

Dioxin/Furan-Emissionen während des Anfahrens thermischer Abfallbehandlungsanlagen

Wie alle technischen Anlagen müssen auch thermische Abfallbehandlungsanlagen regelmäßig gewartet und inspiziert werden. Vor allem größere Wartungs- und Reparaturarbeiten (z. B. Behebung von Korrosionsschäden, Reinigung der Wärmeübertragungsflächen im Kesselbereich etc.) machen mindestens 1 x pro Jahr einen mehr-tägigen bis -wöchigen Anlagenstillstand (Revision) notwendig.

Das Bundesimmissionsschutzgesetz mit seinem untergesetzlichen Regelwerk fordert u. a., eine Anlage so zu betreiben, dass die von der Anlage ausgehenden Luftverunreinigungen keine schädlichen Umwelteinwirkungen hervorrufen (Vorsorgeprinzip), und dass dafür vom Betreiber Sorge zu tragen ist (Betreiberpflicht). Diese Forderung gilt für alle Betriebsphasen und damit auch für jeden Anfahrvorgang nach einem geplanten oder unvorhergesehenen Anlagenstillstand.

Während der Planungs- und Genehmigungsphase wurden die Abgasreinigungsanlagen nach dem Stand der Technik konzipiert und entsprechend der Fortschreibung der Immissionsschutzgesetzgebung (v. a. 17. BImSchV) dem aktuellen Stand der Technik angepasst bzw. nachgerüstet. Die Abgasreinigungen der untersuchten Müllverbrennungsanlagen weisen unterschiedliche Verfahrenskonzepte und Anordnungen der Einzelaggregate im Abgasstrang auf, um das Gas von Staub (Elektro-, Gewebefilter, Zyklone), saueren Schadgasen (ein-/mehrstufige Wäscher, Gewebefilter), Schwermetallen (Wäscher, Gewebefilter), organischen Schadstoffen (kohlehaltige Sorbenzien) und Stickstoffoxiden (Ammoniak-Eindüsung, Katalysator) zu reinigen.

Anfahrvorgang

Ein Anfahrvorgang stellt einen instationären Prozess dar, bei dem die Anlage von einem Zustand (0) (Umgebungszustand gekennzeichnet durch Umgebungstemperatur und Sauerstoffgehalt von 21 Vol.-%) durch Zu-

fuhr von Fremdenergie (Dampf; Heizöl EL oder Erdgas) in den Regelbetrieb (I) gebracht wird. Erst wenn im Feuerraum die gesetzlich vorgeschriebene Mindesttemperatur von 850 °C erreicht ist, darf mit der Müllaufgabe begonnen werden.

Bislang wurden sechs Anfahrvorgänge an fünf bayerischen Hausmüllverbrennungsanlagen untersucht. Die Anlagen unterscheiden sich vor allem bez. des Verbrennungsteils (Rosttyp, Feuerungsart, Kesselbauweise etc.), des Typs (Trocken, Quasi-Trockenverfahren) und der Konfiguration der Abgasreinigungseinrichtungen. Dementsprechend sind auch die Anfahrvorgänge dieser fünf Anlagen verfahrenstechnisch sehr unterschiedlich.

Untersuchte Parameter

Die online erfassten Messgrößen Gastemperatur, Kohlenstoffdi- und monoxid, Sauerstoff, Schwefeldioxid und Stickstoffoxide sind verbrennungstechnische Grundparameter, die den Verbrennungsprozess und den Anfahrvorgang charakterisieren. Der Schwerpunkt der Untersuchungen galt den organischen Spurenschadstoffen polychlorierte Dibenzodioxine/-furane (PCDD/F), polychlorierte Biphenyle (Indikator-PCB und dioxinähnliche PCB) sowie dem Schwermetall Quecksilber (Hg) und den saueren Schadgasen Chlor- (HCl) und Fluorwasserstoff (HF). Die Substanzen PCDD/F und PCB sind nicht online zu erfassen; diese werden mit konventionellen Methoden (Absaugung, Aufarbeitung der Proben und analytische Bestimmung im Labor) bestimmt. Auf die gleiche Weise wurden die Gehalte der anorganischen Schadstoffe Hg (Anlagen B – E), HCl und HF (Anlagen D und E) ermittelt.

Inbetriebnahme

In Abbildung 1 ist eine Abfallverbrennungsanlage als vereinfachtes Blockschaltbild dargestellt. Während des Anfahrvorgangs fallen zunächst weder Schlacke, Kessel-

Dr.-Ing. Clemens Marb,
Heinz Riedel
Tel. 0821/7000-290,
josef-vogl-technikum@lfu.bayern.de

2 Dioxin/Furan-Emissionen während des Anfahrens thermischer Abfallbehandlungsanlagen

asche noch Abgasreinigungsrückstände an. Bei einem Anfahrprozess wird zunächst der Verbrennungs-/Kesselteil mit Fremddampf (i. d. R. aus benachbarter Verbrennungslinie) indirekt vorgewärmt. Nach einer Vorbelüftung des Verbrennungsraumes und der Abgaswege wird das System zusätzlich mit Kesselbrennern (Erdgas oder Heizöl EL betrieben) auf die geforderte Mindesttemperatur gebracht. Gleichzeitig werden die Abgasreinigungsanlage in Abhängigkeit verschiedener Parameter schrittweise in und die Bypässe außer Betrieb genommen. Aufgrund der an den Anlagen installierten unterschiedlichen Verfahrenstechniken fährt jeder Anlagenbetreiber die Abgasreinigungsanlage nach einem individuellen, im Wesentlichen von den Herstellerfirmen vorgeschriebenen Schema (Funktionssicherheit, Gewährleistung) an. In Tabelle 1 sind die einzelnen Inbetriebnahmeschritte der Abgasreinigungsanlagen summarisch dargestellt. Vor dem Start der Kesselbrenner gehen meist Primärluftzufuhr

(Vorbelüftung), Entstaubungseinrichtungen (Elektrofilter, Zyklon) und Wäscher (Füllung und pH-Wert Einstellung) vollständig bzw. teilweise in Betrieb. Bis zur Müllaufgabe werden als weitere Komponenten vor allem Gewebefilter zur Feinentstaubung und Abscheidung von saueren Schadgasen, leichtflüchtigen Schwermetallen (Quecksilber) und organischen Spurenschadstoffen in Betrieb genommen. Unmittelbar nach Beginn Müllaufgabe sind auch die Entstickungseinrichtungen {katalytisch (SCR), nichtkatalytisch (SNCR)} voll in Betrieb. Bei der Anlage D (Erstuntersuchung D_I) wurde im Unterschied zu den anderen Inbetriebnahmeschemata der Bypass um die wesentlichen Abgasreinigungsaggregate erst unmittelbar vor Start Müllaufgabe geschlossen. Bei der Zweituntersuchung (D_{II}) war die Anfahrprozedur dahin gehend geändert, dass der Bypass unmittelbar nach dem Kesselbrennerstart geschlossen wurde und das Gewebefilter bereits vor der Müllaufgabe vollständig in Betrieb war.

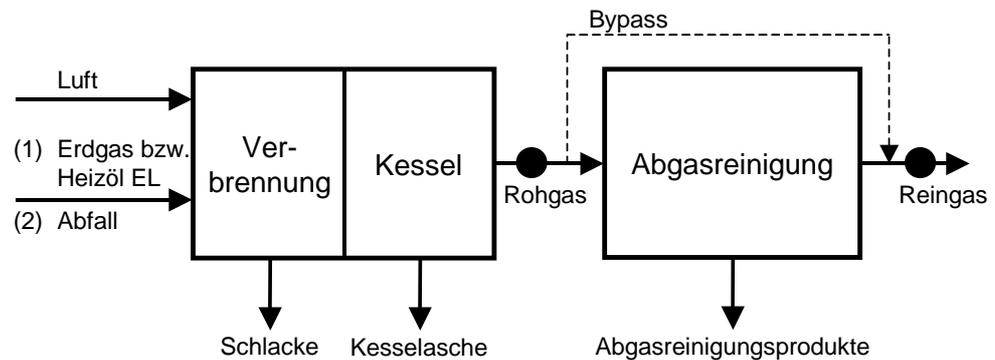


Abb. 1: Schema Müllverbrennungsanlage mit den dazugehörigen Stoffströmen sowie den Messstellen Roh- und Reingas

Tab. 1: Schema der sukzessiven Inbetriebnahme der Abgasreinigungsanlagen von Kesselvorwärmung bis nach Müllaufgabe; *kursiv* gedruckt: zum genannten Zeitpunkt Inbetriebnahme nicht vollständig abgeschlossen. Abkürzungen: SCR – selektive katalytische (Katalysator), SNCR – selektive nichtkatalytische Reduktion (Ammoniak-Eindüsung) von Stickstoffoxiden

		Anlage/Anfahrvorgang					
		A	B	C	D _I	D _{II}	E
		Kesselvorwärmung					
		Primärluft Elektrofilter	Elektrofilter Wäscher SCR Primär-/ Sekundärluft	Primärluft	Wäscher Primärluft Zyklon	Wäscher Primärluft Zyklon	Wäscher Primärluft Bypässe zu
		Kesselbrenner					
← Zeit		Wäscher SCR Gewebefilter	SCR Gewebefilter	<i>Sprühadsorber</i> Gewebefilter Sprühadsorber Sekundärluft	Gewebefilter Wäscher Bypass zu	Bypass zu <i>Sprühadsorber</i> Gewebefilter	SCR Gewebefilter Wäscher
		Müllaufgabe					
		Sekundärluft	SCR Wäscher	Gewebefilter SNCR	Primär-/ Sekundärluft Sprühadsorber Gewebefilter SNCR	Primär-/ Sekundärluft SNCR	SCR Gewebefilter

Neben diesen apparativen Gegebenheiten kommt auch dem zurückliegenden Anlagenbetrieb eine entscheidende Rolle zu.

Ein gewisser Teil der im Verbrennungsgas enthaltenen Schadstoffe lagert sich aufgrund thermodynamischer Vorgänge an Phasengrenzflächen (Einbauten, Wandungen, Flüssigkeiten) an und wird im System gespeichert („Systemgedächtnis“).

Diese Schadstoffe, sofern sie nicht bei Revisionsarbeiten aus dem System geschleust werden, stellen für den nachfolgenden Anfahrvorgang ein gewisses Schadstoffpotenzial dar. Etliche Quellen lassen sich im Zuge der Revision nicht vollständig beseitigen, da nicht alle gasführenden Aggregate im vollen Umfang zugänglich sind bzw. funktionierende Bauteile aus ökonomischen Gründen nicht jedes Mal getauscht werden.

Einen Überblick über die relevanten Einflussgrößen gibt Abbildung 2.

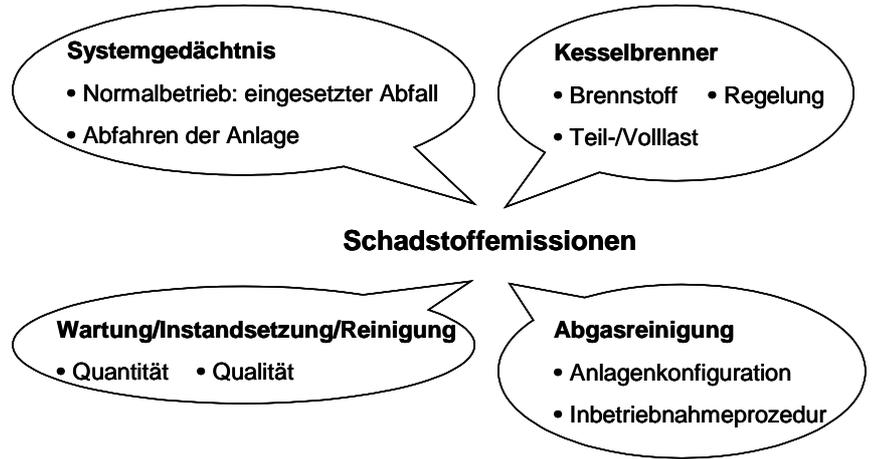


Abb. 2: Übersicht über die Einflussgrößen auf das für den Anfahrvorgang zur Verfügung stehende Schadstoffpotenzial

Die grundsätzliche Möglichkeit, Schadstoffemissionen (als Produkt aus Schadstoffkonzentration, Volumenstrom und Zeit) zu minimieren, besteht in der Reduktion der Gaskonzentration und/oder des Volumenstroms bzw. der Zeit.

Aufgrund der technischen Gegebenheiten sind o. g. Möglichkeiten begrenzt. Z. B. wird der Volumenstrom durch die Auslegung des Saugzugs (für den Regelbetrieb), die Zeitdauer des Anfahrvorgangs von technischen Gegebenheiten (z. B. nicht zu steile Temperaturgradienten wegen Ausmauerung, Heizleistung der Kesselbrenner) etc. bestimmt. Im System stellt sich aufgrund der (schwer quantifizierbaren) lokalen Gegebenheiten an der inneren Oberfläche der Anlage (sowohl im Verbrennungsraum, im Kessel als auch in den Aggregaten der Abgasreinigungsanlage) und des daraus resultierenden Nichtgleichgewichts zwischen poröser Feststoff- und/oder Flüssigkeitsoberfläche (Wäscher) und Gas ein Stoffstrom Richtung Gaspfad oder umgekehrt ein (vgl. Abb. 3).

Der Nettostoffstrom Richtung Gaspfad stellt letztlich die Quelle für Schadstoffe bzw. deren Vorläufersubstanzen im System dar.

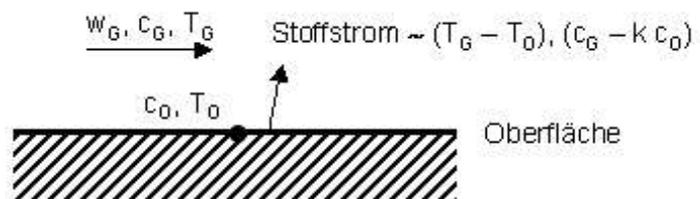


Abb. 3: Schematische Darstellung des Stoffübergangs zwischen Phasengrenzflächen (Wand, Flüssigkeit) und Gaspfad für eine Substanz mit der Oberflächenkonzentration c_0 , der Gaskonzentration c_G bei einer Oberflächentemperatur T_0 und einer Gastemperatur T_G (Gasgeschwindigkeit w_G); k : Gleichgewichtskonstante

Probenahmestrategie

Für die mess- und probenahmetechnische Begleitung des Anfahrvorgangs von Hausmüllverbrennungsanlagen wurde der Anfahrvorgang ab Start Kesselbrenner bis zwei Stunden nach Müllaufgabe anhand der an der Rohgasprobenahmestelle gemessenen Gastemperatur ($T \leq 150 \text{ °C}$, $150 \text{ °C} < T \leq 200 \text{ °C}$, $T > 200 \text{ °C}$) in drei Zeitabschnitte (Phase I – III) unterteilt. Die Probenahme ist dadurch „temperaturgeführt“ und lässt gewisse Rückschlüsse auf temperaturabhängige Vorgänge (Bildungsbedingungen, Desorption) zu. In Tabelle 2 ist die Anfahrdauer insgesamt als auch die jeweilige Beprobungsdauer ab Start Kesselbrenner quantifiziert. Die Zeiten variieren sehr stark. Die geringen Differenzen zwischen Beprobungsdauer und Zeitdauer „ab Start Kesselbrenner“ sind durch die Wechselzeiten der Probenahmeeinheiten bedingt.

Tab. 2: Übersicht über die Gesamtdauer der untersuchten Anfahrvorgänge (bis einschließlich 2 h nach Müllaufgabe), über die Zeitdauer ab Start Kesselbrenner sowie über die Gesamtbeprobungsdauer, unterteilt in die drei Beprobungsphasen

Anfahrdauer	Anlage/Anfahrvorgang					
	A	B	C	D _I	D _{II}	E
insgesamt	12,13 h	29,67 h	52,25 h	48,00 h	41,83 h	72,10 h
ab Start Kesselbrenner	6,83 h	19,13 h	36,95 h	16,83 h	10,15 h	10,36 h
Beprobungsdauer	6,63 h	18,88 h	36,83 h	16,51 h	9,90 h	10,00 h
Phase I	1,18 h	3,48 h	8,40 h	6,05 h	2,03 h	2,33 h
Phase II	1,83 h	2,63 h	20,83 h	4,63 h	3,10 h	3,05 h
Phase III	3,62 h	12,77 h	7,58 h	5,83 h	4,77 h	4,62 h

Ergebnisse

Sämtliche Messwerte sind auf trockenes Abgas unter Normbedingungen (273,15 K, 1.013,15 hPa) bezogen.

Rohgas

Zusammensetzung, PCDD/F und PCB

Die Untersuchungsergebnisse – siehe Tab. 3 – an den einzelnen Anlagen variieren stark. Bei den Anfahrvorgängen A - D_I und E liegt während der **Phase I** ein i. d. R. vergleichbares Niveau der Sauerstoffgehalte mit mittleren Werten zwischen 17 und 19,5 Vol.-% vor; bei D_{II} wurde durch eine Reduzierung des Luft/Brennstoff-Verhältnisses (Erhöhung des Brennstoffmassenstroms, Reduzierung der Falschlufte, keine Primärluftzufuhr) der Sauerstoffgehalt im Rohgas auf Werte um 12 Vol.-% deutlich abgesenkt. Die gemessenen Kohlenstoffdioxidkonzentrationen korrelieren mit den jeweiligen Sauerstoffgehalten. Teilweise hohe Kohlenstoffmonoxidkonzentrationen von über 100 mg/m³ als auch deren Streuung sind sowohl durch kurzzeitige Kesselbrennerausfälle – unabhängig ob Heizöl EL oder Erdgas verbrannt wird – als auch durch eine ungünstige Luftführung (kein Abfall auf dem Rost) im Verbrennungsraum (Bildung

von „kaltem“ Kohlenstoffmonoxid durch „Kaltblasen“ der Flamme) begründet. Zudem sind die Brenner i. d. R. auf Voll- und nicht auf Teillast optimiert. Die Stickstoffoxidgehalte stammen aus der Oxidation des Luftstickstoffs und sind vom Luft/Brennstoff-Verhältnis sowie vom Temperaturniveau abhängig; ein Luft/Brennstoff-Verhältnis nahe 1 begünstigt deren Bildung. Die Schwefeldioxidkonzentrationen sind bei den Anlagen, die mit Erdgas (B und E) befeuert werden, stets kleiner der Bestimmungsgrenze. Die an den Anlagen A, C und D gemessenen Werte stammen im Wesentlichen aus dem/n im Heizöl EL enthaltenen Schwefelverbindungen (Schwefelgehalt < 1,7 g/l). Bei dem Anfahrvorgang D_{II} sind diesbezüglich die Schwefeldioxidwerte nicht plausibel und werden im Folgenden außer Acht gelassen.

Die Konzentrationen an polychlorierten Dioxinen/Furanen streuen um über eine Zehnerpotenz und liegen zwischen 0,5 und 10,9 ng I-TEQ/m³. Die Konzentrationen an coplanaren („dioxin-/furanähnlichen“) polychlorierten Biphenylen – gewichtet mit den Toxizitätsäquivalenzfaktoren nach WHO – sind gegenüber den PCDD/F um den Faktor 3 - 8 niedriger.

Tab. 3: Mittelwerte und Standardabweichungen der online gemessenen Gaskonzentrationen von Sauerstoff, Kohlenstoffdi-, -monoxid, Stickstoffoxiden und Schwefeldioxid sowie die Konzentrationen an polychlorierten Dibenzodioxinen/furanen und coplanaren polychlorierten Biphenylen der drei Beprobungsphasen im Rohgas

Rohgas	Einheit	Anlage/Anfahrvorgang						
		A	B	C	D _I	D _{II}	E	
Phase I	O ₂	Vol.-%	18,9 ± 1,4	19,4 ± 0,3	19,3 ± 0,4	18,4 ± 0,8	11,9 ± 0,8	17,3 ± 0,9
	CO ₂	Vol.-%	1,9 ± 1,1	0,9 ± 0,1	1,2 ± 0,3	2,0 ± 0,5	7,0 ± 0,7	2,1 ± 0,5
	CO	mg/m ³	131,5 ± 62,2	133,7 ± 15,7	9,8 ± 1,5	181,2 ± 105,4	68,3 ± 118,2	43,1 ± 3,6
	NO _x	mg/m ³	35,5 ± 17,3	11,8 ± 2,7	35,0 ± 9,3	50,6 ± 14,9	109,3 ± 13,3	26,0 ± 5,4
	SO ₂	mg/m ³	47,2 ± 29,6	< 5	24,9 ± 5,8	39,6 ± 9,8	< 5	< 5
	PCDD/F*	ng/m ³	6,3	0,7	0,5	10,9	7,2	1,6
	PCB**	ng/m ³	0,96	0,084	0,072	1,8	1,0	0,66
Phase II	O ₂	Vol.-%	16,5 ± 1,2	18,3 ± 0,5	18,6 ± 0,7	15,8 ± 0,7	11,3 ± 1,1	16,4 ± 0,8
	CO ₂	Vol.-%	3,7 ± 0,9	1,5 ± 0,3	1,7 ± 0,5	3,9 ± 0,5	7,4 ± 0,8	2,6 ± 0,4
	CO	mg/m ³	183,7 ± 57,1	51,2 ± 23,3	10,7 ± 3,7	325,0 ± 285,0	6,8 ± 11,9	33,4 ± 16,7
	NO _x	mg/m ³	65,3 ± 16,0	27,0 ± 6,3	67,5 ± 53,2	74,8 ± 8,3	112,9 ± 10,1	37,1 ± 9,3
	SO ₂	mg/m ³	72,6 ± 4,0	< 5	28,8 ± 7,3	40,8 ± 9,1	23,1 ± 18,8	< 5
	PCDD/F*	ng/m ³	120	1,6	1,2	56,4	33	1,7
	PCB**	ng/m ³	16,7	0,122	0,100	4,32	6,3	0,29
Phase III	O ₂	Vol.-%	10,3 ± 3,3	15,1 ± 2,5	13,5 ± 2,9	13,6 ± 1,5	10,5 ± 3,8	12,6 ± 3,8
	CO ₂	Vol.-%	9,3 ± 3,3	3,6 ± 2,2	5,5 ± 2,5	5,8 ± 1,6	8,6 ± 3,4	6,1 ± 3,9
	CO	mg/m ³	15,1 ± 27,4	< 5	9,1 ± 26,3	58,9 ± 43,2	21,8 ± 32,4	56,7 ± 565,5
	NO _x	mg/m ³	274,8 ± 173,6	96,1 ± 81,0	115,0 ± 80,4	110,3 ± 61,0	137,1 ± 70,2	205,3 ± 196,7
	SO ₂	mg/m ³	193,8 ± 126,8	35,0 ± 100,9	96,9 ± 60,5	107,7 ± 128,3	127,0 ± 137,5	50,0 ± 74,8
	PCDD/F*	ng/m ³	55	1,4	9,8	10,1	71	22,1
	PCB**	ng/m ³	5,9	0,15	1,52	1,0	10,9	2,8

* angegeben als Internationale Toxizitätsäquivalente (17. BImSchV)

** coplanare PCB, angegeben als Toxizitätsäquivalente nach WHO

Die **Phase II** ist von einem mit zunehmender Brennerlast (steigende Feuerraumtemperatur) erhöhten Kohlenstoffdioxid- und erniedrigten Sauerstoffgehalt geprägt. Wesentliche Einflussgrößen für das Systemverhalten sind die Gasverweilzeit (Volumenstrom), das Luft/Brennstoff-Verhältnis (Brennstoffmassenstrom) und die sich einstellende Gas-temperatur. Damit geht eine erhöhte Stickstoffdioxid- und Schwefeldioxidkonzentration (Ausnahme: Erdgas befeuerte Anlagen) einher.

Gegenüber der Phase I sind die PCDD/F-Konzentrationen teilweise deutlich höher. Sie reichen von 1,2 bis 120 ng I-TEQ/m³. Dies ist darin begründet, dass das gegenüber Phase I um mindestens 100 °C höhere Temperaturniveau im Feuerraum (ca. 400 °C) als auch im Kessel die Desorption von chlorhaltigen Verbindungen (und PCDD/F) aus den Wandungen begünstigt und dadurch prinzipiell gute Voraussetzungen für die Bildung von Dioxinen/Furanen aus Vorläufersubstanzen etc. gegeben sind. In der Literatur wird anhand von Laboruntersuchungen auf die idealen Bildungsbedingungen in diesem Temperaturfenster hingewiesen. Die coplanaren PCB haben sich analog den PCDD/F gegenüber der Phase I erhöht.

Je nach Anfahrvorgang macht der in der **Phase III** enthaltene Müllbetrieb von 2 Stunden einen nicht unerheblichen Anteil der Beprobungsdauer aus (vgl. Tab. 2). Letzteres ist bei den Anlagen A, D und E der Fall, bei denen das Einschwingverhalten des Systems unmittelbar nach der Müllaufgabe die Konzentrationsverläufe überproportional prägt. Die Heterogenität des Abfalls mit den darin enthaltenen Schadstoffen ist in der Streuung der online gemessenen Konzentrationen sichtbar.

Die PCDD/F-Konzentrationen erreichen teilweise nicht mehr die hohen Werte der Phase II, doch zwischen den Anlagen ist kein eindeutiger Trend erkennbar. Der Vergleich der Messwerte der Phase III mit denen der Phasen I und insbesondere II macht deutlich, dass im Verbrennungs-/Kesselteil eine erhebliche Masse an emissionsrelevanten Stoffen (Dioxine, Furane und deren Vorläufersubstanzen) verfügbar ist und während des Anfahrvorgangs in den Gaspfad übergeht. Dieses Systemgedächtnis führt zu gegenüber dem Normalbetrieb deutlich erhöhten Rohgaswerten und erfordert während des Anfahrens eine weitgehend in Funktion befindliche Abgasreinigungsanlage.

Quecksilber, Halogenwasserstoffe

Die bis zum Beginn der Müllaufgabe durchgeführten Quecksilberprobenahmen zeigen Rohgaskonzentrationen von kleiner 5 µg/m³. Nach Müllaufgabe stiegen die Quecksilberkonzentrationen in Abhängigkeit vom Abfallinput – quecksilberhaltige Stoffe sind i. d. R. als Punktquellen ungleichmäßig im Abfall verteilt – vereinzelt auf Werte bis 900 µg/m³ (Halbstundenmittelwerte) an.

Die Chlorwasserstoffgehalte bewegen sich im Rohgas in einem Bereich bis 90 mg/m³ und stellen eine potenzielle Quelle für Chlororganika dar. Die Gehalte an Fluorwasserstoff sind während des Anfahrvorgangs mit Werten bis 2,5 mg/m³ für Rohgas niedrig. Mit Beginn Müllaufgabe erreichten Chlor- und Fluorwasserstoff Werte bis zu 900 mg/m³ bzw. 60 mg/m³.

Reingas

Zusammensetzung, PCDD/F und PCB

In Abhängigkeit der jeweiligen Anlagenkonfiguration und Inbetriebnahmeprozedur sind die im Reingas ermittelten Gehalte zwischen den untersuchten Anlagen recht verschieden – vgl. Tabelle 4.

Die jeweiligen Messwerte für Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid sind zwischen Roh- und Reingas nicht identisch, da Falschluff entlang des Gasweges das Abgas verdünnt und in der Abgasreinigungsanlage vorhandene Einrichtungen (z. B. Flächenbrenner an den Anlagen A, B und E) die Gaszusammensetzung verändern. Auch der Einfluss unterschiedlicher Messverfahren an den beiden Probenahmestellen auf die Messergebnisse spielt eine Rolle. Die Reduktion der Stickstoffdioxid- und Schwefeldioxidkonzentrationen rührt u. a. von den Gasaustauschprozessen in den Wäschern her. Durch die großen Stoffaustauschflächen ist eine gewisse Schadstoffrückhaltung auch dann gegeben, wenn die spezifischen Abgasreinigungsanlagen für diese Stoffe noch nicht bzw. noch nicht vollständig in Betrieb sind.

Die im Reingas festgestellten PCDD/F-Konzentrationen werden sekundärseitig einerseits durch das Inbetriebnahmestadium der Dioxin/Furan-Abscheidestufe (Einsatz von kohlenstoffhaltigen Sorbenzien), andererseits durch Freisetzungprozesse (Memory-Effekt) der dieser Stufe nachgelagerten Einrichtungen (z. B. Wäscher) bestimmt. Unter ungünstigen Bedingungen liegen, wie bei dem Anfahrvorgang D₁ gegeben, PCDD/F-Werte zwischen 1,4 ng I-TEQ/m³ und 20,5 ng I-TEQ/m³ sowie PCB-Werte bis zu 1,06 ng TEQ/m³ vor.

Tab. 4: Mittelwerte und Standardabweichungen der online gemessenen Gaskonzentrationen von Sauerstoff, Kohlenstoffdi-, -monoxid, Stickstoffoxiden und Schwefeldioxid sowie die Konzentrationen an polychlorierten Dibenzodioxinen/-furanen und coplanaren polychlorierten Biphenylen der drei Beprobungsphasen im Reingas

Reingas	Einheit	Anlage/Anfahrvorgang						
		A	B	C	D _I	D _{II}	E	
Phase I	O ₂	Vol.-%	19,1 ± 1,3	19,4 ± 0,3	19,4 ± 0,4	17,9 ± 0,9	13,2 ± 0,8	17,5 ± 0,9
	CO ₂	Vol.-%	1,6 ± 1,0	1,0 ± 0,2	1,3 ± 0,3	2,6 ± 0,7	6,1 ± 0,6	2,4 ± 0,6
	CO	mg/m ³	88,0 ± 57,7	129,7 ± 26,6	9,7 ± 1,8	224,9 ± 142,7	70,6 ± 84,5	50,2 ± 3,5
	NO _x	mg/m ³	22,1 ± 16,0	12,0 ± 3,2	26,9 ± 8,3	43,4 ± 12,6	73,2 ± 7,3	22,2 ± 6,0
	SO ₂	mg/m ³	< 5	< 5	8,8 ± 5,4	25,1 ± 8,5	< 5	< 5
	PCDD/F*	ng/m ³	0,017	0,001	0,012	6,8	0,032	0,047
	PCB**	ng/m ³	0,003	< 0,001	0,006	1,06	< 0,001	0,003
Phase II	O ₂	Vol.-%	16,7 ± 1,0	18,1 ± 0,6	18,5 ± 0,6	15,0 ± 0,7	12,3 ± 0,8	16,1 ± 0,9
	CO ₂	Vol.-%	3,5 ± 0,8	1,8 ± 0,4	1,9 ± 0,5	4,9 ± 0,6	6,7 ± 0,6	3,2 ± 0,5
	CO	mg/m ³	165,3 ± 41,8	56,6 ± 22,2	12,9 ± 3,1	231,0 ± 261,9	20,3 ± 12,2	42,2 ± 18,5
	NO _x	mg/m ³	42,8 ± 14,5	24,1 ± 6,1	55,6 ± 15,2	67,4 ± 6,8	77,5 ± 6,2	36,6 ± 9,6
	SO ₂	mg/m ³	< 5	< 5	8,1 ± 2,9	26,2 ± 15,6	< 5	< 5
	PCDD/F*	ng/m ³	0,055	< 0,001	0,031	20,5	0,017	0,039
	PCB**	ng/m ³	0,013	< 0,001	0,009	0,198	< 0,001	0,008
Phase III	O ₂	Vol.-%	11,7 ± 2,7	14,8 ± 2,6	13,9 ± 2,4	12,8 ± 2,7	11,5 ± 3,4	12,1 ± 3,5
	CO ₂	Vol.-%	7,7 ± 2,5	4,0 ± 2,4	5,6 ± 2,0	6,9 ± 2,5	7,6 ± 2,8	6,5 ± 3,4
	CO	mg/m ³	24,5 ± 21,2	21,4 ± 3,0	17,2 ± 22,7	56,0 ± 47,4	36,8 ± 32,4	43,8 ± 139,1
	NO _x	mg/m ³	72,8 ± 36,6	65,4 ± 34,3	99,3 ± 47,8	123,2 ± 86,9	92,6 ± 49,1	51,8 ± 36,7
	SO ₂	mg/m ³	< 5	< 5	26,8 ± 17,0	< 5	< 5	< 5
	PCDD/F*	ng/m ³	0,064	< 0,001	0,028	1,4	0,059	0,137
	PCB**	ng/m ³	0,012	< 0,001	0,006	0,19	0,008	0,025

* angegeben als Internationale Toxizitätsäquivalente (17. BImSchV)

** coplanare PCB, angegeben als Toxizitätsäquivalente nach WHO

Quecksilber, Halogenwasserstoffe

Niedrige Quecksilberkonzentrationen finden sich vor der Müllaufgabe im Reingas wieder, solange an kalten Oberflächen im System kein Quecksilber in nennenswertem Umfang „gespeichert“ wurde und damit während des Anfahrvorgangs nicht mobilisierbar ist. An der Anlage E wurden Konzentrationen bis zu 23,3 µg/m³ im Reingas festgestellt. Nach Müllaufgabe erreichten die Quecksilberwerte maximal 17 µg/m³, was auf eine effiziente Abscheidung durch die Abgasreinigung (Wäscher, Gewebefilter) hindeutet. In dieser Phase haben die einzelnen Abgasreinigungsaggregate ihr stationäres Temperaturniveau noch nicht erreicht. In Abhängigkeit von der Inbetriebnahme der Wäscher bzw. Filter stellen sich im Reingas ohne Müllbetrieb Chlorwasserstoffkonzentrationen von bis zu 57 mg/m³ ein; die Fluorwasserstoffgehalte liegen stets unter den

Rohgaskonzentrationen. Chlor- und Fluorwasserstoff werden nach Müllaufgabe auf Werte unter 3 mg/m³ bzw. 0,3 mg/m³ reduziert.

Fracht und Bewertung

Für Anfahrvorgänge existieren neben dem gesetzlichen Minimierungsgebot keine dezierten Emissionsgrenzwerte.

Im Folgenden werden die während des Anfahrvorgangs emittierten zu den aus den Grenzwerten (17. BImSchV: Tagesmittelwerte bzw. Mittelwert über den Probenahmezeitraum) für den Regelbetrieb abgeleiteten Frachten ins Verhältnis gesetzt (Tab. 5).

Hierdurch ist ein direkter Vergleich zwischen unterschiedlichen Anlagen, unabhängig z. B. von der jeweiligen Anlagengröße (Durchsatz), möglich.

Tab. 5: Mittlere Fracht der Schadstoffe Kohlenstoffmonoxid, Stickstoffoxide, Schwefeldioxid und polychlorierte Dibenzodioxine/-furane während des Anfahrvorgangs bezogen auf die Fracht im Normalbetrieb, berechnet aus den Grenzwerten (Tagesmittelwert bzw. Mittelwert über die Probenahmedauer) der 17. BImSchV und den jeweiligen Abgasvolumenströmen

Reingas	Anlage/Anfahrvorgang					
	A	B	C	D _I	D _{II}	E
CO	1,1	0,58	0,16	1,7	0,38	0,6
NO _x	0,20	0,17	0,17	0,26	0,22	0,15
SO ₂	0,038	0,014	0,15	0,16	0,003	0,004
PCDD/F	0,38	0,003	0,15	41	0,23	0,67

Die dimensionslosen „Frachten“ zeigen, dass während des Anfahrvorgangs teilweise höhere Schadstoffmassen, als während des Regelbetriebs zulässig, emittiert werden. Dies gilt insbesondere für Kohlenstoffmonoxid, das bei zwei der sechs untersuchten Anfahrvorgänge den mit dem Tagesmittelwert gebildeten Massenstrom um bis zu 70 % überschreitet. Ursachen hierfür sind zum einen primärseitig in der unvollständigen Verbrennung zu sehen (Kesselbrenner sind i. d. R. für den Vollastfall bei Müllbetrieb ausgelegt, werden beim Anfahren zunächst in Teillast betrieben; inhomogenes Brennstoff/Luft-Gemisch; Bildung von „kaltem“ Kohlenstoffmonoxid). Zum anderen kann Kohlenstoffmonoxid sekundärseitig in der Abgasreinigungsanlage nicht aktiv minimiert werden.

Bei den PCDD/F zeigte der Anfahrvorgang D_I mit einem Verhältnis von 41 einen Extremwert. Die daraufhin durchgeführten Optimierungen führten zu einer erheblichen Minderung der PCDD/F-Fracht; die dimensionslose PCDD/F-Fracht von D_{II} liegt jetzt in der Größenordnung der meisten anderen untersuchten Anlagen.

Zusammenfassung

Anfahrvorgänge sind reaktionstechnisch komplexe Prozesse, da sich das System im Nichtgleichgewichtszustand befindet. Plötzliche Störungen (z. B. automatische Abschaltung eines Kesselbrenners infolge Flammenwächtersignal – Flammenwächter sind

für den Kesselbrennereinsatz im Müllbetrieb bei Unterschreiten der geforderten Feuerraum-Mindesttemperatur ausgelegt) erhöhen die Dynamik und dadurch die Instabilität des Systems.

Diese ungünstigen Randbedingungen fördern im Allgemeinen die Schadstoffbildung und -freisetzung.

Bis zur Müllaufgabe werden alle Anlagen mit schadstoffarmen Regelbrennstoffen (Heizöl EL, Erdgas) betrieben, so dass das schwer quantifizierbare Systemgedächtnis als eigentliche Quelle für Schadstoffemissionen die Hauptrolle spielt.

Eine Minimierung der emittierten Schadstofffrachten und damit ein umweltverträglicher Anfahrprozess ist primär- und sekundärseitig durch das Ausschöpfen aller verfahrenstechnischer Optionen (z. B. Optimierung Kesselbrennerbetrieb in Teillast, frühzeitige Inbetriebnahme der Abgasreinigungsaggregate) möglich.

Es ist Pflicht der Anlagenbetreiber, in enger Abstimmung mit den Anlagenherstellern und zuständigen Behörden – wenn nötig – entsprechende Maßnahmen einzuleiten und umzusetzen.

Zusammenfassend belegen unsere Ergebnisse zum einen die Notwendigkeit, zum anderen den Erfolg derartiger Messkampagnen in Hinblick auf einen vorsorgenden Umweltschutz.