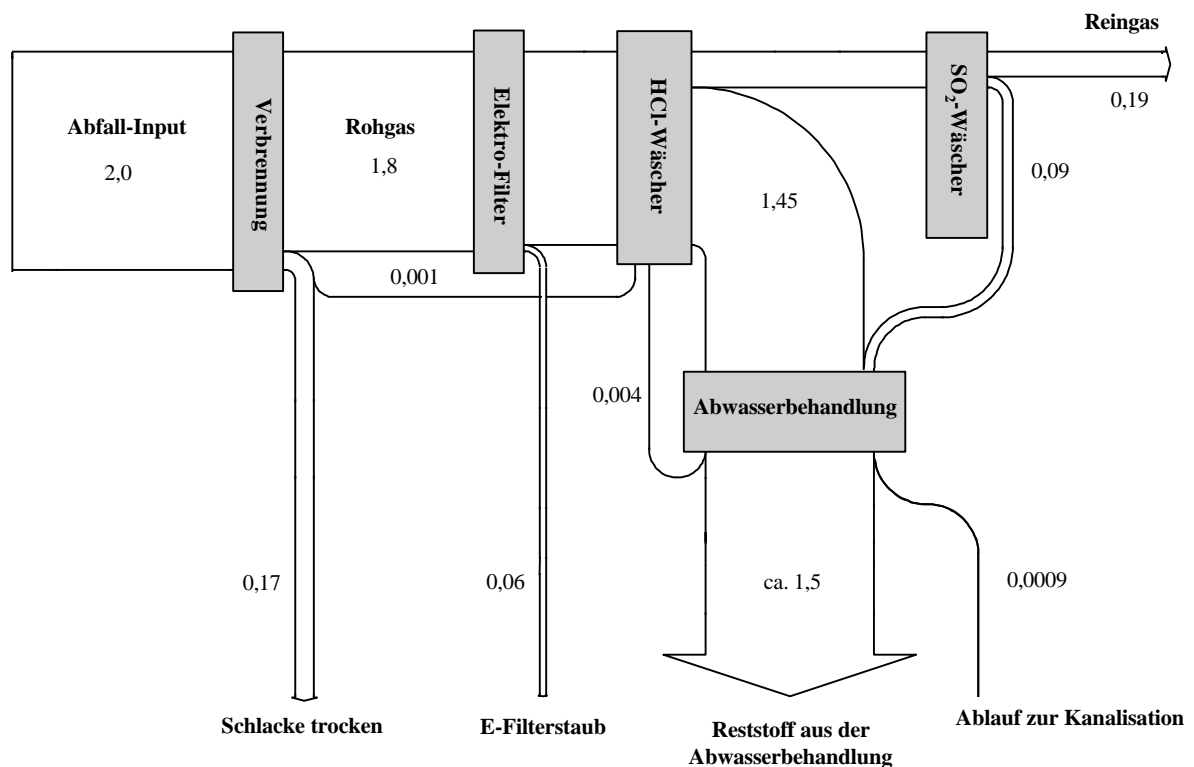


**Abbildung10:** Schwefelbilanz des MHKW Bamberg inklusive Abwasser; alle Angaben in kg/t Abfall.

Wie aus Abbildung 10 ersichtlich, beträgt der **Schwefelgehalt** im Müllinput ca. 3,1 - 4,8 kg/t<sub>A</sub>. Der mittlere Schwefelgehalt liegt bei 4,0 kg/t<sub>A</sub>. Davon verbleiben im Mittel ca. 46 % (1,9 kg/t) in der Schlacke. Im Rohgas nach dem Kessel befinden sich in der Bamberger Anlage 54 % (2,1 kg/t<sub>A</sub>) des Schwefels vom Input. In den Elektrofiltern werden 23 % des Gesamtschwefels abgeschieden. Im entstaubten Rohgas nach den Elektrofiltern befinden sich dann noch im Mittel 31 % des Schwefels. 4 % werden in den sauren Wäschern und 27 % in den alkalschen Wäschern abgeschieden. Im Reingas verbleiben ca. 0,4 %.

Durch das einzuleitende Abwasser gelangen ca. 4 % des Schwefels als Sulfat in die öffentliche Kanalisation. Etwa 27 - 29 % des Gesamtschwefels befinden sich im zu deponierenden Reststoff aus der Abwasserbehandlung.

Die folgende Abbildung 11 zeigt den Stoffstrom für das Queckilber (Hg) im MHKW Bamberg.

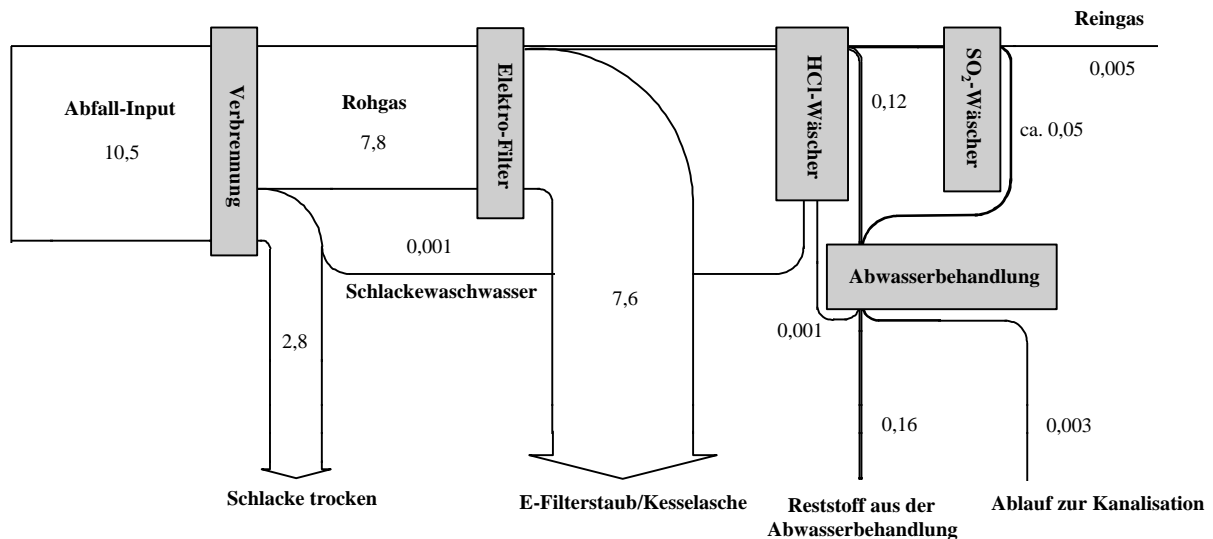


**Abbildung 11:** Quecksilberbilanz des MKW Bamberg mit Mittelwerten; alle Angaben in g/t Abfall.

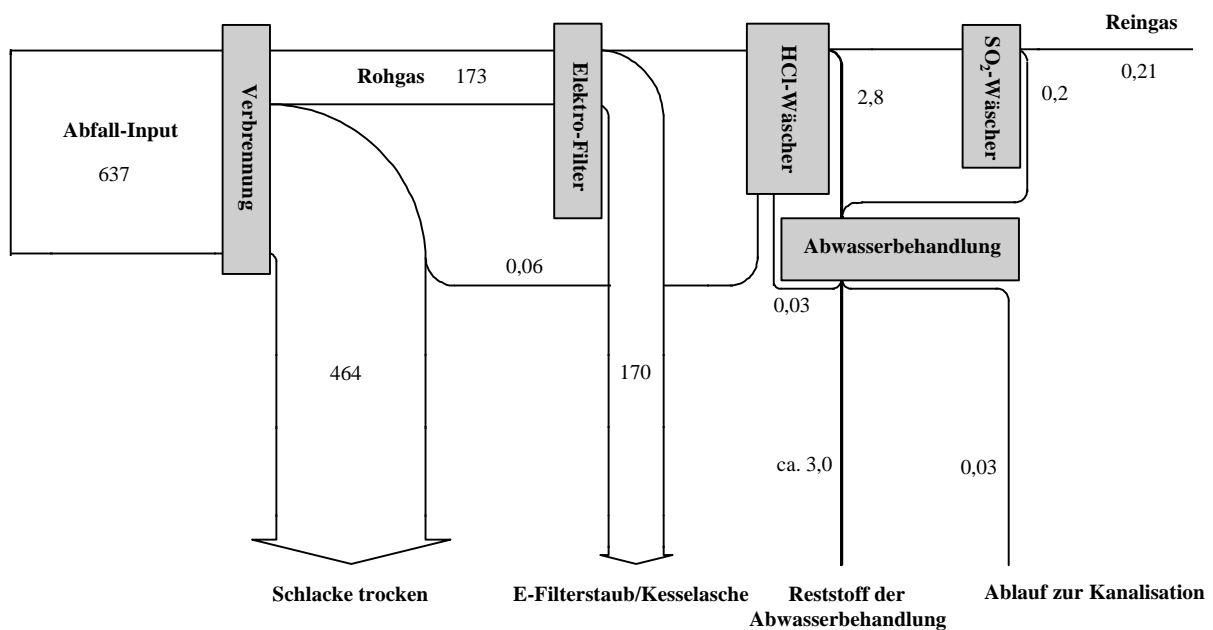
Von dem Quecksilber aus dem Müll-Input gelangen 91 % in das Rohgas, während 9 % des Quecksilbers sich in der Schlacke befinden. Etwa 3 % des Quecksilbers werden an den Elektrofiltern abgeschieden, so daß sich im entstaubten Rohgas nach den Elektrofiltern im Mittel noch 88 % des Quecksilbers befinden. In den sauren bzw. alkalischen Wäschern werden 73 % bzw. 5 % abgeschieden, so daß die restlichen 10 % im Reingas verbleiben und emittiert werden. Die gesetzlichen Grenzwerte werden dabei eingehalten.

Nach unseren Bilanzierungen werden ca. 75 % des gesamten Quecksilberinputs bei der Abwasserbehandlung mit TMT-15 abgetrennt, so daß im Mittel nur ein sehr geringe Menge in die Kanalisation eingeleitet wird.

Entsprechende Abschätzungen für Cadmium und Blei (Abbildungen 12 und 13) zeigen, daß auch von diesen Elementen nur sehr geringe Mengen die Anlage mit dem Abwasser verlassen.



**Abbildung 12:** Cadmiumbilanz des MHKW Bamberg. Die Angaben sind Mittelwerte in g/t Abfall.

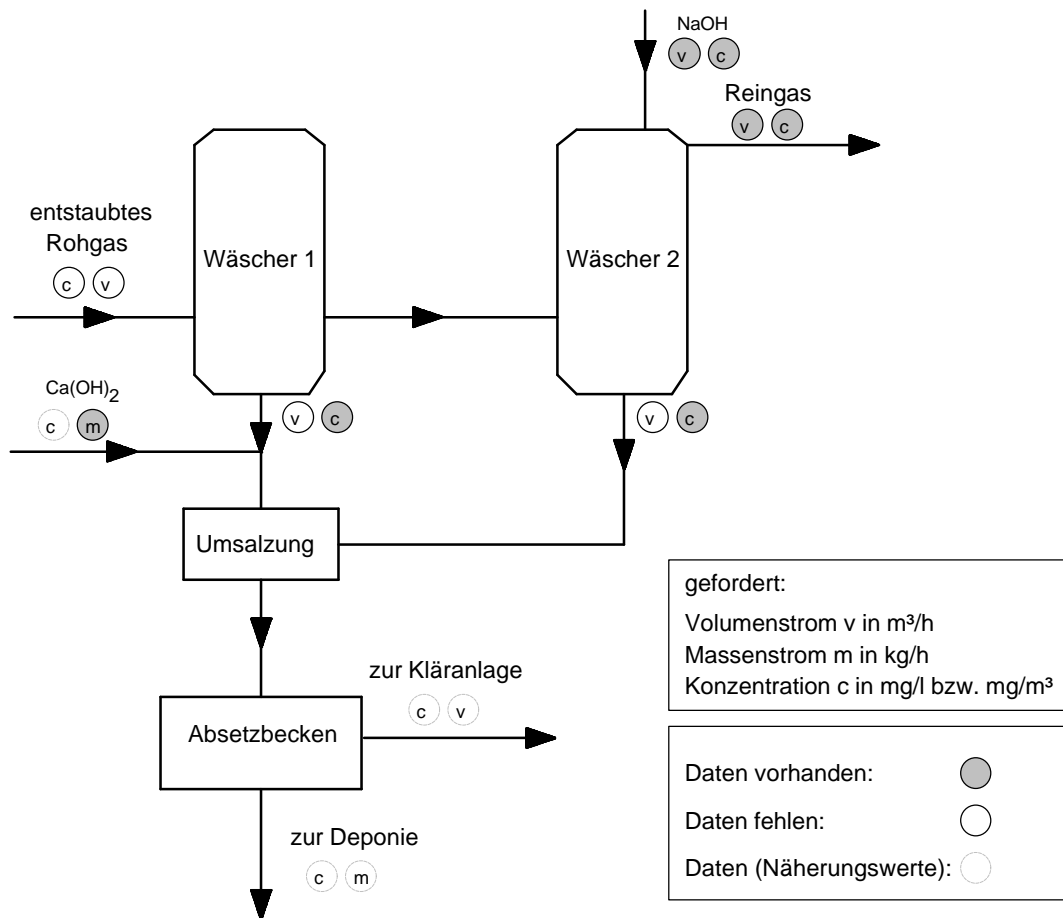


**Abbildung 13:** Bleibilanz des MHKW Bamberg. Die Angaben sind Mittelwerte in g/t Abfall.

Vergleicht man die Abbildungen 11, 12 und 13 miteinander, so sind deutliche Unterschiede festzustellen. Das Quecksilber wird bevorzugt erst im ersten Wäscher aus dem Rauchgas entfernt. Ein Großteil des Cadmium (72 %) wird mit dem Filterstaub aus der Anlage ausgeschleust. Dagegen werden von Blei 73 % in die Schlacke eingeunden.

### 6.3 MKVA Krefeld

Über die Konzentrationen der in den Bilanzierungen betrachteten Schadstoffe, im wesentlichen Schwefel, Chlor und Quecksilber, liegen zum Teil detaillierte Informationen vor. Zur Durchführung einer Bilanzierung werden für jeden Meßpunkt Konzentrationswerte *und* Daten zu den Volumen- bzw. Massenströmen benötigt. Die folgende Abbildung 14 zeigt, wo in der Rauchgasreinigungsstrecke welche Daten vorhanden sind.



**Abbildung 14:** Datenlage bei der MKVA Krefeld. Vorhandene Meßwerte entlang der Rauchgasreinigungsanlage.

Diese Forderung ist nur für das Reingas erfüllt. Für alle weiteren Meßpunkte ist jeweils nur eine Datenart vorhanden.

Bei der Bilanzierung treten im einzelnen die folgenden Probleme auf:

- Es fehlen die Rohgaswerte.

- Die Konzentrationen der Schadstoffe in den Absalzungen der Wäscher sind zwar bekannt, es fehlen jedoch Angaben zu den einzelnen Volumenströmen der Wäscher. Es ist nur ein Wert zu dem Gesamtvolumenstrom des Abwassers aus beiden Wäschern bekannt, das an die Kläranlage abgegeben wird.
- Eine Analyse zur Zusammensetzung des zur Neutralisation des sauren Abwassers aus Wäscher 1 eingesetzten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  fehlt.
- Die Gesamtabwassermenge ist nicht exakt bekannt. Die angegebenen  $15 \text{ m}^3/\text{h}$  pro Rauchgasreinigungsstraße gelten nur für Abwässer aus den Wäschern. Der Verbleib des Schlackenwaschwassers und des Kühlwassers ist unklar.
- Auch wenn für das Abwasser der Volumenstrom und die Konzentrationen für die untersuchten Schadstoffe bekannt sind, bleiben Probleme bei der Berechnung der Frachten. Zum Beispiel wurde die bei der Umsalzung anfallende Gipssuspension zum Teil direkt der Kläranlage zugeleitet und nicht in das Absetzbecken eingeleitet. Damit sind die Angaben zu Sulfatkonzentrationen im Abwasser sehr zurückhaltend zu bewerten, da sich die Angaben möglicherweise auf Gesamtsulfat beziehen.
- Die Menge des zu deponierenden Reststoffes pro Stunde aus der Abwasserbehandlung ist nicht exakt bekannt. Es steht nur ein gerechneter Gesamtwert von  $335 \text{ t/a}$  für 1994 zur Verfügung [Beck 1995]. Eine genaue Analyse der Reststoffzusammensetzung fehlt.

Aus den aufgeführten Punkten folgt, daß eine exakte Bilanzierung der MKVA Krefeld nicht möglich ist.

In Tabelle 10 sind die Daten aus der Rauchgasreinigungsanlage und aus dem Zulauf des Abwassers zur Kläranlage zusammengestellt, die für die Bilanzierung herangezogen wurden [Beck 1995]. Dabei stellen die Emissionsdaten (Reingaswerte) zu  $\text{HCl}$  und  $\text{SO}_2$  die Jahresmittelwerte für 1994 dar. Bei den angegebenen Werten zu den Schwermetallen handelt es sich um gemittelte Werte kürzerer Meßkampagnen. Sie beruhen auf jährlich durchgeführten dreitägigen TÜV-Messungen, und zwar im Zeitraum 1991 - 1993. Die Konzentrationsangaben zu den Abläufen der Wäscher sowie zu den Abwässern zur Kläranlage sind Mittelwerte von Monatsproben zu  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$  im Jahr 1994.



Mittlere Konzentrationen ausgewählter Schadstoffe im Reingas:	HCl:	26,7 mg/Nm <sup>3</sup>
	SO <sub>2</sub> :	36,9 mg/Nm <sup>3</sup>
	Hg:	0,104 mg/Nm <sup>3</sup>
Mittlere Konzentrationen ausgewählter Schadstoffe im Abwasser aus den HCl-Wäschern:	Cl:	5945 mg/l
	SO <sub>4</sub> :	1178 mg/l
	Hg:	1,01 mg/l
	Pb:	1,55 mg/l
	Cd:	0,066 mg/l
Mittlere Konzentrationen ausgewählter Schadstoffe im Abwasser aus den SO <sub>2</sub> -Wäschern:	Cl:	1183 mg/l
	SO <sub>4</sub> :	10170 mg/l
	Hg:	0,52 mg/l
	Pb:	1,27 mg/l
	Cd:	0,071 mg/l
Volumenstrom Abwasser (Zulauf zur Kläranlage):		15 m <sup>3</sup> /h Straße
Mittlere Konzentrationen ausgewählter Schadstoffe im Zulauf zur Kläranlage:	Cl:	3555 mg/l
	SO <sub>4</sub> :	1563 mg/l
	Hg:	0,50 mg/l
	Pb:	0,80 mg/l
	Cd:	0,050 mg/l
Reststoffmassenstrom (Trockensubstanz):		43,6 kg/h
Chemikalienverbrauch t/a:	NaOH (45 %):	1953 t/a
	*Ca(OH) <sub>2</sub> :	920 t/a
	**Metalclean-A:	0,6 t/a

**Tabelle 10:** Daten aus der Rauchgasreinigungsanlage der MKVA Krefeld und zu dem Zulauf des Abwassers zur Kläranlage [Beck 1995].  
 \*: Nach Angaben der Betreiber handelt es sich um reines Ca(OH)<sub>2</sub>, es existiert im MKVA Krefeld keine Kalklöschanlage; \*\*: Es handelt sich um eine polysulfidhaltige wässrige Lösung zur Schwermetallabscheidung.

Aus dem Jahresverbrauch an Chemikalien ergibt sich ein Chemikalienverbrauch pro Tonne Abfall, der in Tabelle 11 aufgeführt ist.

Verbrannte Abfallmenge [t/a]:	232000
NaOH (45 %) [kg/t <sub>A</sub> ]:	8,4
Ca(OH) <sub>2</sub> [kg/t <sub>A</sub> ]:	4,0
Metalclean-A [g/t <sub>A</sub> ]:	2,6

**Tabelle 11:** Chemikalienverbrauch der MKVA Krefeld pro Tonne verbrannter Abfall, t<sub>A</sub>: Tonne Abfall.

Mit den Daten aus Tabelle 10 können die mittleren Massenströme und Frachten der Schadstoffe im Zulauf zur Kläranlage berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Massenströme:	$\dot{m}_{Cl}$ :	106,7 kg/h
	$\dot{m}_{SO_4}$ :	46,89 kg/h
	$\dot{m}_S$ :	15,7 kg/h
	$\dot{m}_{Hg}$ :	0,015 kg/h
Frachten:	$\dot{m}_{Cl,m}$ :	3,81 kg/tAbfall
	$\dot{m}_{SO_4,m}$ :	1,68 kg/tAbfall
	$\dot{m}_{S,m}$ :	0,56 kg/tAbfall
	$\dot{m}_{Hg,m}$ :	$5,4 \cdot 10^{-4}$ kg/tAbfall

**Tabelle 12:** Massenströme und Frachten ausgewählter Schadstoffe im Zulauf zur Kläranlage.

Die anhand der Abbildung 14 erläuterten Probleme bei der Bilanzierung der Rauchgasreinigungsanlage aufgrund der fehlenden Angaben zu den Wäscherabsatzungen lassen sich mit Hilfe von Modellrechnungen und Plausibilitätsannahmen teilweise lösen. Die einzelnen Volumenströme der Wäscher und die zugehörigen Frachten lassen sich abschätzen. Die Berechnungen beruhen auf folgenden Massen- und Volumenbilanzen:

$$c_{Cl(1)} \cdot \dot{V}_{(1)} + c_{Cl(2)} \cdot \dot{V}_{(2)} = F_{Cl} \quad (\text{Gl. 1})$$

$$c_{SO_4(1)} \cdot \dot{V}_{(1)} + c_{SO_4(2)} \cdot \dot{V}_{(2)} = F_{SO_4} \quad (\text{Gl. 2})$$

$$\dot{V}_{(1)} + \dot{V}_{(2)} = \dot{V}_{gesamt} \quad (\text{Gl. 3})$$

Hierbei sind  $\dot{V}_{(1)}$  und  $\dot{V}_{(2)}$  die mittleren Volumenströme aus den ersten und zweiten Wäschern.  $F_{Cl}$  und  $F_{SO_4}$  stehen für die gesamten Chlor- bzw. Sulfatfrachten in den Wäschern.

Durch Umformen der Gleichungen 1 und 2 erhält man die Gleichungen 3 und 4:

$$\dot{V}_{(1)} + \frac{c_{Cl(2)}}{c_{Cl(1)}} \cdot \dot{V}_{(2)} = \frac{F_{Cl}}{c_{Cl(1)}} \quad (\text{Gl. 3})$$

$$\dot{V}_{(1)} + \frac{c_{SO_4(2)}}{c_{SO_4(1)}} \cdot \dot{V}_{(2)} = \frac{F_S}{c_{SO_4(1)}} \quad (\text{Gl. 4})$$

Nach Lösung dieses Gleichungssystems ergibt sich  $\dot{V}_{(2)}$  zu:

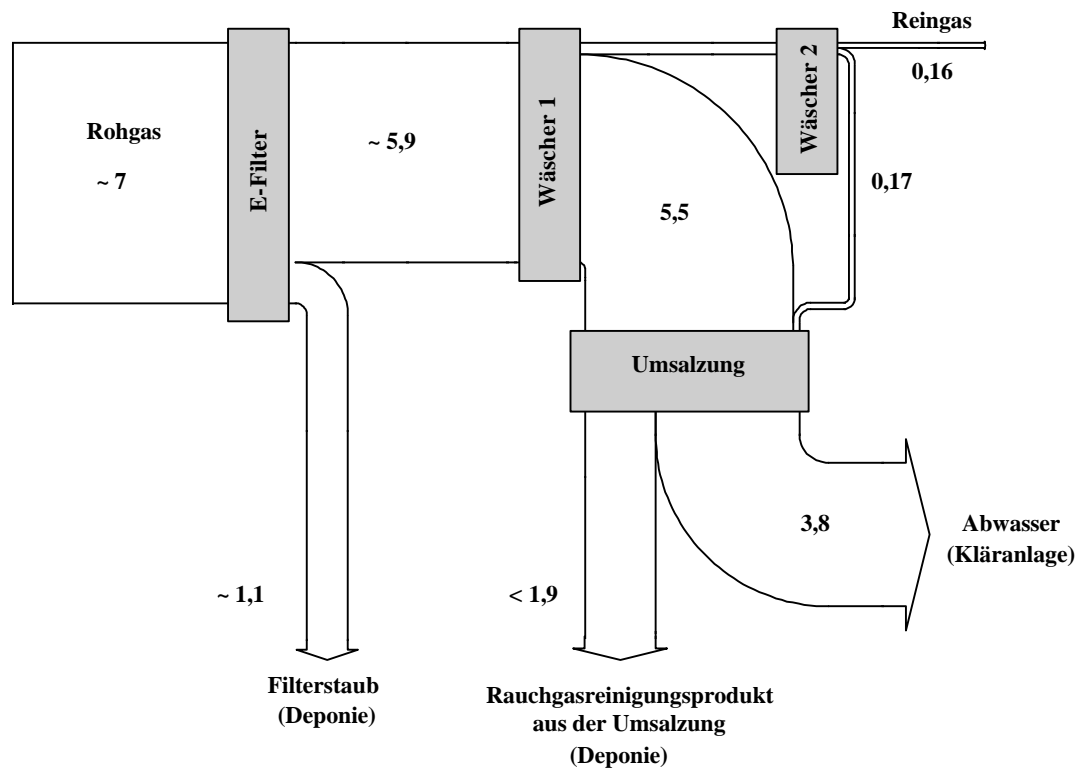
$$V_{(2)} = \frac{\left(\frac{F_{Cl}}{c_{Cl(1)}} - \frac{F_{SO_4}}{c_{S(1)}}\right)}{\left(\frac{c_{Cl(2)}}{c_{Cl(1)}} - \frac{c_{SO_4(2)}}{c_{SO_4(1)}}\right)} \quad (\text{Gl. 5})$$

Bei der Berechnung von  $V_{(2)}^{\&}$  nach Gleichung 5 ergibt sich die Schwierigkeit, daß die Gesamtsulfatfracht in den beiden Wäschern unbekannt ist. Es können zwei Ansätze verfolgt werden:

- Die Sulfatfracht  $F_{SO_4}$  und die Chloridfracht  $F_{Cl}$  in den Wäschern werden alleine aus der Sulfat- bzw. der Chloridkonzentration des Abwassers der Rauchgasreinigung im Zulauf zur Kläranlage berechnet. Man erhält auf diese Weise einen unteren Wert für die gesamte Sulfatfracht und damit einen minimalen Volumenstrom  $V_{(2)}^{\&}$ . Mit Gleichung 5 erhält man für  $V_{(2)}^{\&}$  einen Wert von 25921/h.
- Die Gesamtsulfatfracht  $F_{SO_4}$  setzt sich zusammen aus der Sulfatfracht im Zulauf zur Kläranlage und der Sulfatfracht des zu deponierenden Reststoffs, welcher nach Auskunft der Betreiber im wesentlichen aus Gips besteht. Zur Abschätzung des Sulfatgehalts im Reststoff wird in erster Näherung angenommen, daß die 43,6 kg/h anfallende Feststoffmenge vollständig aus Gips ( $Ca_2SO_4 \times 2 H_2O$ ) besteht. Auf diese Weise erhält man einen oberen Wert für die Fracht. Die Gesamtsulfatfracht ergibt sich zu 71,21 kg/h. Der maximal mögliche Volumenstrom  $V_{(2)}^{\&}$  ist nach Gleichung 5 dann 50391/h.

Die beiden Ansätze stellen wahrscheinlich Extremwerte dar. Für die weitere Bilanzierung wird deshalb der Mittelwert aus den erhaltenen Volumenströmen der beiden Ansätze verwendet. Die Aufteilung des Gesamtvolumenstroms von 30 m<sup>3</sup>/h ergibt 26 m<sup>3</sup>/h für die Wäscher 1 und 4 m<sup>3</sup>/h für die Wäscher 2, bei Betrieb von zwei Verbrennungsstraßen. Der Vergleich mit den Absatzungsvolumina anderer Müllverbrennungsanlagen wie Bamberg und Göppingen zeigt, daß in der Tat die weitaus größere Wassermenge im ersten Wäscher benötigt wird.

Mit den Daten aus den Tabellen 10 und 12 und den Volumenströmen aus der Modellrechnung lassen sich die Stoffströme in der Rauchgasreinigungsanlage berechnen. Im einzelnen verdeutlichen die folgenden Sankey-Diagramme (siehe Abbildungen 15 bis 17) für die Stoffe Chlor, Schwefel und Quecksilber die Stoffverteilungen in der Rauchgasreinigungsanlage.

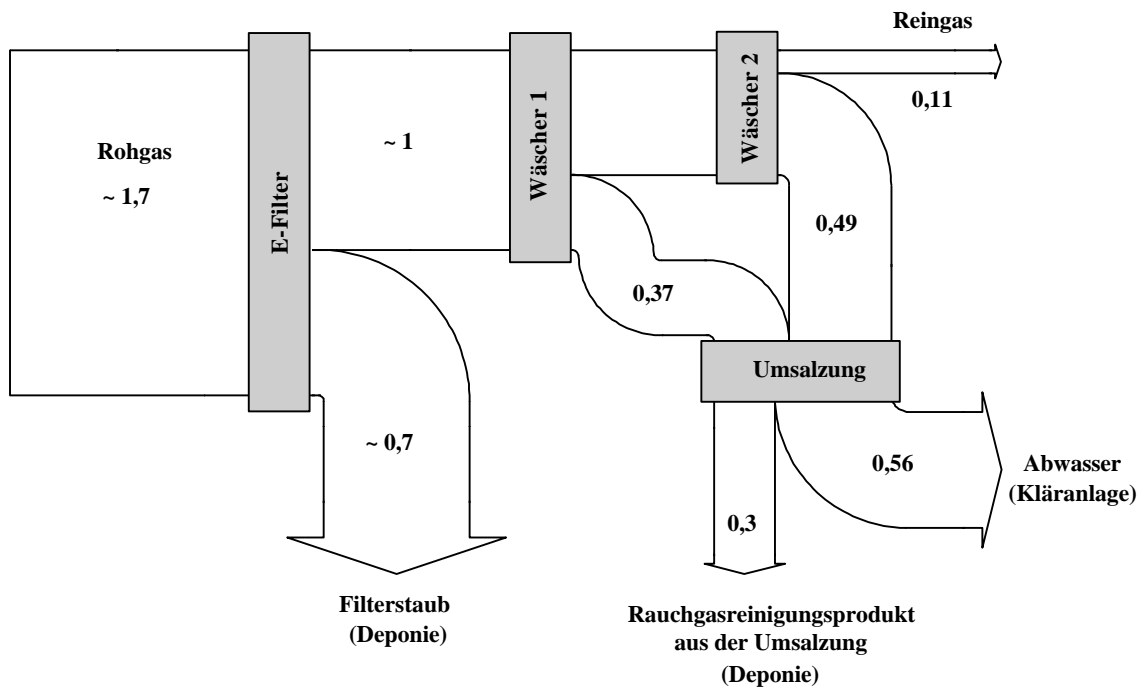


**Abbildung 15:** Sankey-Diagramm zur Chlorbilanz in der Rauchgasreinigungsanlage der MKVA Krefeld. Alle Angaben in

Wie in Abbildung 15 ersichtlich, ergibt sich nach der Modellrechnung für den **Chlorstrom** in der Rauchgasreinigungsanlage nach dem Elektrofilter ein Wert für das entstaubte Rohgas von etwa  $5,9 \text{ kg/t}_A$ . Dieser Wert lässt sich durchaus mit Werten anderer Müllverbrennungsanlagen vergleichen, wie z. B. mit der Bamberger Anlage, wo in etwa ein gleicher Wert auftritt. Damit kann ein Rohgaswert von etwa  $7 \text{ kg/t}$  angenommen werden.

Es werden ca. 97 % des Chlors im sauren und alkalischen Wäscher abgeschieden, bezogen auf die Chlormenge im entstaubten Rohgas nach dem Elektrofilter. Hierbei entfallen ca. 94 % auf den sauren Wäscher und etwas unter 3 % auf den alkalischen Wäscher. Das leichtlösliche Chlorid gelangt dann überwiegend mit dem Abwasser zur Kläranlage.

Über den Chlorstrom zur Deponie besteht Unsicherheit. Aus der Bilanzierung ergibt sich eine zu deponierende Chlormenge von etwa  $1,9 \text{ kg/t}_A$ . Ein Wert um  $1 - 2 \text{ kg/t}_A$  erscheint im Vergleich mit Berechnungen anderer Müllverbrennungsanlagen durchaus plausibel. Nach der bestehenden Datenlage und durchgeführten Modellrechnung gehen ca. 65 % ( $3,8 \text{ kg/t}_A$ ) des im entstaubten Rohgas vorhandenen Chlors in das Abwasser.



**Abbildung 16:** Sankey-Diagramm zur Schwefelbilanz in der Rauchgasreinigungsanlage der MKVA Krefeld. Alle Angaben in kg/t<sub>A</sub>.

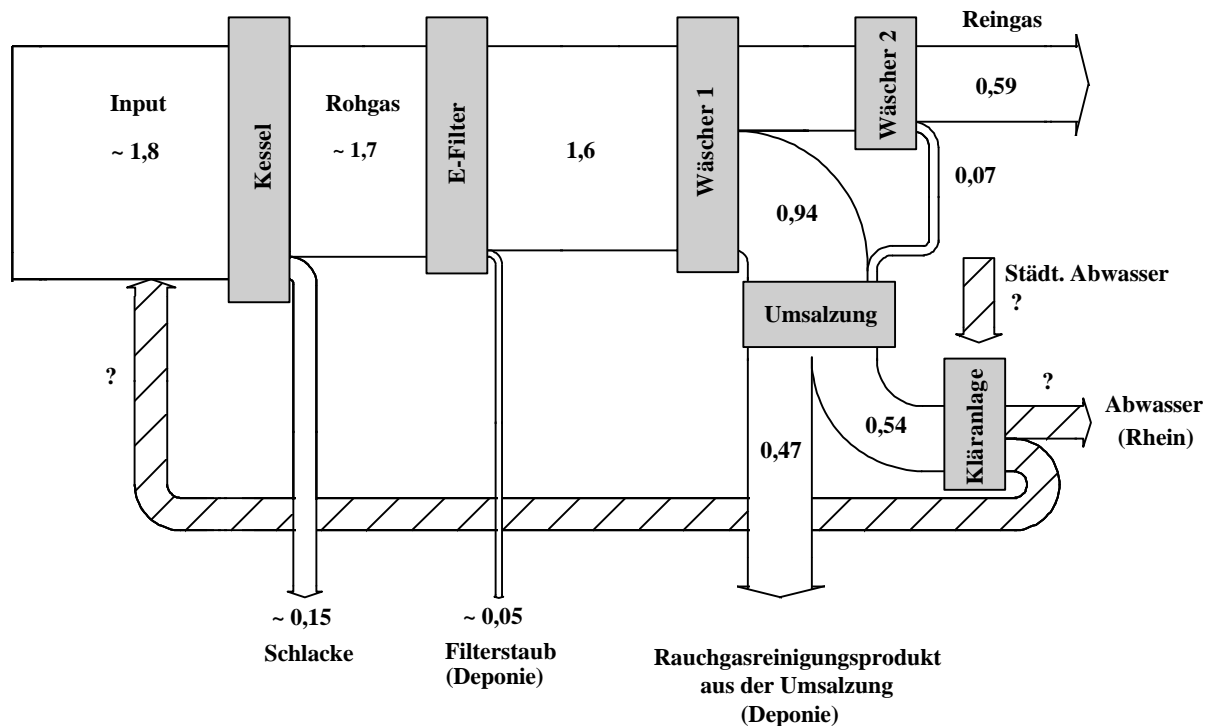
Die **Schwefelbilanz** nach Abbildung 16 ergibt nach unserem Modell einen Wert für das entstaubte Rohgas nach dem E-Filter von ca. 1 kg/t<sub>A</sub>. Dies lässt auf einen relativ niedrigen Schwefel-Rohgaswertschließen.

Mit der Abscheiderate für Schwefel am Elektrofilter vom MHKW Bamberg ist für Krefeld ein Rohgaswert von etwa 1,7 kg/t<sub>A</sub> anzunehmen, der dann zwischen den Werten aus Göppingen und Bamberg liegt.

Nach dem Modell werden im Wäscher 1 ca. 0,37 kg Schwefel/t<sub>A</sub> und im Wäscher 2 ca. 0,49 kg Schwefel/t<sub>A</sub> abgeschieden. Die relativ große Abscheidemenge im Wäscher 1 ergibt sich durch das angenommene Volumenstromverhältnis von 6,5 für den sauren Wäscher. Etwa 89 % des im entstaubten Rohgas vorhandenen Schwefels wird in den beiden Wäschern abgeschieden.

Nach der Umsalzung gelangt ein Großteil des Gipses - und damit des Schwefels - in das Abwasser. Etwa 65 % des im entstaubten Rohgas vorhandenen Schwefels wird der Kläranlage zugeführt. Dies ist die Folge der in Krefeld eingesetzten großen Wassermengen von ca. 1,07 m<sup>3</sup>/t<sub>A</sub> sowie der Chloridfracht. Nach der Literatur werden für die Löslichkeit von Gips in Wasser bei einer Temperatur von 20 °C 2,5 g/l angegeben [Küster 1982]. Die Chloridfracht im Abwasser führt abhängig von der Chloridkonzentration zu einer Löslichkeitszunahme von Gips. Die Löslichkeitszunahme von Gips durch die Chloridfracht kann in Krefeld allerdings nicht quantitativ anhand der

Daten angegeben werden, da sich die zur Verfügung gestellten Analysenwerte zum Sulfat im Ablauf zur Kläranlage möglicherweise auf Gesamtsulfat beziehen, einschließlich des Suspensionsanteils.



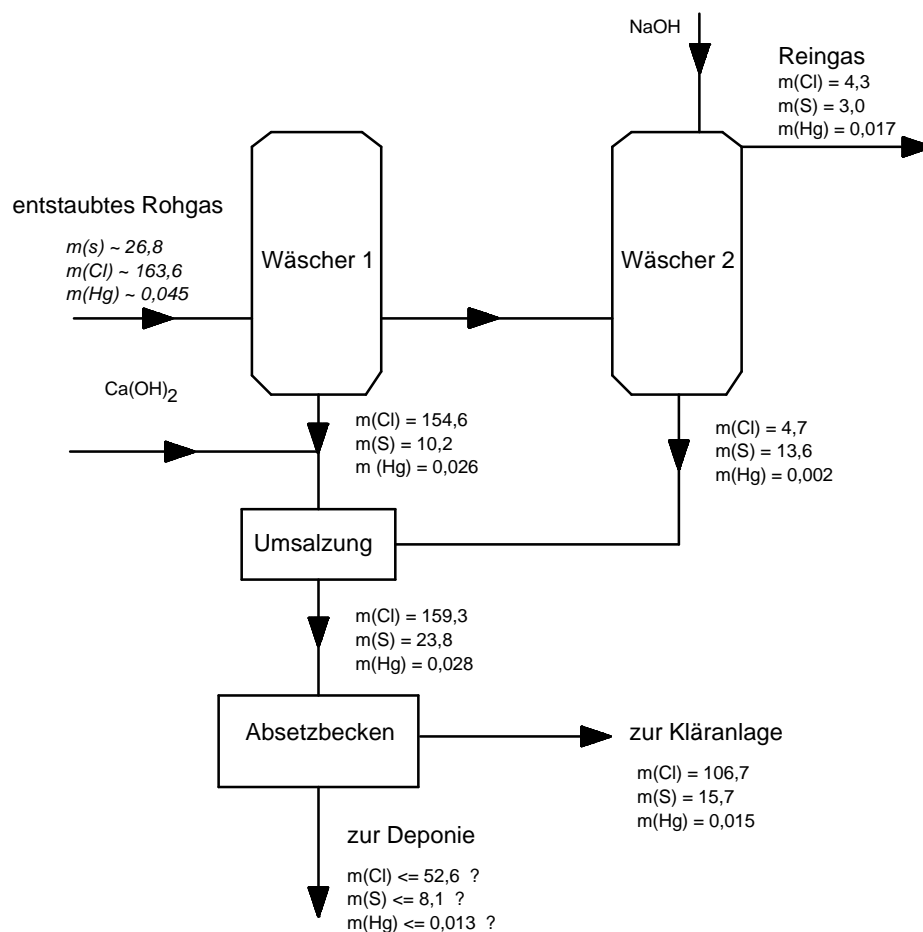
**Abbildung 17:** Sankey-Diagramm zur Quecksilberbilanz in der Rauchgasreinigungsanlage der MKVA Krefeld. Alle Angaben in  $g/t_A$ . Die schraffierten Ströme sind schematisch, es stehen keine Daten zur Verfügung.

Wie aus Abbildung 17 ersichtlich, kann aus der *Quecksilberbilanz* für die MKVA Krefeld ein Wert für das entstaubte Rohgas von ca.  $1,6 g/t_A$  angenommen werden - ein Wert, der auf einen derzeit üblichen Quecksilbergehalt im Abfall hindeutet. Dieser dürfte nach der bestehenden Datenlage bei ca.  $1,8 g$  pro Tonne Input liegen. In den Wäschern werden nach unserem Modell ca.  $1 g/t_A$  abgeschieden, was einer Abscheiderate von ca. 63 % entspricht, bezogen auf den Wert des entstaubten Rohgases. Die verbleibenden 37 % des Quecksilbers ( $0,59 g/t_A$ ) werden emittiert. Die für den Untersuchungszeitraum gültigen Anforderungen an das Reingas nach TA Luft werden eingehalten. Von den  $1 g/t_A$  Quecksilber, das in den Wäschern abgetrennt wird, befinden sich nach den uns zur Verfügung gestellten Daten ca.  $0,5 g/t_A$  in dem der Kläranlage zugeführten Abwasser. Die gleiche Menge befindet sich im zu deponierenden Feststoff nach der Gipsabscheidung.

Wie in Abbildung 17 angedeutet, wurde ein Teil des Quecksilbers im Abwasser aus der Rauchgasreinigung mit dem Klärschlamm wieder in die Verbrennungsanlage zurückgeführt. Zu der Quecksilberfracht des rückgeführten Klärschlammes kann keine

Angabe gemacht werden, da diesbezüglich Daten fehlen. Neben dem Quecksilber aus dem Abwasser der Rauchgasreinigung lagert sich auch Quecksilber aus dem städtischen Abwasser im Klärschlamm ab. Auch dieser Anteil ist unbekannt. Aus diesen Gründen ist in Abbildung 17 der rückgeführte Quecksilberstrom, die Fracht in den Rhein sowie die Fracht aus dem städtischen Abwasser nur schematisch gezeichnet (Schraffur).

Neben den oben aufgeführten Stoffströmen, welche auf eine Tonne Abfall bezogen sind, interessieren bei einer Bewertung auch die pro Stunde anfallenden Frachten. Aus diesem Grund sind die abgeschätzten Werte für die mittleren Massenströme (kg/h) für Chlor Schwefel und Quecksilber in der Anlage in Abbildung 18 dargestellt.

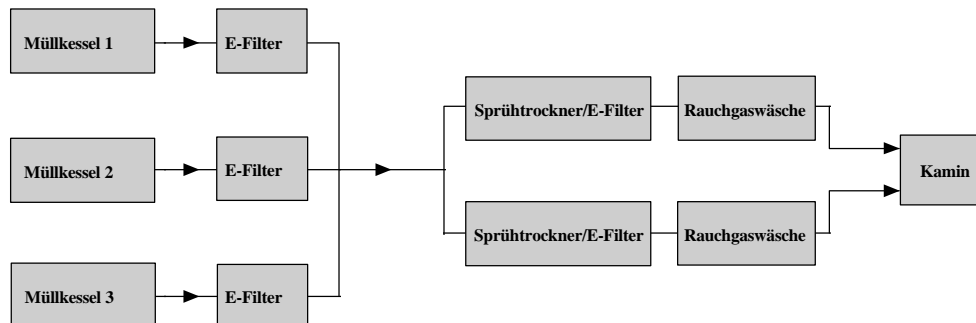


**Abbildung 18:** Berechnete Werte für die zu erwartenden mittleren Massenströme in kg/h von Cl, S und Hg in der Rauchgasreinigungsanlage der MKVA Krefeld.

Die Werte in diesem Diagramm wurden ebenfalls aus den Daten der Tabellen 10 und 12 sowie aus den aus der Modellrechnung erhaltenen Wäschervolumenströmen berechnet.

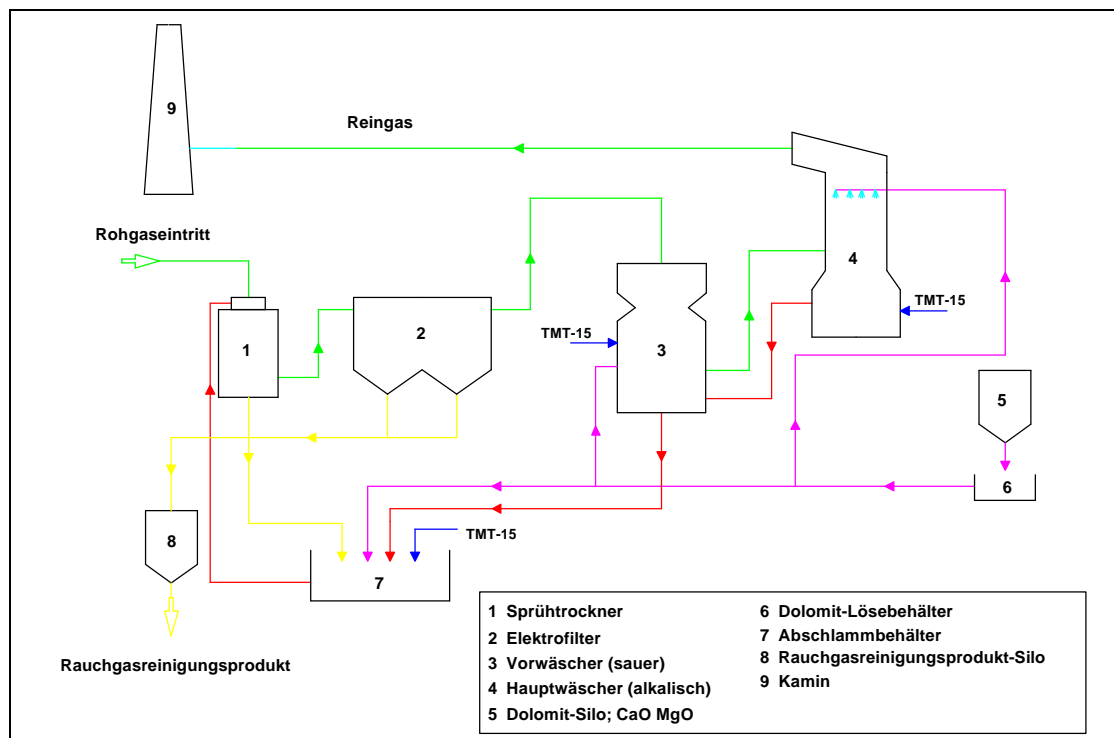
## 6.4 MHKW Mannheim

Im MHKW Mannheim werden, wie im Abschnitt 5.3 erläutert, drei Müllverbrennungskessel betrieben. In Abbildung 19 ist ein vereinfachtes Fließschema zur Rauchgasreinigung der Müllkessel dargestellt:



**Abbildung 19:** Fließschema Rauchgasreinigung der Müllkessel 1 - 3 im MHKW Mannheim.

Für die Reinigung der in den drei Müllkesseln anfallenden Rauchgase sind zwei identische Rauchgasreinigungsstrecken vorhanden. Dabei werden die Rohgase aus den einzelnen Müllkesseln nach der ersten Entstaubung zusammengeführt und auf die zwei Rauchgasreinigungsanlagen verteilt. Der Aufbau einer Rauchgasreinigungsstraße ist in Abbildung 20 schematisch dargestellt.



**Abbildung 20:** Schematische Darstellung einer Rauchgasreinigungsanlage des MHKW Mannheim.



Zur Abscheidung der bei der Verbrennung des Mülls entstehenden Schadgase (HCl, SO<sub>2</sub>) wird das entstaubte Rohgas auch hier durch zwei hintereinander angeordnete Wäscher geleitet. Der saure Wäscher 1 und der alkalische Wäscher 2 sind so geschaltet, daß der Überlauf des Wäschers 2 wieder zurück in den Wäscher 1 läuft. Dies führt zu einem pH-Wert von 2,2 - 2,5 im Wäscher 1. Zur pH-Einstellung bzw. Salzbildung wird in beiden Wäschern eine Suspension von gebranntem Dolomit (CaO·MgO) eingespeist. Desweiteren setzt man den Waschflüssigkeiten der Wäscher und dem Abschlammbehälter TMT-15 zur Schwermetallabscheidung hinzu.

Eine Suspension, bestehend aus ausgefallenem Gips und Schwermetallkomplexen wird abhängig von der Dichte (1100 - 1200 kg/m<sup>3</sup> Waschflüssigkeit) über einem Abschlammbehälter dem Sprühtrockner zugeführt. Die Waschflüssigkeiten enthalten einen Chloridgehalt von bis zu 160 g/l und einen Feststoffgehalt von ca. 80 - 100 g/l. Ein Volumenstrom von etwa 1 - 3 m<sup>3</sup>/h wird den Sprühtrocknern, in denen das Suspensionswasser verdampft wird, zugeführt. Die entstehenden Salze werden mit einem Elektrofilter aus dem Rauchgasstrom entfernt und deponiert.

Vom Müllheizkraftwerk Mannheim liegen nur die für den Betrieb der Anlage notwendigen Daten vor. So konnten vom Betreiber Angaben zum Rohgas, zum Reingas und zu der Zusammensetzung bzw. Menge der abzulagernden Reststoffe zur Verfügung gestellt werden. Die Daten beziehen sich auf Werte für Chlor, Schwefel und Quecksilber. Zusätzlich sind Verbrauchswerte zu den für den Betrieb der Rauchgasreinigungsanlagen notwendigen Hilfsstoffe vorhanden. Für eine Bilanzierung geeignete Daten zu den Abläufen in den Wäschern standen nicht zur Verfügung. Zudem wäre eine Bilanzierung aufgrund der Verfahrensführung der Rauchgasreinigung, bei der eine Rückführung der Waschflüssigkeiten von den Wäschern 2 zu den Wäschern 1 stattfindet, sehr schwierig. Die vorhandenen Daten lassen somit keine detaillierte Bilanzierung zu. Außerdem gibt es für eine genaue Bilanzierung der Anlage noch weitere Probleme:

- in dem MHKW Mannheim existieren für drei unterschiedliche Müllverbrennungskessel zwei Rauchgasreinigungsanlagen - dies führt zur Mischung der Stoffströme und erklärt die großen Schwankungsbereiche der Meßwerte,
- vermutlich wird die Betriebsweise der Rauchgasreinigungsanlagen - zumindestens zeitweise - den chemischen Vorgängen in der Anlage angepaßt,
- es existieren keine konkreten Analyseergebnisse aus gleichen Meßzeiträumen,

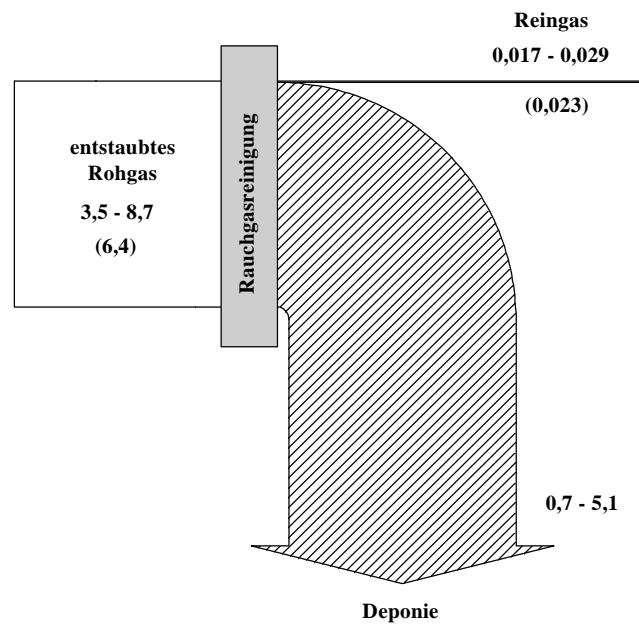
- es stehen zum Teil keine Mittelwerte von Analysendaten über einen langen Meßzeitraum zur Verfügung.

In der folgenden Tabelle sind die zur Verfügung gestellten Daten zusammengestellt:

<i>Verbrannte Müllmenge 1992/1993 [t/a]:</i>	238820
<i>Rauchgasmenge 1992/1993 [Nm<sup>3</sup>/a]:</i>	1,38 · 10 <sup>9</sup>
<i>Dolomitmalkhydrat 1992/1993 [t/a]:</i>	1404
<i>TMT-15 [t/a]:</i>	34,1 (1992) 42,7 (1993)
<i>Rauchgasreinigungsprodukt (trocken) 1992/1993 [t/a]:</i>	2971
<i>Rohgas(Gasphase) [mg/Nm<sup>3</sup>):</i>	<i>c<sub>HCl</sub></i> : 600 - 1500 (1100)* <i>c<sub>SO<sub>2</sub></sub></i> : 200 - 800 (250)** <i>c<sub>Hg</sub></i> : (0,182)
<i>Reingas [mg/Nm<sup>3</sup>):</i>	<i>c<sub>HCl</sub></i> : 3 - 5* <i>c<sub>SO<sub>2</sub></sub></i> : 20 - 25 <i>c<sub>Hg</sub></i> : (0,021)
<i>Analyse Rauchgasreinigungsprodukt: [g/kg TS]</i>	<i>c<sub>Cl</sub></i> : 57 - 406 <i>c<sub>SO<sub>4</sub></sub></i> : 20 - 208 <i>c<sub>Hg</sub></i> : 0,0025 - 0,16 <i>c<sub>Ca</sub></i> : 131 - 179 <i>c<sub>Mg</sub></i> : 83 - 108

**Tabelle 13:** Daten zum MHKW Mannheim.  
\*: [Schönleber 1994]; \*\*: [Albert, Schirmer 1994]

Aus den Angaben in Tabelle 13 können die Massenströme für Chlor, Schwefel und Quecksilber bezogen auf eine Tonne verbrannten Abfall berechnet werden. Die folgenden Abbildungen 21 - 23 zeigen die Ergebnisse. In den Abbildungen ist aufgrund der nicht einzeln bilanzierbaren Anlagenteile die Rauchgasreinigung als eine Einheit dargestellt.

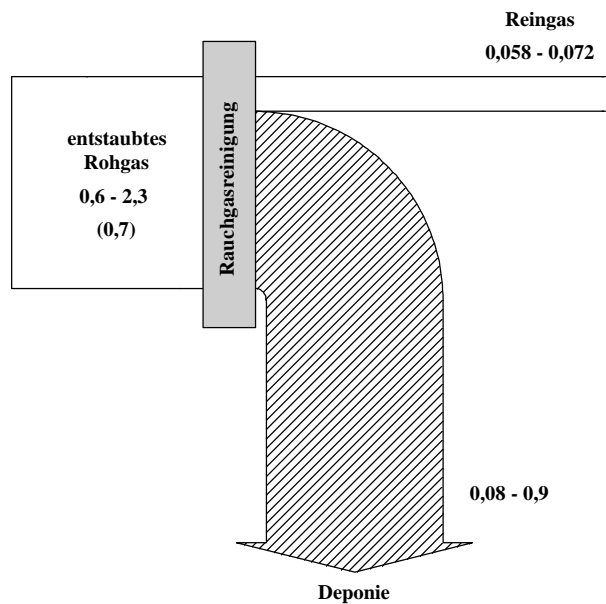


**Abbildung 21:** Stoffstrom von Chlor in den Rauchgasreinigungsanlagen des MHKW Mannheim. Alle Angaben in  $\text{kg/t}_A$ . Die Werte in Klammern sind Mittelwerte. Der Stoffstrom des zu deponierenden Rauchgasreinigungsprodukts ist schraffiert gezeichnet, da dieser nicht zu den Rohgas-Daten paßt.

Es ist ersichtlich, daß die miteinander in Beziehung stehenden Massenströme nicht genau zueinander passen. Hier wirkt sich besonders das Fehlen von repräsentativen Mittelwerten der Analysenwerte zum deponierenden Rauchgasreinigungsprodukt aus. Es konnten deshalb keine exakten Sankey-Diagramme erstellt werden. Die Stoffströme der zu deponierenden Reststoffe sind schraffiert gezeichnet, denn der Rohgas-Input in die Rauchgasreinigungsanlage stimmt mit dem berechneten Output zur Deponie nicht überein.

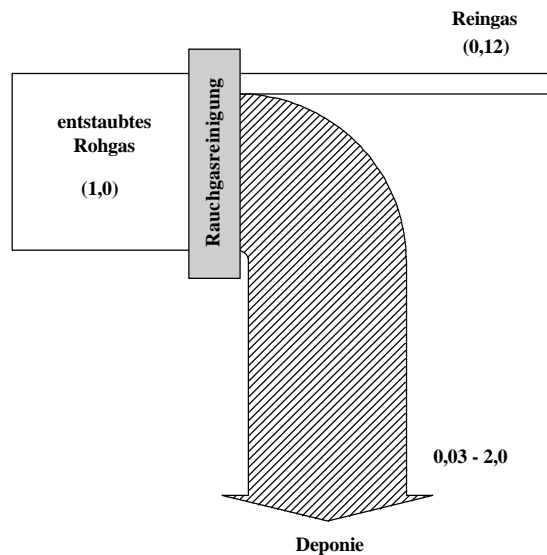
Wie in Abbildung 21 dargestellt, enthält das Rohgas eine Chlorfracht von 3,5 - 8,7 kg pro Tonne Abfall. Der durchschnittliche Chlormassenstrom beträgt ca.  $6,4 \text{ kg/t}_A$ . Die gesamte Chlorfracht wird in den Wäschern abgeschieden - im Reingas verbleiben nur noch ca. 0,3 % des Chlors aus dem Rohgas. Praktisch die gesamte Chlorfracht aus dem Rohgas sollte bei der Bilanzierung im Stoffstrom zur Deponie zu finden sein. Der untere Wert für den Massenstrom im Rohgas ist aber völlig verschieden von dem unteren Wert des zur Deponie führenden Chlorstroms. Auch liegt die mittlere Chlorfracht im Rohgas höher als der obere Wert des Massenstroms zur Deponie.

Ähnliche Probleme treten auch bei der Schwefelbilanz in Abbildung 22 auf. Auch hier stimmt der obere und der untere Wert für die Fracht im Rohgas nicht mit den entsprechenden Werten der zur Deponie gelangten Fracht überein.



**Abbildung 22:** Stoffstrom von Schwefel in den Rauchgasreinigungsanlagen des MKW Mannheim. Alle Angaben in  $\text{kg}/\text{t}_A$ . Der Stoffstrom des zu deponierenden Rauchgasreinigungsprodukts ist schraffiert gezeichnet, da dieser nicht zu den Rohgas-Daten paßt.

Die mittlere Schwefelfracht im entstaubten Rohgas beträgt ca.  $0,7 \text{ kg}$  pro Tonne Abfall. Bezogen auf diesen Mittelwert stimmt die zur Deponie gehende Chlorfracht größenordnungsmäßig überein. Das Reingas enthält noch ca.  $4 - 5 \%$  des Schwefels aus dem Rohgas.



**Abbildung 23:** Stoffstrom von Quecksilber in den Rauchgasreinigungsanlagen des MKW Mannheim, die Werte in Klammern sind Mittelwerte. Der Stoffstrom des zu deponierenden Rauchgasreini- gungsprodukts ist schraffiert gezeichnet, da dieser nicht zu den Rohgas-Daten paßt.

Abbildung 23 ist zu entnehmen, daß die Quecksilberfracht im entstaubten Rohgas im Bereich  $0,3 - 3,1 \text{ g}$  pro Tonne Abfall liegt. Im Mittel sind dies ca.  $1 \text{ g}/\text{t}_A$ , bezogen auf eine mittlere Rohgaskonzentration von  $182 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . Diese Daten stimmen in etwa

mit veröffentlichten Rohgaswerten ( $231 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ) aus dem Jahre 1991 vor dem Sprühtrockner überein [Albert 1991].

Aus Untersuchungen am Müllheizkraftwerk Mannheim ist bekannt, daß die Hg-TMT-15-Komplexe offensichtlich bei Temperaturen um  $230^\circ\text{C}$  zum Teil zerfallen und bereits abgeschiedenes Quecksilber wieder freisetzen. So sind in Mannheim nach dem Sprühtrockner erhöhte Quecksilberkonzentrationen festgestellt worden. Die Werte lagen um den Faktor 3 - 6 über den Rohgaswerten [Albert 1991]. Etwa 12 % des Quecksilbers aus dem Rohgas verbleibt im Reingas.

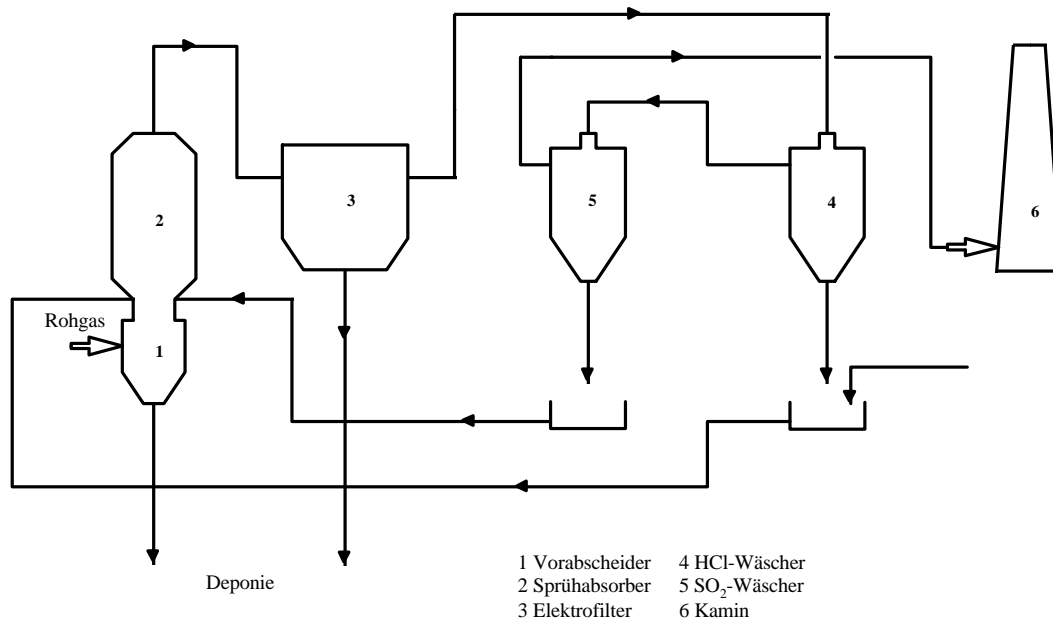
Die Abscheideraten für die Schwermetalle dürften durch die TMT-15-Zugaben in den Wäschern und im Abschlammbehälter bei rund 90 % liegen, bezogen auf die Rohgaswerte. Der Verbrauch an TMT-15 zur Schwermetallabscheidung betrug 1992 34,1 t/a und 1993 42,7 t/a. Damit wurden im Schnitt 0,16 kg TMT-15 pro Tonne Abfall eingesetzt.

Die in Tabelle 13 aufgeführte Angabe zum Verbrauch an Dolomitkalkhydrat bezieht sich auf einen Feststoff mit 14,7 % Hydratwasser. Auf Trockenrückstand gerechnet ergibt sich für 1992/1993 ein Massenstrom von 1194 t/a. Davon sind ca. 38 Gew.-% Magnesiumoxid und 55,6 % Calciumoxid. Es ergibt sich ein Massenstrom von  $1,90 \text{ kg}/t_A$  ( $47,1 \text{ mol}/t_A$ ) MgO und  $2,78 \text{ kg}/t_A$  ( $49,6 \text{ mol}/t_A$ ) CaO.

Etwa 16,1 kg Rauchgasreinigungsprodukt mit einer Feuchte von ca. 23,1 Gew.-% muß pro Tonne verbrannten Mülls als Sondermüll deponiert werden.

## 6.5 MHKW Göppingen

Im MHKW Göppingen werden für die beiden Verbrennungslinien je eine Rauchgasreinigungsanlage betrieben. Der Aufbau einer Rauchgasreinigungsanlage ist in Abbildung 24 schematisch dargestellt.



**Abbildung 24:** Schematische Darstellung der Rauchgasreinigungsanlage im MHKW Göppingen.

Danach tritt das Rohgas in einem Vorabscheider in die Rauchgasreinigungsanlage ein und gelangt über den Absorber nach einer Entstaubung in die Wäscher, wo vorwiegend die sauren Schadgase (HCl und SO<sub>2</sub>) abgeschieden werden. Die Waschflüssigkeit des SO<sub>2</sub>-Wäschers wird mit Natronlauge annähernd neutral gehalten. Die Wäscherabsatzungen gelangen in Sammelbehälter, wo eine Kalkzugabe zur Neutralisation bzw. Gipsabscheidung erfolgt. Die Abwässer werden den Absorbern (Sprühtrockner) zugeführt und eingedampft. Die in den Vorabscheidern und in den E-Filtern anfallenden Feststoffe werden deponiert.

Von den Betreibern wurden Konzentrationswerte von HCl und SO<sub>2</sub> im Rohgas und im Reingas zur Verfügung gestellt. Die Angaben zum Rohgas stellen allerdings keine Mittelwerte von Meßwerten dar, sondern sind Erfahrungswerte. Auch konnten Angaben zum Verbrauch der für den Betrieb der Rauchgasreinigungsanlage notwendigen Hilfschemikalien, zu den Volumenströmen der Wäscherabsatzungen sowie zu der deponierenden Menge und zur Zusammensetzung des Rauchgasreinigungsproduktes gemacht werden. Diese und weitere Angaben sind in den Tabellen 14 und 15 aufgeführt.

<i>Verbrannte Müllmenge:</i>	
1992:	117000 t/a
1993:	114000 t/a
1994	117000 t/a
<i>Abfalldurchsatz pro Straße.:</i>	ca. 9,5 t/h
<i>Betriebsstunden [h/a Straße]:</i>	5400 -6800 (6000 h/a)
<i>Rauchgasvolumen:</i>	43000 Nm <sup>3</sup> /h Straße
<i>NaOH (50 %):</i>	700 t/a
<i>Kalk:</i>	704 t/a
<i>Rohgas (Gasphase):</i>	<i>c<sub>Cl</sub></i> : 450 mg/Nm <sup>3</sup> <i>c<sub>SO<sub>2</sub></sub></i> : 200 mg/Nm <sup>3</sup>
<i>Absalzungen:</i>	
<i>HCl-Wäscher:</i>	1500 - 2000 l/h
<i>SO<sub>2</sub>-Wäscher:</i>	200 l/h
<i>Reststoffmengen:</i>	
<i>Filterstaub:</i>	21 kg/t <sub>A</sub>
<i>Vorabscheider u. Kesselasche:</i>	4,6 kg/t <sub>A</sub>
<i>Rauchgasreinigungsprodukt u. Staub [g/kg TS]:</i>	<i>c<sub>Cl</sub></i> : 226 <i>c<sub>SO<sub>4</sub></sub></i> : 3,2 <i>c<sub>Hg</sub></i> : 0,02
<i>Reingas [mg/Nm<sup>3</sup>]:</i>	<i>c<sub>HCl</sub></i> : 2 - 5,2 <i>c<sub>SO<sub>2</sub></sub></i> : 23

**Tabelle 14:** Daten zur Rauchgasreinigungsanlage des MHKW Göppingen.

	[Gew.-%]
<i>Glühverlust:</i>	25,1
<i>Wasserlösliche Hydroxide:</i>	> 88
<i>Feuchte:</i>	0,6
<i>Hydratwasser:</i>	22,5
<i>CaO:</i>	72,8
<i>MgO:</i>	0,4
<i>CO<sub>2</sub>:</i>	1,7
<i>SiO<sub>2</sub>:</i>	0,7
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:</i>	0,3
<i>SO<sub>4</sub>: ?</i>	0,1 ?
<i>HCl:</i>	0,1

**Tabelle 15:** Zusammensetzung des zur Gipsерzeugung verwendeten "Kalks".

Außerdem wurde ein BMFT-Bericht zu den Auswirkungen des Einbaus einer Müll-Klärschlamm-Homogenisierungsanlage in das Müllheizkraftwerk zur Verfügung gestellt, der umfangreiches Datenmaterial zu Schadstoffmessungen enthält, die an verschiedenen Punkten der Rauchgasreinigungsanlage durchgeführt wurden.

Aus den Angaben aus Tabelle 14 ergibt sich ein Massenstrom von 2 kg/t Chlor bzw. ca. 0,5 kg/t Schwefel im Rohgas ohne Staubanteil. Der Verbrauch an Kalk beträgt ca. 60 kg/h.

Bei der weiteren Auswertung des Datenmaterials wurde festgestellt, daß die Datenlage teilweise unvollständig ist und mehr Unstimmigkeiten und Unsicherheiten aufweist, als von den Autoren zunächst angenommen wurde.

So konnten zu den Konzentrationen der Schadstoffe - vor allem für die Schwermetalle - im Rohgas bzw. Reingas keine hinreichend genauen Angaben gemacht werden. Auch treten bei der Auswertung der Analysenwerte vom Rauchgasreinigungsprodukt Probleme auf. Hier weisen vor allem die Schwefelgehalte Unsicherheiten auf.

Die Daten aus dem BMFT-Bericht erwiesen sich für eine Bilanzierung als nicht geeignet, da die entsprechenden Messungen nur an wenigen Tagen durchgeführt wurden und somit möglicherweise nicht repräsentativ sind. Zudem sind die Schwankungen der Daten im Meßzeitraum zum Teil sehr groß oder die Ergebnisse sind zum Teil nicht nachvollziehbar. Auch können Fehler nicht ausgeschlossen werden: so werden beispielsweise für die Schwefelgehalte in den Wäscherabsatzungen Werte angegeben, die den allgemeinen Erfahrungen völlig widersprechen. Nach diesen Angaben wird im HCl-Wäscher deutlich mehr Schwefel abgeschieden als im SO<sub>2</sub>-Wäscher.

Auf der Basis dieser Daten ist für die Rauchgasreinigungsanlage des MHKW Göppingen nach Einschätzung der Autoren keine Bilanzierung möglich. Die Daten eignen sich somit nur teilweise für einen Vergleich mit Daten der anderen untersuchten Müllverbrennungsanlagen.



## 7 Vergleich der Bilanzierungen

Im Kapitel 6 wurden die Auswertungen der Daten und die Bilanzen für jede Anlage einzeln vorgestellt. Von den vier untersuchten Müllverbrennungsanlagen konnten nur drei Anlagen (MHKW Bamberg, MKVA Krefeld, MHKW Mannheim) geschlossen bzw. in Teilen bilanziert werden, wobei Plausibilitätsannahmen und Modellrechnungen zur Hilfe genommen werden mußten. Für eine Anlage (MHKW Göppingen) wurde aufgrund sehr großer Lücken bzw. Unsicherheiten in den zur Verfügung stehenden Daten keine Bilanzierung durchgeführt. Es waren nur Daten aus zum Teil sehr unterschiedlichen Meßzeiträumen und aus sehr kurzen Meßkampagnen vorhanden.

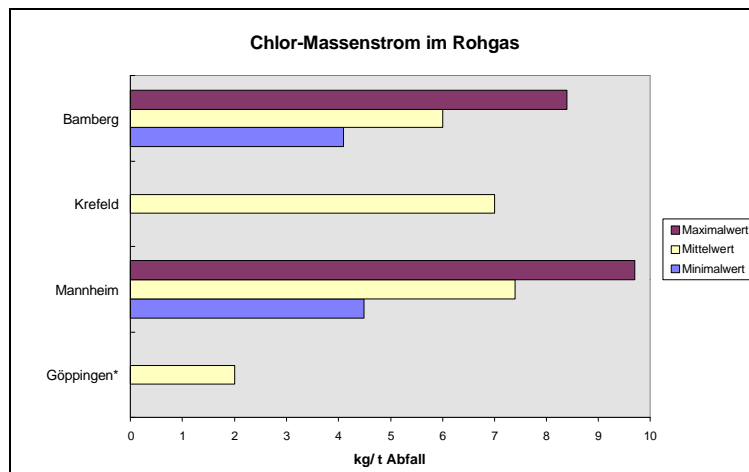
In diesem Kapitel werden die Massenströme der untersuchten Schadstoffe und der eingesetzten Hilfsstoffe der einzelnen Müllverbrennungsanlagen miteinander verglichen. In den Vergleich mit eingezogen werden auch Daten aus dem MHKW Göppingen, da in dieser Studie u. a. geprüft werden sollte, ob die Daten aus großtechnischen Müllverbrennungsanlagen sich für Bilanzierungen eignen.

### 7.1 Die Chlorfrachten

Für das MHKW Bamberg sind nur gerechnete Rohgaswerte vorhanden. Sie wurden von Reimann durch Aufsummieren verschiedener Stoffströme wie die Frachten im Reingas, in den Wäschern und in den Filterstäuben erhalten [Reimann 1994 c].

Für das MKVA Krefeld existieren keine gemessenen Rohgaswerte und es liegen den Autoren auch keine Erfahrungswerte vor. Der Rohgaswert beruht auf einer Abschätzung aus dem bei der Bilanzierung direkt errechenbaren Wert für das entstaubte Rohgas nach dem E-Filter. Es wird in erster Näherung in Krefeld eine ähnliche Abscheiderate am E-Filter zugrunde gelegt wie in dem MHKW Bamberg. Dort befinden sich im entstaubten Rohgas rund 84 % der Chlorfracht aus dem Rohgas. Die Chlorfrachten im Rohgas für das MHKW Mannheim setzen sich aus Erfahrungswerten der Betreiber für die Gasphase und nicht veröffentlichten Informationen zu den Filterstaubzusammensetzungen zusammen. Die entsprechenden Konzentrationswerte für die Filterstäube sind etwas höher als im MHKW Bamberg. Für das MHKW Göppingen konnten nur Erfahrungswerte der Betreiber für das Rohgas ohne Staubanteil verwendet werden.

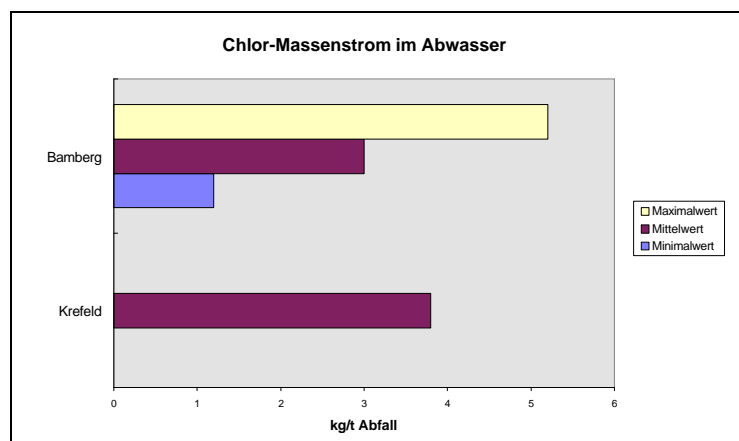
In der folgenden Abbildung 25 sind die Chlorfrachten im Rohgas der vier betrachteten Anlagen dargestellt.



**Abbildung 25:** Chlor-Massenstrom im Rohgas.  
 MHKW Bamberg: Werte aus Input/Output-Bilanzen [Reimann 1994 c]; MKVA Krefeld: abgeschätzter Wert; MHKW Mannheim: mitgeteilte Werte für die Gasphase, ergänzt mit Angaben zum Filterstaub (siehe Text); MHKW Göppingen: mitgeteilte Werte (nur Gasphase).

Es ist ersichtlich, daß die Chlor-Massenströme in den Anlagen in Bamberg, Krefeld und Mannheim in der gleichen Größenordnung liegen. Die Werte schwanken bei den Anlagen in Mannheim und Bamberg etwa um den Faktor 2, allerdings ist die Schwankungsbreite der Meßwerte beim MHKW Mannheim etwas größer als beim MHKW Bamberg. Der Wert von ca. 2 kg/t<sub>A</sub> für Rohgas ohne Staubanteil für die Anlage in Göppingen erscheint im Vergleich mit den anderen Anlagen als sehr niedrig. Dies gilt auch unter Berücksichtigung des Staubanteils, der im allgemeinen um 1 kg/t<sub>A</sub> liegt.

An den Standorten Bamberg und Krefeld werden die Absalzungen aus den Wäschern nicht eingedampft. Die folgende Grafik zeigt eine Darstellung der Chloridkonzentrationen im Abwasser, das die Rauchgasreinigungsanlage verläßt.

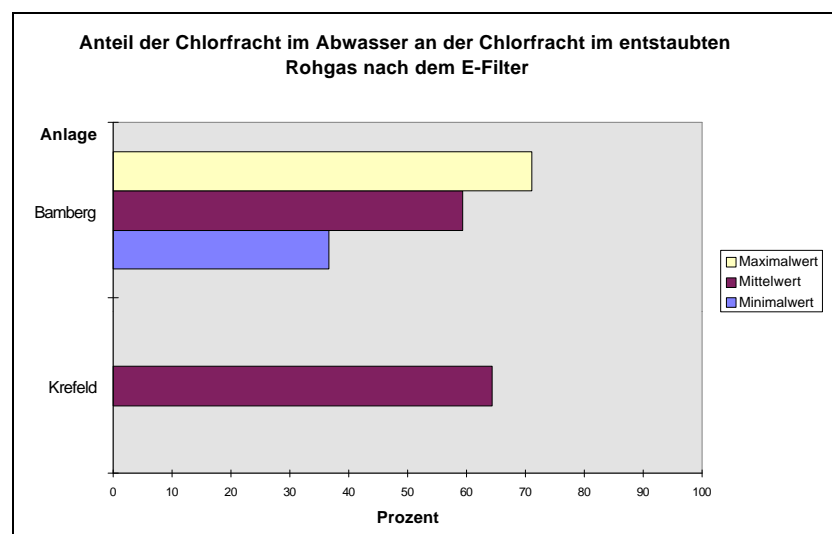


**Abbildung 26:** Chlor-Massenstrom im Abwasser der Rauchgasreinigungsanlage nach Abwasserreinigung beim Verlassen der Müllverbrennungsanlage; MHKW Bamberg: Abfluß in öffentliche Kanalisation; MKVA Krefeld: Abfluß zur Kläranlage.

Die Chlormengen, die pro Tonne verbrannten Abfalls in das Abwasser gelangen, sind bei Anlagen Bamberg und Krefeld, wie in Abbildung 26 dargestellt, fast gleich groß. Sie liegen im Bereich von 3 - 4 kg/t<sub>A</sub>. Dabei beruht der mittlere Frachtwert im Abwasser des MHKW Bamberg nicht auf Meßdaten, sondern mußte abgeschätzt werden. Es liegen vom Betreiber nur Daten vor, aus denen sich der Minimal- bzw. Maximalwert direkt berechnen lassen. Der Minimalwert erscheint zu niedrig, wenn man ihn in Bezug zum mittleren Rohgaswert von ca. 6 kg/t<sub>A</sub> setzt. Aufgrund der Bilanzierbarkeit der Abwasserbehandlungsanlage in Bamberg läßt sich der mittlere Frachtwert im Abwasser relativ sicher berechnen.

Die Schwankungen zwischen Minimal- und Maximalwert bei der Chlorfracht im MHKW Bamberg sind größer als die Schwankungen im Rohgas. Möglicherweise wird dies durch Akkumulation von Chlor in der Rauchgasreinigungsanlage verursacht.

In Krefeld korreliert der etwas höhere Frachtwert im Abwasser mit dem etwas höheren Wert im Rohgas bzw. entstaubten Rohgas. Setzt man die Chlorfrachten ins Verhältnis zu den Chlorfrachten im entstaubten Rohgas, so erhält man die in Abbildung 27 dargestellten Ergebnisse.



**Abbildung 27:** Chlor-Massenstrom im Abwasser der Rauchgasreinigungsanlage bezogen auf den Chlor - massenstrom im entstaubten Rohgas nach dem Elektrofilter.

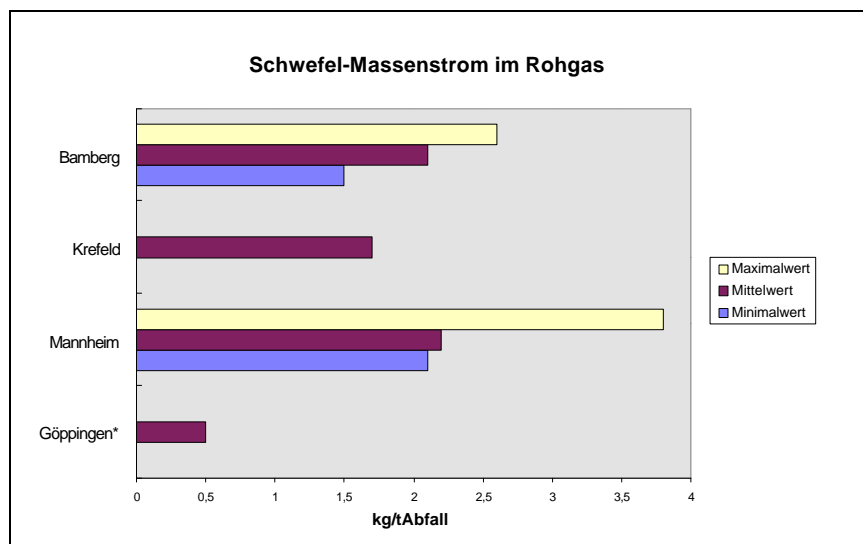
Danach verbleiben bei beiden Anlagen, bezogen auf eine Tonne Abfall, vergleichbare Chlormengen im Abwasser. Dies sind im Mittel ca. 60 % des Chlorstroms im entstaubten Rohgas. Dies ist eine Folge der großen Löslichkeit der Chloride in Wasser, so daß bei ähnlichem Müllinput auch vergleichbare Frachten im Abwasser zu erwarten sind, unabhängig von den eingesetzten Wassermengen.

## 7.2 Die Schwefelfrachten

Für die Schwefelfrachten im Rohgas der untersuchten Anlagen gilt im Prinzip das gleiche wie im *Abschnitt 7.1* für die Chlorfrachten erläutert: es liegen für das MKHW Bamberg vom Betreiber mit Hilfe von Input/Output-Bilanzen gerechnete Rohgaswerte vor [Reimann 1994 c] und für die MKVA Krefeld wurden die Frachten von den Autoren abgeschätzt. Die Bilanzierung für Krefeld liefert nur einen Wert für das entstaubte Rohgas vor den Wäschern durch Aufsummieren der Frachten. Für die Abschätzung wurde in erster Näherung die Abscheiderate am E-Filter der Anlage in Bamberg zugrunde gelegt. Dort befinden sich rund 60 % des Schwefels aus dem Rohgas im entstaubten Rohgas nach dem E-Filter.

Die Schwefelfrachten im Rohgas für das MKHW Mannheim wurden analog zu den Chlorfrachten aus Erfahrungswerten der Betreiber zum Rohgas ohne Staubanteil und unveröffentlichten Filterstaubkonzentrationen berechnet. Für das MKHW Göppingen existierten nur Erfahrungswerte zum Rohgas ohne Staubanteil, die von den Betreibern mitgeteilt wurden.

Die Schwefelfrachten im Rohgas weichen, wie in *Abbildung 28* dargestellt, bei den untersuchten Müllverbrennungsanlagen deutlich voneinander ab.

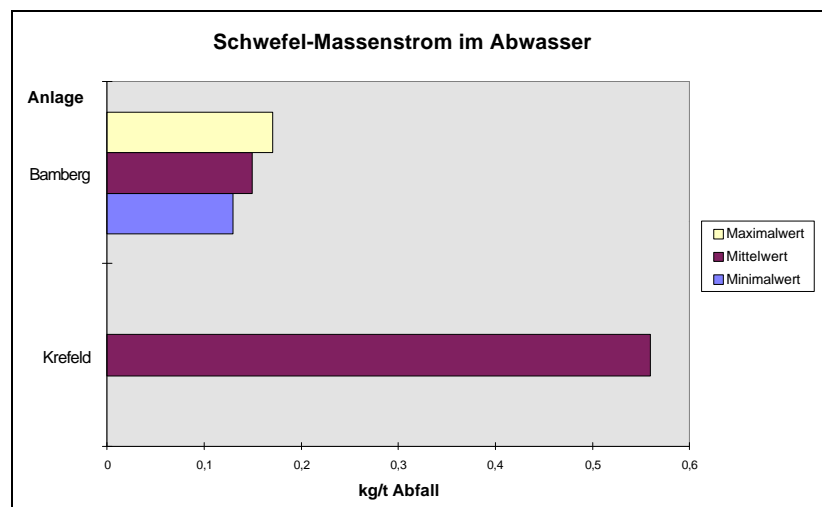


**Abbildung 28:** Schwefel-Massenstrom im Rohgas.  
MKHW Bamberg: Werte aus Input/Output-Bilanzen [Reimann 1994 c]; MKVA Krefeld: abgeschätzter Wert; MKHW Mannheim: mitgeteilte Werte für die Gasphase, ergänzt mit Angaben zum Filterstaub(siehe Text); MKHW Göppingen: mitgeteilte Werte (nur Gasphase).

Die Schwefelfrachten im Rohgas der Anlagen MKHW Bamberg, MKVA Krefeld und MKHW Mannheim liegen in der gleichen Größenordnung. Die höchste Schwefelfracht mit Schwankungen um den Faktor 2 tritt in der Mannheimer Anlage auf. Der mittlere

Frachtwert ist nur geringfügig höher als der Minimalwert. Beim MHKW Mannheim ist der mittlere Frachtwert etwas höher als im MHKW Bamberg. Die Angabe für Göppingen kann mit den anderen Daten nicht direkt verglichen werden, da für Göppingen der Anteil im Filterstaub nicht berücksichtigt werden konnte.

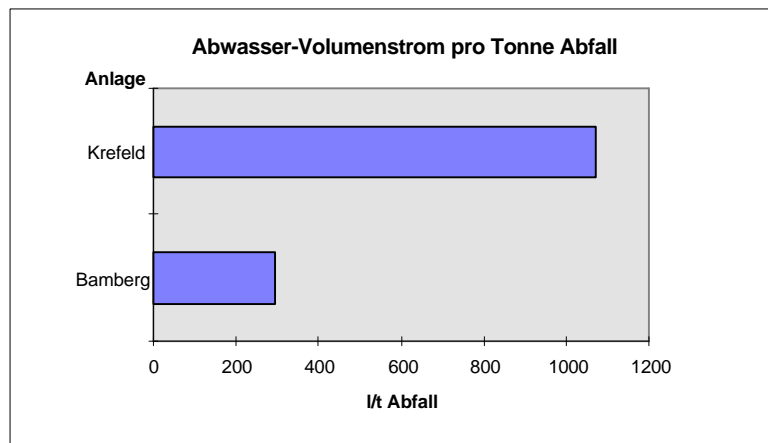
Während die Chlorfracht, bezogen auf eine Tonne Abfall, im Abwasser der Müllverbrennungsanlagen Bamberg und Krefeld annähernd gleich ist, ist in Bezug auf die Schwefelfracht, wie in Abbildung 29 dargestellt, ein deutlicher Unterschied festzustellen.



**Abbildung 29:** Schwefel-Massenstrom im Abwasser der Rauchgasreinigungsanlage nach Abwasserreinigung beim Verlassen der Müllverbrennungsanlage; MHKW Bamberg: Abfluß in öffentliche Kanalisation; MKVA Krefeld: Abfluß zur Kläranlage.

Bei der MKVA Krefeld ist die mittlere Schwefelfracht mit  $0,56 \text{ kg/t}_A$  fast viermal so groß wie die entsprechende Fracht im Abwasser des MHKW Bamberg. Die Schwankungen der Schwefelfracht im Abwasser sind in der Bamberger Anlage sehr klein im Vergleich zu den Chlorfracht, so daß eine konstante Schwefelmenge im Abwasser resultiert. Dieser Sachverhalt ist vermutlich eine Folge der relativ geringen und konstanten Waschwassermenge, mit der die Rauchgasreinigungsanlage am Standort Bamberg betrieben wird.

In MKVA Krefeld wurden wesentlich größere Wassermengen eingesetzt, wodurch eine erheblich größere Gipsmenge gelöst werden konnte. Auch muß berücksichtigt werden, daß eine hohe Chloridkonzentration im Abwasser die Gipslöslichkeit noch erhöht. Abbildung 30 zeigt den Vergleich der durchschnittlichen Abwasser-Volumenströme der Anlagen in Bamberg und Krefeld.



**Abbildung 30:** Vergleich der Abwasservolumenströme bei MKVA Krefeld und MHKW Bamberg.

Während im MHKW Bamberg ca. 300 l pro Tonne Abfall als Abwasser anfallen, sind es in der MKVA Krefeld ca. 1070 l. Dies hat zur Konsequenz, daß in der MKVA Krefeld fast 60 % des Schwefels im entstaubten Rohgas nach dem E-Filter über das Abwasser ausgeschleust werden, während dies in der Bamberger Anlage unter 15 % sind.

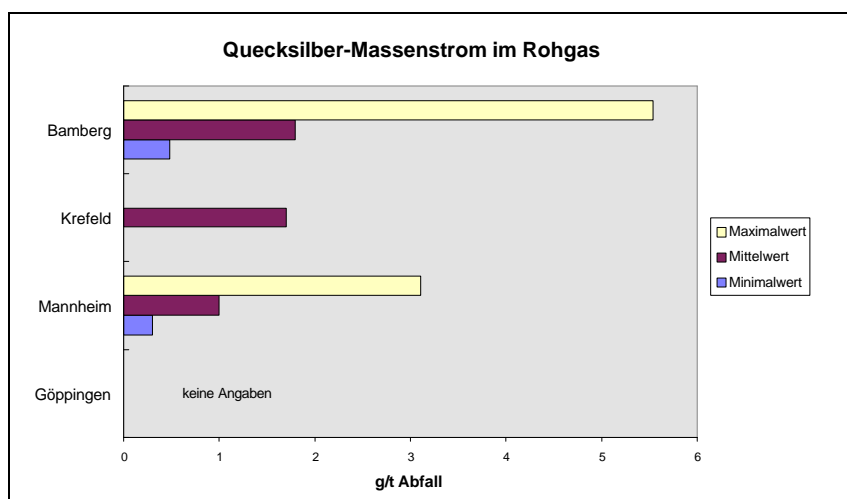
### 7.3 Die Schwermetallfrachten

Bei der Bilanzierung der untersuchten Anlagen in Bezug auf Schwermetalle ergibt sich das Problem, daß nur für die Anlage in Bamberg zufriedenstellende Ergebnisse zu Hg, Cd und Pb erhalten wurden. Nur für diese Anlage konnten die Massenströme vom Müllinput bis zum Abwasser verfolgt werden.

Das **Quecksilber** gelangt zu mehr als 90 % in das Rohgas nach dem Kessel und somit in die Rauchgasreinigungsanlage, während das **Cadmium** zu mehr als 98 % als Inhaltsstoff des E-Filterstaubs und teilweise auch der Schlacke abgetrennt wird. Das **Blei** wird überwiegend in die Schlacke eingebunden (ca. 72 %). Ein Teil (ca. 27 %) befindet sich im Elektrofilterstaub und nur noch ca. 0,5 % im entstaubten Rohgas. Das Problem besteht somit vornehmlich in der Abtrennung des Quecksilbers. Bei unzureichender Schwermetallabtrennung kann dies größtenteils ins Abwasser gelangen. Mit Hilfe von Fällungsmitteln ist eine fast vollständige Abtrennung möglich.

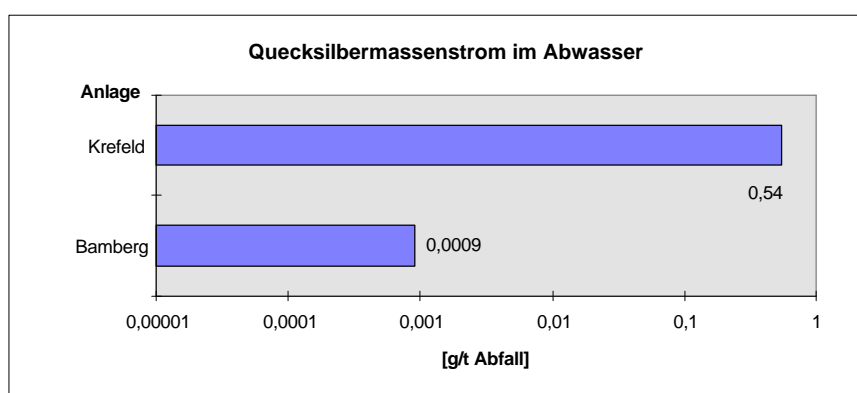
Bei den anderen untersuchten Anlagen konnten für die Schwermetalle keine entsprechenden Ergebnisse erhalten werden. Von der Anlage in Mannheim kann nur der mittlere Rohgaswert zum Vergleich mit anderen Anlagen herangezogen werden. Bei der MKVA Krefeld waren nur Teilbilanzierungen möglich. Es konnte der Quecksilberstrom vom entstaubten Rohgas nach dem E-Filter bis zum Abwasser verfolgt werden. Aus dem Wert für das entstaubte Rohgas kann der Rohgaswert abgeschätzt werden.

Die Quecksilberfracht im Rohgas liegt bei den untersuchten Anlagen in der gleichen Größenordnung. Leider fehlen Rohgaswerte zum MHKW Göppingen. Es konnten auch keine Abschätzungen vorgenommen werden. Die mittlere Frachten liegen, wie in Abbildung 31 dargestellt, im Bereich von 1 - 2 g Hg/t.



**Abbildung 31:** Quecksilber-Massenstrom im Rohgas. MHKW Bamberg: Wert aus Input/Output-Bilanzen [Reiman 1994 c]; MKVA Krefeld: abgeschätzter Wert.

Hierbei tritt der höchste Wert nicht - wie man aufgrund der unten diskutierten Akkumulation von Quecksilber in der Anlage vermuten würde - in Krefeld, sondern in Bamberg mit ca. 1,8 g Quecksilber/t<sub>A</sub> auf. Die Schwankungen sind sowohl in Mannheim als auch in Bamberg sehr groß und sind vermutlich auf Input-Veränderungen zurückzuführen, verursacht u. a. durch Batterien, Thermometer und Leuchtstoffröhren [Johnke 1994 b]. Das MHKW Mannheim enthält mit ca. 1 g/t<sub>A</sub> im Rohgas von den drei untersuchten Anlagen die niedrigste Quecksilberfracht. In der folgenden Abbildung 32 sind die Quecksilberfrachten im Abwasser zur Kläranlage, bezogen auf eine Tonne Abfall, dargestellt.



**Abbildung 32:** Quecksilber-Massenstrom im Abwasser der Rauchgasreinigungsanlage nach Abwasserreinigung beim Verlassen der Müllverbrennungsanlage; MHKW Bamberg: Abfluß in öffentliche Kanalisation; MKVA Krefeld: Abfluß zur innerbetrieblichen Kläranlage ohne Berücksichtigung einer partiellen Rückführung von Quecksilber zur MKVA.

Während in Bamberg unter 0,001 g Quecksilber/t<sub>A</sub> im Abwasser verbleibt, wurden in Krefeld ca. 0,5 g/t<sub>A</sub> zur Kläranlage ausgeschleust. Dabei ist zu beachten, daß der Bilanzraum die Kläranlage *nicht* erfaßt. Eine partielle Kreislaufführung des Quecksilbers, wie in Abbildung 17 für die MKVA Krefeld angedeutet, wird *nicht* berücksichtigt. Wie groß der Anteil des mit dem Klärschlamm zurückgeführten Quecksilbers ist, wurde nicht untersucht. Eine vollständige Rückführung des Quecksilbers mit dem Klärschlamm ist unwahrscheinlich, da davon auszugehen ist, daß der in Krefeld verbrannte Abfall Quecksilber in den Konzentrationen enthält, die an anderen Standorten gemessen worden sind.

In Krefeld besteht ein Anlagenverbund "Kläranlage - Müll- und Klärschlammverbrennungsanlage" der Betriebsgesellschaft EGK mit städtischer Beteiligung. Das Abwasser der MKVA Krefeld gelangte 1994 so in die Kläranlage und nicht direkt in öffentliches Fließgewässer. Das "Abwasser" stellt "innerbetriebliches Betriebswasser" dar. Eine spezielle Quecksilberabtrennung fand in der Kläranlage nicht statt.

Die Rauchgasreinigungsanlage wird in dieser Form seit 1995 nicht mehr betrieben. Es wurden zur Einhaltung der Emissionswerte nach der 17. Bundesimmissionsschutzverordnung vollkommen neue Rauchgasreinigungsanlagen gebaut, wobei auch Änderungen bei der Abwasserbehandlung mit eingeschlossen waren.

Über den in Krefeld eingesetzten Hilfsstoff, der mit Metal-clean-A bezeichnet wird, lagen den Autoren keine Informationen vor. Aus diesem Grund ist ein direkter Vergleich zwischen Metalclean-A und TMT-15 nicht möglich. Die Daten deuten darauf hin, daß aus den Waschflüssigkeiten vor der Ableitung in die Kläranlage geringere Quecksilbermengen abgeschieden worden sind.

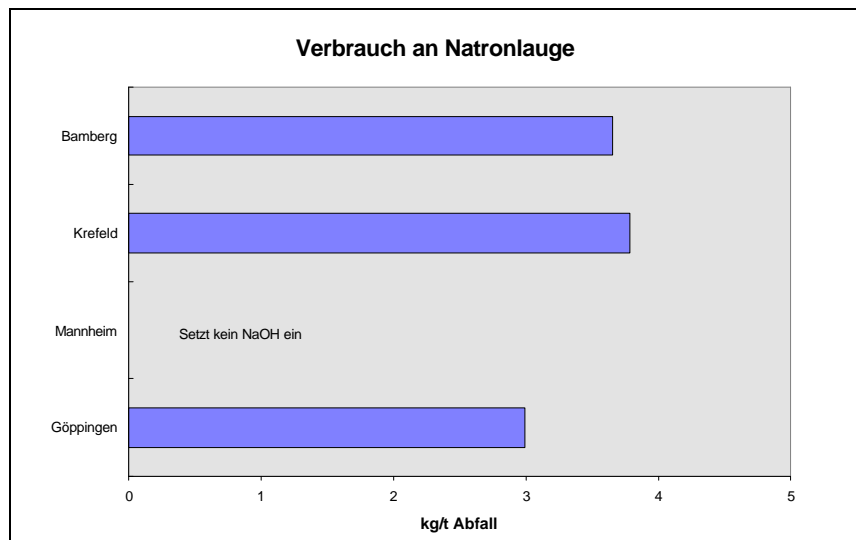
#### **7.4 Der Chemikalieneinsatz**

Die Müllverbrennungsanlagen mit nasser Rauchgasreinigung benötigen zum Betrieb der entsprechenden Anlagenteile Hilfschemikalien. Dies betrifft hauptsächlich die Neutralisationsmittel und die Fällungschemikalien für die Schwermetallabtrennung. Ein Vergleich der verbrauchten Stoffmengen liefert Erkenntnisse darüber, ob die abwassererzeugende bzw. die abwasserfreie Betriebsführung der Rauchgasreinigung unterschiedliche Stoffmengen der Hilfschemikalien benötigt. Desweiteren ist zu prüfen, ob diese Chemikalien in einem stöchiometrischen Überschuß verwendet werden.



### 7.4.1 Die Neutralisationsmittel

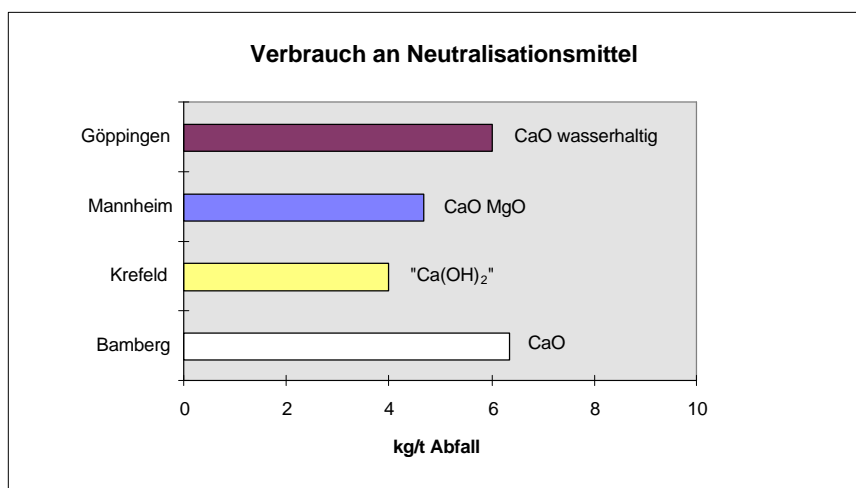
Zur Neutralisation der bisher betrachteten sauren Schadstoffe HCl und SO<sub>2</sub> werden bei den Anlagen Bamberg, Krefeld und Göppingen *calciumhaltige Neutralisationsmittel* und *Natronlauge* verwendet. In Mannheim setzt man ein dolomithaltiges Neutralisationsmittel ein. Abbildung 33 zeigt den Natronlaugeverbrauch pro Tonne verbrannten Abfall bei den Anlagen Bamberg, Krefeld und Göppingen.



**Abbildung 33:** Verbrauch an Natronlauge bei der Rauchgasreinigung. Im MHKW Mannheim wird keine Natronlauge verwendet.

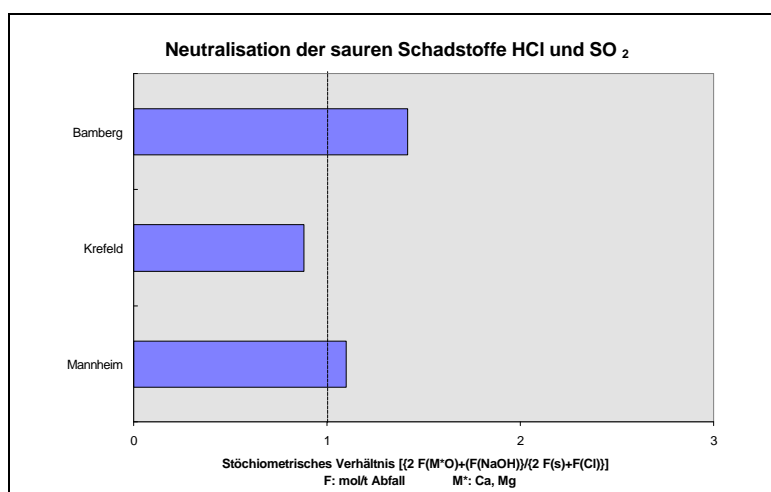
Danach ist bei diesen drei Anlagen in erster Näherung eine gute Übereinstimmung im *Natronlaugenverbrauch* festzustellen. Bezieht man den Natronlaugenverbrauch auf die Schwefelfracht - die Natronlauge dient in erster Linie zur Neutralisation von "sauerem Schwefel" in den alkalischen Wäschern - so ergeben sich allerdings zum Teil große Unterschiede. Obwohl im Vergleich zur MKVA Krefeld in dem MHKW Bamberg die höhere Schwefelfracht im Rohgas zu beobachten ist, wird in der Bamberger Anlage eine geringere Natronlaugemenge als in der Krefelder Anlage verbraucht. Bei dem MHKW Göppingen ergibt sich ein extremes Mißverhältnis Natronlauge zu Schwefelfracht.

Der *Verbrauch an calciumhaltigen Einsatzmitteln* ist in Abbildung 34 dargestellt. Ein exakter Vergleich der Einsatzmengen ist nicht möglich. Es werden zum einen unterschiedliche Einsatzstoffe verwendet und zum anderen ist meist die chemische Zusammensetzung und der Wassergehalt der Neutralisationsmittel nicht genau bekannt. Den Angaben aus der Abbildung kann nur entnommen werden, daß die Verbrauchsmengen nicht von dem abwasserfreien bzw. -erzeugenden Verfahren abhängen. Der Bedarf an Hilfschemikalien hängt maßgeblich von der Betriebsweise der Rauchgasreinigungsstrecke ab.



**Abbildung 34:** Verbrauch an calcium- bzw. dolomithaltigen Neutralisationsmitteln.

Ob ein Überschuß an Neutralisationsmitteln in den untersuchten Anlagen eingesetzt wird, ist den Angaben aus den Abbildung 33 und Abbildung 34 nicht direkt zu entnehmen. Aus diesem Grund wird der Neutralisationsmittelverbrauch durch das stöchiometrische Verhältnis von Äquivalenten Neutralisationsmittel zu Äquivalenten "saure Schadstoffe" ausgedrückt.



**Abbildung 35:** Verbrauch an eingesetzten Neutralisationsmitteln (CaO/MgO bzw. NaOH); ausgedrückt als stöchiometrisches Verhältnis Neutralisationsmittel/Schadstoffe.

Dabei ist zu beachten, daß zwei Äquivalente NaOH zur Neutralisation von einem Äquivalent "Schwefel" benötigt werden bzw. ein Äquivalent Erdalkalioxid (CaO bzw. MgO) zwei Äquivalente "Chlor" neutralisiert. Ein stöchiometrisches Verhältnis größer als 1 in Abbildung 35 deutet auf einen Überschuß an den Neutralisationsmitteln hin.

In den Anlagen Bamberg und Mannheim werden die Neutralisationsmittel im Überschuß eingesetzt. Von diesen Anlagen setzt das MHKW Mannheim die kleinste Über-

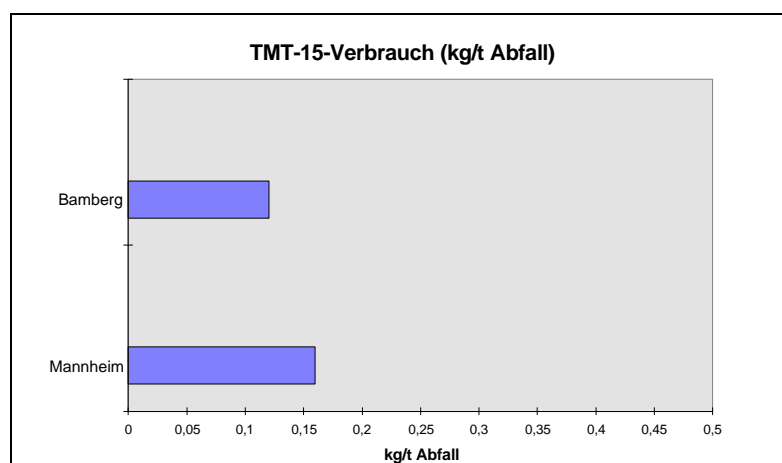
schußmenge ein. Ein kleiner Überschuß wird zur pH-Wert-Einstellung der Wäscherlösungen benötigt. In Bamberg beträgt der Überschuß etwa 50 %.

In Krefeld dagegen sind die Mengen an eingesetzten Neutralisationsmitteln etwas zu niedrig. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß sich durch die Modellrechnung zur Abschätzung der Waschwasser-Volumenströme in den Wäschern eine zu hohe Chlorfracht ergibt. Aufgrund der Datenlage besteht aber keine andere Ansatzmöglichkeit. Eine weitere Fehlermöglichkeit stellt das Neutralisationsmittel dar, das nach Auskunft der Betreiber aus reinem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bestehen soll. Eine genaue Analyse der Zusammensetzung stand jedoch nicht zur Verfügung. Rechnet man anstelle von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mit  $\text{CaO}$ , ist die Neutralisationsmenge mehr als ausreichend.

Analoge Berechnungen führten beim MHKW Göppingen zu einem deutlich höheren stöchiometrischen Faktor, der von den Autoren als nicht plausibel angesehen wird. Aus diesem Grund wird auf eine Darstellung und Diskussion verzichtet.

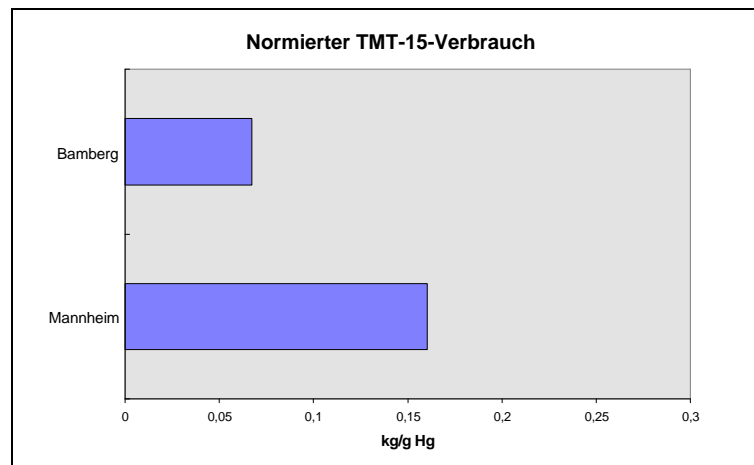
#### 7.4.2 Die Schwermetallfällungsmittel

Von den vier untersuchten Anlagen sind Mengenangaben zum Einsatz von Schwermetallfällungsmitteln von drei Anlagen bekannt. Davon setzten die Anlagen Bamberg und Mannheim als Fällungsmittel das *TMT-15* ein. In Krefeld wurde *Metalclean-A* verwendet. Vom MHKW Göppingen fehlen die entsprechenden Angaben. Es können somit nur die Müllheizkraftwerke Bamberg und Mannheim miteinander verglichen werden. Dies ist aber auch deshalb interessant, da es sich bei den beiden Anlagen um eine abwassererzeugende und eine abwasserfreie Anlage handelt. Die auf eine Tonne Abfall bezogenen Verbrauchsdaten an TMT-15 sind in Abbildung 36 dargestellt.



**Abbildung 36:** Mittlerer TMT-15-Verbrauch zur Schwermetallabtrennung bei der Rauchgaswäsche bezogen auf 1 Tonne verbrannten Abfall.

Danach haben beide Anlagen vergleichbare Verbräuche an TMT-15. Bezieht man den Verbrauch an TMT-15 auf die Quecksilberfracht im entstaubten Rohgas, so erhält man das in Abbildung 37 dargestellte Ergebnis.



**Abbildung 37:** TMT-15-Verbrauch zur Schwermetallabtrennung bei der Rauchgaswäsche normiert auf 1 g Quecksilber.

Der auf den Quecksilbergehalt normierte TMT-15-Verbrauch ist im MHKW Mannheim höher als im MHKW Bamberg. Neben Quecksilber beeinflussen noch andere Schwermetalle den Verbrauch. Dennoch dürfte sich der TMT-15-Verbrauch in erster Näherung an der Quecksilberfracht orientieren.

Der höhere TMT-15 Verbrauch im MHKW Mannheim scheint u. a. eine Folge der Stabilität des Quecksilber-TMT-Komplexes im Temperaturbereich um 230 °C zu sein, wie Betriebserfahrungen in Mannheim [Albert 1991] zu entnehmen ist. Aufgrund erhöhter Hg-Konzentrationen im Rohgas nach dem Sprühtrockner ist davon auszugehen, daß beim Eindampfen der Wäscherabsatzungen im Sprühtrockner (abwasserfreier Betrieb) die Quecksilber-TMT-15-Verbindung teilweise zerstört wird.

## 8 Erkenntnisse aus den Bilanzierungen

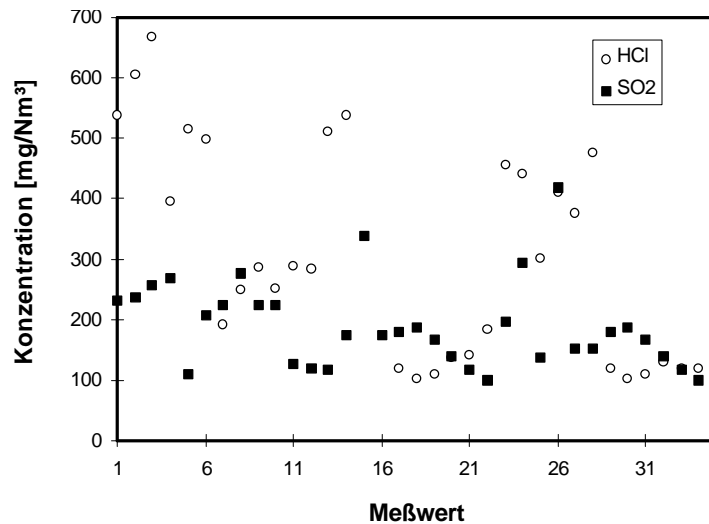
Mit den durchgeführten Bilanzierungen sollte in der ersten Stufe der Untersuchung geprüft werden, ob aus dem vorhandenen Datenmaterial technischer Verbrennungsanlagen belastbare Aussagen zu den Stoffströmen in den Rauchgasreinigungsstrecken abzuleiten sind, um eine fundierte Ausgangsbasis für einen Vergleich zwischen abwasserfreier und -erzeugender Rauchgasreinigung zu erhalten.

Es zeigte sich, daß von den vier untersuchten Müllverbrennungsanlagen nur das **MHKW Bamberg** geschlossen bilanziert werden konnte. Bei der **MKVA Krefeld** fehlen Daten von Rohgaswerten sowie Analysedaten zu der Zusammensetzung des zu deponierenden Reststoffs. Außerdem waren keine Informationen zu den Volumenströmen der Wäscherabsalzungen vorhanden. Durch Plausibilitätsannahmen und Modellrechnungen konnten diese Lücken jedoch größtenteils geschlossen werden. Die Ergebnisse sind mit etwas größeren Unsicherheiten behaftet als die aus der Bilanzierung des **MHKW Bamberg**.

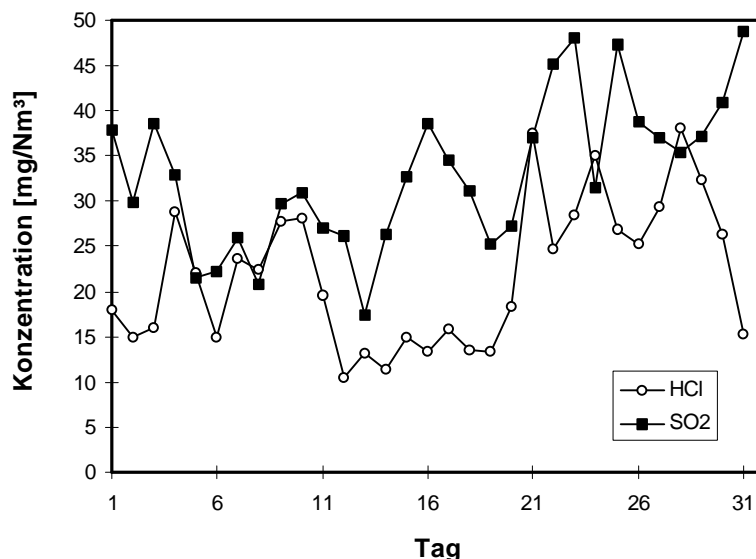
Die zur Verfügung gestellten Daten ermöglichten für das **MHKW Mannheim** nur Teilbilanzierungen mit schon zum Teil wesentlich höheren Unsicherheiten. Problematisch ist hier insbesondere, daß die Rauchgase der drei Müllkessel in zwei Rauchgasreinigungsstraßen zusammengeführt werden, so daß die Daten in vielen Fällen nicht zueinander passen. Sie stammen größtenteils aus verschiedenen Meßzeiträumen. Beim **MHKW Göppingen** wurde aufgrund sehr großer Lücken bzw. Unsicherheiten in den zur Verfügung stehenden Daten keine Bilanzierung durchgeführt. Versuche, die Lücken und Unsicherheiten mit Hilfe von Erfahrungswerten, Plausibilitätsannahmen und Modellrechnungen zu überbrücken, brachten nicht den gewünschten Erfolg.

Eine geschlossene Bilanzierung verschiedener Stoffe in den Rauchgasreinigungsanlagen ist nur möglich, wenn zum einen eine **ausreichende Meßdatenmenge** von **verschiedenen Stellen** aus der Rauchgasreinigungsstrecke vorhanden ist. Zum anderen müssen die Daten auch belastbar und nachvollziehbar sein. Dies bedeutet auch, daß Meßdaten annähernd **zur gleichen Zeit** ermittelt werden müssen. In der Praxis existieren aber zu verschiedenen Stellen der Rauchgasreinigungsstrecken meist nur ungenaue Mittelwerte oder Daten aus unterschiedlichen Meßzeiträumen.

Die Ermittlung geeigneter Mittelwerte aus Meßdaten ist auch aus einem anderen Grund schwierig. Wie die folgenden Abbildungen zeigen, treten in den Schadstoffkonzentrationen einzelner Komponenten im Rohgas nach dem Kessel **und** im Reingas große Schwankungen auf.



**Abbildung 38:** Rohgaskonzentrationen für SO<sub>2</sub> und HCl im MHKW Göppingen (einzelne Meßdaten Nov.-Dez. 87); [Hick 1991].



**Abbildung 39:** Beispiel für Reingasschwankungen beim MHKW Krefeld (Tagesmittelwerte Okt. 1994); [Beck 1994].

Die Zusammensetzung des Abfallinputs und somit auch die Zusammensetzung der Stoffströme in den Abfallverbrennungsanlagen weisen sehr große Schwankungen in den Konzentrationen einzelner Substanzen auf. Die zur Verfügung stehenden Daten überspannen oft zu kurze Meßzeiträume, um aussagekräftige Mittelwerte errechnen zu können. Dies bedeutet, daß die *Meßzeiten ausreichend lang* sein müssen. Abfallverbrennungsanlagen sind folglich wesentlich schwieriger zu bilanzieren als Produktionsprozesse, wo die Material- und Energieströme als konstant angesehen werden können.

***Für eine vollständige und sichere Bilanzierung und anschließende Bewertung der Stoffströme aus Müllverbrennungsanlagen muß festgestellt werden, daß die bei den meisten Betreibern vorhandenen Daten und Informationen nicht ausreichen. Da eine exakte Bilanzierung nicht möglich ist, kann aufgrund der durchgeführten Arbeiten keine sichere Bewertung und klare Entscheidung für oder gegen den abwassererzeugenden Betrieb abgeleitet werden***

Außerdem haben die durchgeführten Bilanzierungen an großtechnischen Müllverbrennungsanlagen gezeigt, daß die Stoffströme in den Rauchgasreinigungsanlagen weniger davon abhängen, ob die Rauchgasreinigungsstrecke abwasserfrei bzw. -erzeugend gefahren wird, sondern maßgeblich von der Betriebsführung der Rauchgasreinigungsanlage (wie z. B. die Mengen der eingesetzten Absorptionsmittel) beeinflußt werden. Damit sind die Stoffströme in gewissen Bereichen steuerbar.

Aus den durchgeführten Untersuchungen läßt sich ableiten, daß insbesondere der Chemikalieneinsatz, die Sulfatfracht im Abwasser und die Schwermetallfrachten im Abwasser durch die Betriebsweise zu beeinflussen sind. Der Begriff Abwasser bezieht sich auf den Ablauf aus der Rauchgasreinigungsanlage.

Hier wirkt sich in besonderem Maße der ***Abwasservolumenstrom*** aus. Große Volumenströme führen zu einer signifikanten Mehrfracht an Gips im Abwasser. Die Schwermetallfrachten sind neben den Abwassermengen vor allem von einer Schwermetallabscheidung mit geeigneten Fällungsmitteln abhängig. Die Chloridfracht im Abwasser kann praktisch nicht beeinflußt werden.

Es liegen bei den Betreibern in vielen Fällen relativ wenig Informationen über die stofflichen Abläufe und Zusammenhänge wie z. B. Chemikalieneinsatz in der betriebenen Anlage vor. Der Anlagenbetrieb wird meist so eingestellt, daß ein einwandfreier Betrieb gewährleistet ist. Der Anlagenbetrieb beruht in vielen Punkten auch auf Erfahrungswerten und Vorgaben der Anlagenhersteller. Neben den Steuerparametern pH-Wert, Leitfähigkeits- und Dichtewert der Waschflüssigkeiten in den Wäschern existieren meist nur Reingaswerte am Ende der Rauchgasreinigungsstrecke zur Beurteilung der herrschenden stofflichen Abläufe.

Der Anlagenbetrieb ist aus diesen Gründen den gerade herrschenden stofflichen Gegebenheiten meist nicht optimal angepaßt. Überstöchiometrische ***Zudosierungen von Hilfschemikalien***, die zeitweise nicht ausgeschlossen werden können, führen möglicherweise zu erhöhten Stoffströmen in den Anlagen, wodurch sich die Salzfrachten im Abwasser, die zu deponierenden Reststoffmengen - und damit die

Deponiekosten - erhöhen können. Es muß geprüft werden, wie stark sich die Überdosierungen auf die Stoffströme auswirken. Anhand der bestehenden Datenlage kann dies nicht eindeutig beantwortet werden. Insbesondere für den Chemikalieneinsatz für die Abscheidung von SO<sub>2</sub> und Hg sowie für die Neutralisation erscheinen Optimierungen möglich. Hier könnten permanente Rohgasmessungen helfen, einen effizienteren Einsatz der Hilfschemikalien zu ermöglichen.

Ziel sollte nach den emissionsminimierenden Optimierungen der Anlagen der vergangenen Jahren nun eine Optimierung der Rauchgasreinigungsanlagen mit rationellerem Stoff- und Energieeinsatz im Sinne der Ressourcenschonung sein. Hierbei sind ökonomische Aspekte zu berücksichtigen.

Unabhängig von der in dieser Studie behandelten Problemstellung muß für zukünftige systemanalytische Arbeiten im Bereich der Abfallverbrennung die unzureichende Datenlage verstärkt beachtet werden. Ein besseres Verständnis der Vorgänge in den Anlagen mit dem Ziel, gesicherte Entscheidungen auf der Basis von Bilanzierungen zu ermöglichen, kann nur gelingen, wenn mit Hilfe von Meßprogrammen die Datenlage entscheidend verbessert wird.



## 9 Ausblick

In der vorliegenden Studie wurden die Stoffströme der sauren Schadstoffe HCl und SO<sub>2</sub>, der Schwermetalle Hg, Cd und Pb sowie der Hilfschemikalieneinsatz in den Rauchgasreinigungsanlagen von Müllverbrennungsanlagen mit und ohne Abwassererzeugung untersucht. Hierbei standen die Auswertung des bei den Betreibern vorhandenen Datenmaterials und die Aufstellung von Stoffbilanzen im Vordergrund.

In einem weiteren Bericht soll der Energieaufwand beim Verdampfen des Abwassers aus der abwasserfreien Rauchgasreinigung näher untersucht werden und es sollen Unterschiede der Betriebs- und Investitionskosten betrachtet werden. Außerdem werden die Vor- und Nachteile der Verfahren diskutiert.

Die aufgezeigten Probleme mit der Datenlage bei Betreibern und die Abhängigkeiten der Stoffströme von der Anlagenbetriebsführung haben zur Konsequenz, daß ein exakter Verfahrenvergleich mit den erhaltenen Bilanzen nicht möglich ist. Plausible Aussagen zu einem Verfahrenvergleich können aber über einen anderen Weg erhalten werden, indem man eine gut bilanzierbare Anlage mit abwassererzeugender Rauchgasreinigung in der Weise modelliert, daß bei unveränderten Betriebsparameteren eine Rauchgasreinigung mit abwasserfreier Konzeption resultiert. Die Ergebnisse werden mit den vorhandenen Daten verglichen.

## 10 Quellennachweis:

**Albert, F.; Schirmer, U., (1994)** Betrieb von Hausmüllverbrennungsanlagen mit Restmüll, VGB Kraftwerkstechnik, 74, 1994, S. 442-445.

**Albert, F. (1991):** Neuere Betriebserfahrungen aus der Müllverbrennungsanlage Mannheim, VGB Kraftwerkstechnik, 71, 1991, 8, S. 776-784

**Babcock** Information der Deutschen Babcock Anlagen GmbH, Krefeld.

**Bank, M. (1993):** Basiswissen Umwelttechnik, Vogel, Würzburg 1993.

**Beck J.; Mützenich, G. (1995)** Entsorgungsgesellschaft Krefeld GmbH & Co.KG, Persönliche Informationen.

**Bilitevski, B.; Härdtle, G.; Marek, K. (1994)** Abfallwirtschaft, Springer-Verlag Berlin, 1994, 2. Auflage.

**Birnbaum, L.; Richers, U.; Köppel, W. (1996)** Untersuchungen der physikalisch/chemischen Eigenschaften von Filterstäuben aus Hausmüllverbrennungsanlagen (MVA), Wissenschaftliche Berichte FZKA 5693.

**Braun, H.; Dransfeld, P. (1989):** Abscheidung von Quecksilber, GVC-Tagung "Entsorgung von Sonderabfällen durch Verbrennung", Tagung in Baden-Baden, 4.-6.12.1989, S. D4.1 - D4.16.

**Braun, H.; Metzger, M.; Vogg, H. (1986)** Zur Problematik der Quecksilber-Abscheidung aus Rauchgasen von Müllverbrennungsanlagen Teil 1, Müll und Abfall, 18, 1986, 2, S. 62-71.

**Bruce, K.R.; Beach, L.O.; Gullet, B.K. (1991)** The Role of Gas-phase  $\text{Cl}_2$  in the Formation of PCDD/PCDF during Waste Combustion. Waste Management, 11 (1991), 97-102.

**Eichberger, M.; Stieglitz, L. (1994)** The Influence of different Types of activated Carbons on the Formation of polychlorinated Compounds in de-novo-syntheses. Organohalogen compounds, 20 (1994), 385-390.

**Förstner, U. (1993):** Umweltschutztechnik, Springer-Verlag Berlin, 1993.

75 **Stoffstromanalysen zur abwasserfreien und -erzeugenden Verfahrenskonzeption von "nassen" Rauchgasreinigungsanlagen** Forschungszentrum Karlsruhe 1995; Achternbosch, Richers.

**Herbell, J.-D.; Luxenberg, P.; Ramke, D. (1989)**Flue Gas Cleaning by Wet Scrubbing and Condensation in a Special Waste Incineration Plant, Third International Conference on New Frontiers for Hazardous Waste Management, Pittsburgh, 10 - 13.9.1989, S. 306 - 313.

**Hick, H.; Wissmann, G.; Merz, A. (1991)**Einbau einer Müll-Klärschlamm-Homogenisierungsanlage in das Müllheizkraftwerk Göppingen, BMFT Abschlußbericht, Förderkennzeichen 14 30 201.

**Hunsinger, H.; Kreis, S.; Vogg, H.; (1994)**Erfahrung mit der Beprobung von Chloraromaten im Rohgas von Abfallverbrennungsanlagen. Staub und Reinhaltung der Luft, 54 (1994), 369-377.

**Jekel, M.; Ritz, J.; Vater, C. (1991)**:Abwässer und deren Behandlung, in: Thomé-Kozmiensky, K.J.: "Müllverbrennung und Umwelt, Band 5", EF-Verlag Berlin 1991.

**Johnke, B. (1994 a)**:Dioxinmissionen aus Abfallverbrennungsanlagen, Entsorgungsmagazin Entsorgungswirtschaft, 1994, 4, S. 87-89.

**Johnke, B. (1994 b)**:Schlackeverwertung und -entsorgung unter Beachtung der Vorgaben gesetzlicher und technischer Regelungen, Beiheft zu Müll und Abfall, Heft 31, Erich Schmidt Verlag Berlin 1994.

**Küster, F.W.; Thiel, A. (1982)**:Rechentafel für die Chemische Analytik, Walter de Gruyter 1982.

**Magg (1995)**:MHKW Göppingen, Persönliche Information.

**Maier-Schwinning, G.; Knoche, R.; Stegmann, B. (1991)**Weitestgehende Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen mit Verwertung der Reststoffe, in: VDI (Hrsg.): "Prozeßführung und Verfahrenstechnik der Müllverbrennung". VDI Bericht 895, Tagung in Essen, 18.-19. Juni 1991.

**Maier-Schwinning, G.; Knoche, R.; Schaub, G. (1993)**Abscheidung von Dioxinen, Furanen und Schwermetallen bei der thermischen Abfallverwertung, in: VDI-Bericht 1034: "Fortschritte bei der thermischen, katalytischen, sorptiven und biologischen Abgasreinigung, VDI-Tagung Mannheim, 3 - 5.3.1993, S. 107 - 122.

**Michele, H. (1984):**Rauchgasreinigung mit trockenen Sorbentien - Möglichkeiten und Grenzen, Chem.-Ing.-Tech., 56, 1984, S. 819-829.

**Reimann, D.O. (1984):**Reinigung von Rauchgaswaschwässern im MHKW Bamberg mit Schwerpunkt auf der Quecksilbereliminierung durch TMT-15-Zugabe, VGB Kraftwerkstechnik, 64, 1984, S. 230-235.

**Reimann, D.O. (1989):**Klärschlamm Entsorgung - Problem und Möglichkeiten, UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox, 1, 1989, S. 131-32.

**Reimann, D.O. (1990):**Trendwende in der Schlammbehandlung, Umwelt, 20, 1990, 5, S. 216-221.

**Reimann, D.O. (1991 a):**Die Entwicklung der Rostfeuerungstechnik für die Abfallverbrennung, in: Reimann, D.O.: "Rostfeuerungen zur Abfallverbrennung". EF-Verlag Berlin 1991.

**Reimann, D.O. (1991 b):**Multifunktionale, zukunftsorientierte Rauchgasreinigungstechniken, VDI-Zeitschriften, 1991, E61-E64.

**Reimann, D.O. (1993):**Grenzen und Möglichkeiten der Rauchgasreinigung, BWK/Umwelt Spezial, 1993, März, L27-L39.

**Reimann, D.O. (1994 a):**MHKW Bamberg, Persönliche Information.

**Reimann, D.O. (1994 b):**Zeitgemäße Restabfallverbrennung - Stand der Technik - Möglichkeiten - Grenzen, Schriftenreihe Umweltschutz, Bamberg 1994.

**Reimann, D.O. (1994 c):**Aufteilung von Schadstoffen und Schwermetallen auf die feste und gasförmige Phase, VDI Bildungswerk, Seminar 43-59-06. "Dioxin- und Gesamtemissionsminderungstechniken", München, 15.-16. September 1994.

**Reimann, D.O. (1994 d):**Abwasserbehandlung aus Müllverbrennungsanlagen, Müll und Abfall, 19, S. 1987.

**Reimann, D. O. (1995):**MHKW Bamberg, Persönliche Mitteilung.

**Schelbert, U.; Möller, A. (1994):**Abbau von Dioxinen mit Wasserstoffperoxid, Chem.-Ing.-Tech., 66, 1994, 9, S. 1166-1167.

77 Stoffstromanalysen zur abwasserfreien und -erzeugenden Verfahrenskonzeption von "nassen" Rauchgasreinigungsanlagen Forschungszentrum Karlsruhe 1995; Achternbosch, Richers.

**Schönleber, P.; Albert, F. (1994)** Heizkraftwerk Nord mit Müllverbrennung der Energie- und Wasserwerke Rhein-Neckar AG Friesenheimer Insel, Persönliche Information.

**Stegemann, B.; Knoche, R. (1992)** Emissionsminderung in der thermischen Abfallbehandlung -Verfahren und Möglichkeiten der Rauchgasreinigung und Rückstandsbehandlung- Teil 2, Staub - Reinhaltung der Luft, 52, 1992, S. 225-229.

**Thomé-Kozmiensky, K.J. (1985)** Verbrennung von Abfällen, EF-Verlag Berlin, 1985.

**Thomé-Kozmiensky, K.J. (1994)** Thermische Abfallbehandlung, EF-Verlag Berlin 1994.

**Ullrich, P. (1994)**: Mannheimer Versorgungs- und Verkehrsgesellschaft mbH, Persönliche Mitteilung.

**Vogg, H.; Stieglitz, L.; (1986)**: Thermal Behavior of PCDD/PCDF in fly Ash from municipal Incinerators. Chemosphere, 15, 1986, 9-12, 1373-1378.

**Vogg, H.; Metzger, M.; Stieglitz, L.; (1987)** Recent Findings on the Formation and Decomposition of PCDD/PCDF in Municipal Solid Waste Incineration. Waste Management & Research, 5 (1987), 285-294.

## 11 Glossar:

**Abfall:** In dieser Studie wird unter Abfall Hausmüll, Gewerbemüll, Sperrmüll und Klärschlamm verstanden.

**Absalzung:** mit Absorptionsmittel und Schadstoffen beladene Waschflüssigkeiten der Wäscher.

**Absorptionsmittel:** Flüssigkeit zur Aufnahme von Stoffen, vorwiegend aus der Gasphase.

**Äquivalent:** hier Neutralisations-Wertigkeit, die die Anzahl der  $H^+$ - oder  $OH^-$ -Ionen angibt, die das Teilchen bindet.

**Betriebswasser:** auch Brauchwasser genannt, wird häufig zu Kühlzwecken verwendet. Es kann auch intern in einer Anlage kreislaufgeführtes Prozeßwasser sein.

**BImSchV:** Bundesimmissionsschutzverordnung.

**Fällungsverfahren:** Gelöste Schadstoffe werden durch Zugabe von Fällungschemikalien zu schwerlöslichen Verbindungen und können durch Filtration abgetrennt werden.

**Fließschema:** Ablaufdarstellung der Abwasserbehandlungsanlage

**Fracht:** Produkt aus Konzentration und Volumenstrom in Masse pro Zeiteinheit.

**Kalk:** in der Technik oft nicht klar definierte Bezeichnung für oxidische bzw. carbonathaltige Calcium-Verbindungen wie gebrannter Kalk ( $CaO$ ), gelöschtem Kalk/Kalkhydrat ( $Ca(OH)_2$ ) und Kalkstein ( $CaCO_3$ ).

**Kalkmilch:** Suspension von Calciumhydroxid ( $Ca(OH)_2$ ) in Wasser.

**Kessel:** Anlagenteil zur Wärmenutzung. Die Wände des Kessels bestehen aus einem Rohrsystem, das von Wasser durchströmt wird. Durch Wärmedurchgang wird das Wasser verdampft, der entstehende Dampf kann zur

Stromerzeugung oder andere Zwecke genutzt werden.

**Metalclean A:** Schwermetallfällungsmittel, Markenprodukt der Fa. Oeco, Eupen, Belgien.

**MHKW:** Müllheizkraftwerk.

**MKVA:** Müll- und Klärschlammverbrennungsanlage.

**Mol:** SI-Basiseinheit für die Stoffmenge.

**Neutralisationsmittel:** Vorwiegend Flüssigkeiten bzw. Feststoffe, die saure bzw. basische Stoffe (Gase, Flüssigkeiten oder Feststoffe) im Sinne der Säure-Base-Theorie (Säure + Base = Salz + Wasser) neutralisieren.

**Nm<sup>3</sup>:** Normkubikmeter, Volumeneinheit, 1 m<sup>3</sup> Gas bei der Temperatur 0 °C und dem Druck von 101325 Pa.

**Rohgas:** Rauchgas nach Kessel (mit Filterstaub).

**Suspension:** feine Verteilung von Feststoffen in Flüssigkeiten.

**TA Luft:** Technische Anleitung Luft, als Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionsschutzgesetz erstmal 1974 erlassen und 1986 novelliert.

**t<sub>A</sub>:** Tonne Abfall

**TMT-15:** Schwermetallfällungsmittel; 15%ige wäßrige Trimercapto-s-triazin-Lösung, Markenprodukt der Fa. Degussa, Frankfurt, Deutschland

**TR:** Trockenrückstand oder auch als Trockensubstanzgehalt bezeichnet.