

PCDD/PCDF und Abfallverbrennung*

H. Vogg

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Technik und Umwelt

Institut für technische Chemie
Bereich Themrische Abfallbehandlung

1 Einleitung

Das Dioxin-Minderungsgebot der TA Luft 86, für die Technik der Abfallverbrennung gedacht als mehr oder minder freiwilliger Antrieb zur Ergreifung minderungstechnischer Maßnahmen, hat einer kritisch eingestellten Öffentlichkeit gegenüber den erwünschten Fortschritt weder schnell noch deutlich genug erkennbar werden lassen. Bei der dringenden Notwendigkeit, weitere thermische Müllbehandlungsanlagen in Deutschland installieren zu müssen, blieb der Politik daher nichts anderes übrig, als durch Reglementierung in Form eines Emissionsgrenzwertes den Ausstoß dieser Substanzen drastisch einzuschränken.

Ob man mit dem in der 17. BImSchV festgelegten Wert von 0,1 ng TEQ/Nm³ eine glückliche Hand hatte, ob ein etwa 5-fach höherer Wert, wie in USA geschehen (Summe PCDD/F = 30 ng/Nm³), ausgereicht hätte, soll hier nicht ausführlich untersucht werden. Je deutlicher in den letzten Jahren zutage tritt, daß die Kontamination unserer Umwelt mit Dioxinen/Furanen auf vielfältige und vor allem auch diffus verteilte Quellen zurückgeht, desto weniger darf man erwarten, daß das extreme Verstopfen einer einzigen bestimmten Emissionsquelle bei gleichzeitig weniger spektakulären Erfolgen in anderen Emissionspfaden das Unbehagen der Bevölkerung drastisch reduzieren würde.

Dem Vorsorgegrundsatz folgend wird der Grenzwert von 0,1 ng TEQ/Nm³ für Abfallverbrennungsanlagen gleichwohl mittlerweile allgemein anerkannt. Skeptisch wird allein auch heute noch die Tatsache betrachtet, daß nur die Kaminemissionen begrenzt werden, während klare Regelungen in Form von maximal zuläs-

*Die hier vorgelegte Arbeit ist mit der Veröffentlichung "Abfallverbrennung - ein Zugpferd für die Erforschung polychlorierter Dioxine/Furane und deren Minderung in der Umwelt" im GVC-Jahrbuch 1995, VDI-Verlag, 3. Jahrgang, Mai 1995, S. 13 - 31, weitgehend identisch.

sigen Konzentrationen an Dioxinen/Furanen für Flugstäube, Schlacken und sonstige Produkte, zum Beispiel Salze, fehlen.

Ohne Zweifel hat die 17. BImSchV schlagartig einen erheblichen Druck auf die Realisierung technischer Minderungsmaßnahmen ausgeübt, ein Erfolg, der insgesamt nicht in Frage gestellt werden sollte. Daß plötzlich eine Vielzahl unterschiedlichster Verfahren nicht nur diskutiert und weiterentwickelt wird, sondern auch schon technisch realisiert zur Verfügung steht, macht die Aufgabe, die richtige Verfahrenskombination auszuwählen, nicht gerade einfach. Der Wettbewerb, welche Systeme letzten Endes am ökonomischsten das gesteckte Ziel erreichen, hat längst begonnen.

2 Entstehung von PCDD/PCDF

Es ist heute weitgehend übereinstimmende wissenschaftliche Meinung, daß das Auftreten polychlorierter Dioxine/Furane in Abfallverbrennungsprozessen hauptsächlich auf De-novo-Synthesen bei der Abkühlung der Rauchgase beruht. Als Reaktanden spielen die Flugstäube, mit Inhaltsstoffen wie z.B. organischem Kohlenstoff, Alkali- bzw. Erdalkalichloriden, Metallaktivatoren und -katalysatoren, sowie einige in der Gasphase enthaltene wichtige Vorläuferverbindungen, die aber auch aus Flugstäuben entstanden sein können (z.B. Chlorphenole, -benzole), daneben der Sauerstoffgehalt und der anwesende Wasserdampf, die entscheidende Rolle. Bildungsorte sind der Abhitzekegel sowie, je nach Temperatur, möglicherweise auch die Apparate zur Entstaubung.

2.1 Zur Frage der Temperaturen

a) 280 - 320 °C

Ausgangspunkt zur De-novo-Bildung von PCDD/PCDF waren 1985 durchgeführte Laborexperimente mit Flugaschen /1/, die bei einer zweistündigen Behandlung in normaler Luftatmosphäre in einem Temperaturfenster von 280 bis 320 °C einen völlig unerwarteten, ca. 10fachen Anstieg sowohl von PCDD als auch PCDF erbrachten. In der Folgezeit unternommene Detailuntersuchungen /2, 3, 4, 5/ zeigten, daß der Mechanismus dieser Reaktion auf der Oxidation des in der Flugasche vorhandenen, partikulären Kohlenstoffs, verbunden

mit einem Liganden-Transfer von Chlor-Anionen an den Kohlenstoff unter Bildung von Cl-Arylverbindungen, beruht.

b) 250 - 550 °C

Zu Beginn der 90er Jahre wurde unter veränderten Experimentierbedingungen der interessierende Temperaturbereich nach oben bis auf 550 °C ausgedehnt /6/ und dabei ein zweites Bildungsmaximum bei ca. 450 °C, vor allem für PCDF; gefunden (Abb. 1).

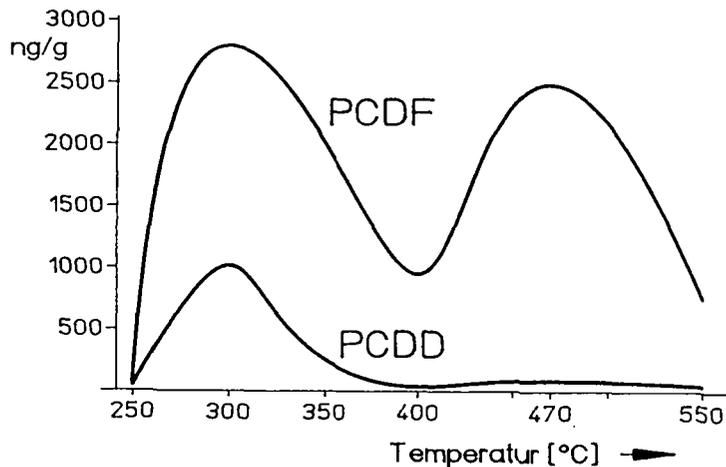


Abb. 1: Konzentrationen von PCDD und PCDF in Flugaschen (Temperaturabhängigkeit)

Die Tatsache, daß bei höheren Temperaturen kaum PCDD auftreten, hängt mit deren sehr viel geringeren thermischen Stabilität im Vergleich zu PCDF zusammen. Diese auch in technischen Systemen meist deutlich dominierende Rolle von Furanen, in Furan/Dioxin-Verhältniszahlen von 2 und größer zum Ausdruck kommend, führt dazu, daß in der Toxizitäts-Äquivalentensumme der PCDD/PCDF (I-TEQ) die PCDF die eigentlich dominierende Rolle spielen.

Man müßte demzufolge eher von einem Furan- als von einem Dioxinproblem sprechen, ein Sachverhalt, der meist übersehen wird.

c) 200 - 250 °C

Um Brutreaktionen für PCDD/PCDF im Rahmen der Entstaubungstechnik zu verhindern, bedarf es vertiefter Kenntnisse, ob und in welchem Ausmaß Synthesereaktionen evtl. auch im unteren Temperaturbereich von 180 bis 250 °C eine Rolle spielen. Während die Laborexperimente aus 1985 eine bei ca. 250 °C zum Erliegen kommende Reaktivität signalisierten, deuteten Bilanzierungsexperimente vor allem an großtechnischen Elektrofiltern auf tatsächliche Reaktionsmöglichkeiten und ausgeprägte Brutfaktoren auch noch bei 215 °C hin /7/. Von Gewebefiltern, die selten >200 °C betrieben werden, waren keine negativen Auswirkungen bis dahin berichtet worden.

Es war zu vermuten, daß frisch (in-situ) erzeugte Flugstäube in einer Original-Rohgasatmosphäre eine höhere Reaktivität aufweisen als Flugaschen, die aus einem Rauchgassystem entnommen und schon einige Zeit in Luft gelagert worden waren. Nur Versuche an einer großtechnischen Anlage in einem Rohgas-Bypaß konnten dieses "Niedertemperaturverhalten" in repräsentativer Weise und mit Aussicht auf Erfolg aufzeigen. Es wurden deshalb in einem technischen Rauchgaskanal zwei unmittelbar nebeneinanderliegende identische Beprobungsvorrichtungen für Cl-Aromaten installiert und der Temperatureinfluß studiert /8/. Eines der beiden Systeme wurde im zugehörigen Filtermodul konstant bei 180 °C betrieben (A), das Filter des zweiten Systems wurde einer Temperatur zwischen 180 und 240 °C ausgesetzt (B).

Das dabei erzielte überraschende Ergebnis zeigt Abb. 2 .

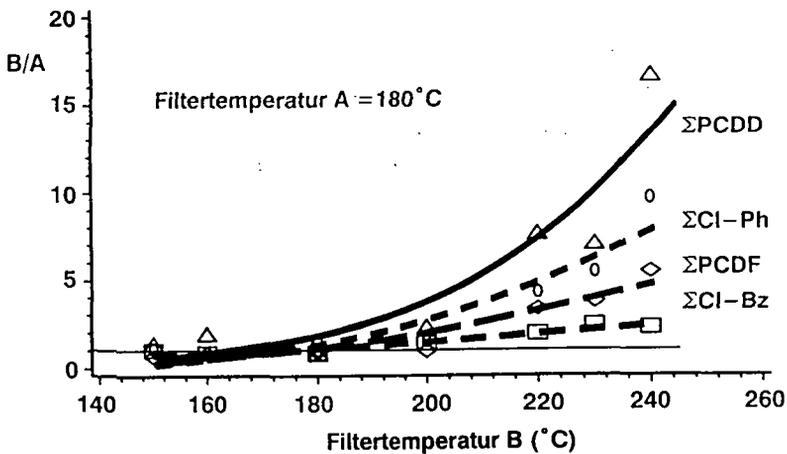


Abb. 2.: Vergleich der Ergebnisse B/A

Bei 240 °C werden PCDD 15fach(!), PCDF immerhin noch 5fach erhöht. Die Tatsache, daß auch chlorierte Phenole in erheblichen Konzentrationen auftreten, ist ein Hinweis, daß PCDD auf diesem Wege entstehen. Zum Mechanismus der neugebildeten Chlorphenole selbst laufen noch entsprechende Untersuchungen.

Als unmittelbare Konsequenz aus diesen Resultaten muß für die Entstaubungstechnik ganz generell eine maximale Betriebstemperatur von 200 °C, um ganz auf der sicheren Seite zu liegen vielleicht sogar von 180 °C, als eine Art Schwelltemperatur zur Unterdrückung der Dioxin/Furan-Bildung gefordert werden.

2.2 Zur Frage des Aggregatzustands der PCDD/PCDF

Im Hinblick auf nachgeschaltete technische Minderungsmaßnahmen für Dioxine/Furane kommt der Frage nach ihrem Aggregatzustand im Rohgas eine fundamentale Bedeutung zu. In der Literatur findet man dazu kaum relevante Hinweise. Erst das im Forschungszentrum Karlsruhe entwickelte, automatisch isokinetisch arbeitende Lanzzeitprobenahmesystem (LPS) /9/ vermag durch seinen modul-

artigen Aufbau mit Grob- und Feinstaubabscheidung einerseits, adsorptiver Gasbeprobung andererseits /10/ eine der Realität sehr nahe kommende Information aus einem Rohgas zu gewinnen: mit Hilfe des vorgeschalteten Zyklons gelingt es, mehr als 80 % der Stäube schnell aus dem Rohgasstrom zu entfernen und so einer Artefakt-Bildung durch Adsorption gasförmiger Komponenten am Staub entgegenzuwirken (Abb. 3).

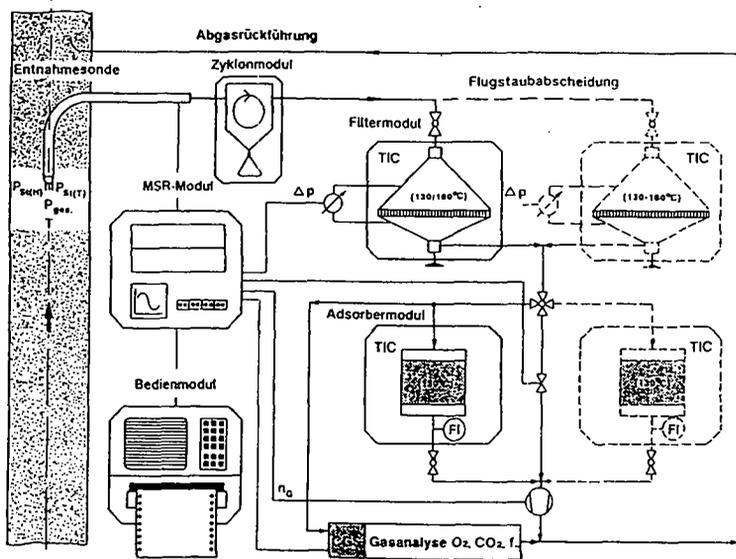


Abb. 3: Isokinetisches Langzeitprobenahmesystem (LPS) (mit Zyklon- und Filtermodul zur Staubbeprobung, Adsorbermodul zur Cl-Aromatenbeprobung)

Wie nicht anders zu erwarten, spielen für den Aggregatzustand der Dioxine/ Furare im Rohgas die absoluten Staubkonzentrationen sowie der Kohlenstoffgehalt der Stäube als die wesentlichen Kenngrößen für eine adsorptive Wechselwirkung die entscheidende Rolle (Abb. 4).

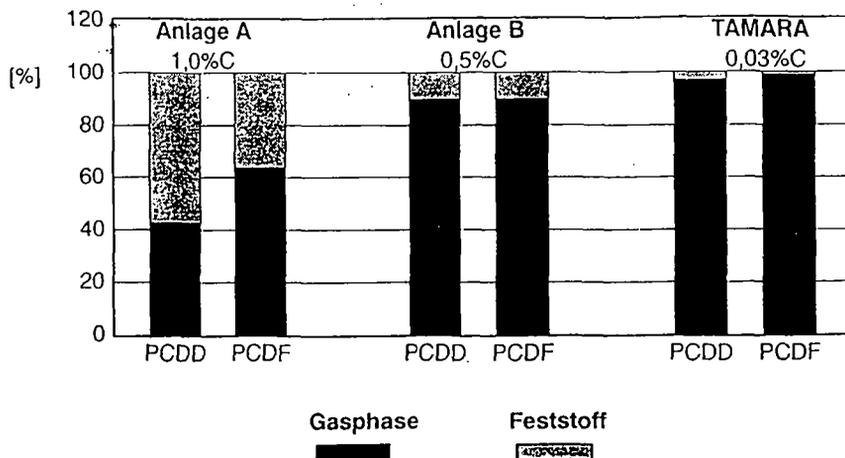


Abb. 4.: Verteilung von PCDD/PCDF im Rohgas zwischen Flugstaub und Gasphase

In einer großtechnischen Müllverbrennungsanlage A mit 1% C-haltigen Flugstäuben wurden ca. 50 % PCDD/PCDF in der Gasphase gefunden. In einer anderen Anlage B mit 0,5 % C-haltigen Flugstäuben betrug der Anteil gasförmiger PCDD/PCDF bereits jeweils ca. 90%. Die Karlsruher Pilotverbrennungsanlage TAMARA mit einer ausgezeichneten Ausbrandqualität der Stäube, d.h. nur noch 0,03 % C, weist nahezu quantitativ nur noch gasförmige Spezies auf.

3 Technische Minderungsmaßnahmen

3.1 Primärmaßnahmen

3.1.1 Beeinflussung über den Input

Welche Zusammenhänge zwischen einzelnen Müllbestandteilen und der Bildung von Dioxinen/Furanen bestehen, ist bis heute leider viel zu wenig untersucht. Mehr qualitativ als wirklich quantitativ gibt es vereinzelte Hinweise, welche Einflüsse der Wassergehalt des Brennstoffs, die Metallinhalte mit besonderer Bedeutung des Kupfers sowie der Chlorgehalt unter besonderer Berücksichtigung des PVC-Anteils ausüben. Höhere Feuchtigkeiten scheinen zu schlechterem Ausbrand,

d.h. auch höheren Kohlenstoffkonzentrationen in den Flugstäuben und deshalb zu vermehrter Dioxin/Furan-Bildung zu führen /11/. Hohe Kupferkonzentrationen im Flugstaub im Vergleich zu niedrigeren Konzentrationen zeigen ebenfalls einen proportional zunehmenden Bildungseffekt /12/. Die Chloridkonzentrationen in den Flugstäuben, die für die Bildung chlorierter Dioxine/Furane weit wichtigere Kennzahl als die HCl-Gaskonzentration, wird dagegen vom absoluten Niveau des Chlor-Inputs im Müll, also auch von mehr oder minder viel PVC, vor allem in modernen Rostfeuerungsanlagen mit wenig Staubtransport ins Abgas ($\sim 1\text{g Staub/Nm}^3$) relativ wenig beeinflusst; d.h. es wird sowohl mit als auch ohne PVC schon eine Art Sättigungskonzentration für Chlorid in den Stäuben und damit nahezu eine konstante PCDD/PCDF-Produktion erreicht (Abb. 5) /13, 14, 15/.

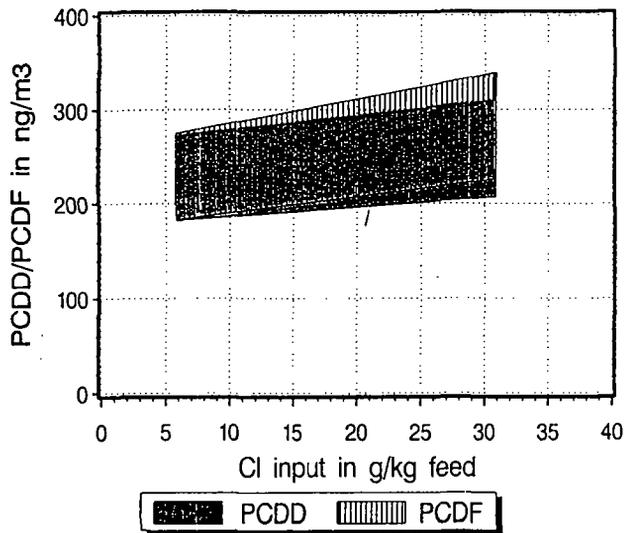


Abb. 5.: PCDD/PCDF-Rohgaskonzentrationen in Abhängigkeit des Cl-Inputs (Bandbreite einer Vielzahl von Einzelversuchen)

Als technische Minderungsmaßnahmen wären demzufolge vorgeschaltete Trocknungsprozesse und/oder die Verhinderung von Metalleinträgen im Rahmen technischer Sortierbemühungen von Interesse. Praxisnahe Versuche dazu freilich fehlen. Die Eliminierung von Kunststoffen, im besonderen PVC, aus der Verbrennung erscheint dagegen wenig hilfreich. Ganz im Gegenteil: Vehlow zeigt in der oben

zitierten Untersuchung /15/, daß durch Steigerung des Heizwerts des Brennstoffs, z.B. durch Zugabe von Kunststoffen, die Qualität der Verbrennung verbessert wird. Neben einer Reihe anderer positiver Effekte läßt sich u.a. auch die Ausbrandgüte der Rostschlacken signifikant steigern.

3.1.2 Einflüsse aus dem Verbrennungsraum sowie im Kesselbereich

Längere Rauchgasverweilzeiten bei erhöhten Temperaturen in Verbindung mit guter Vermischung sind Maßnahmen, die mit Sicherheit zu besserer Ausbrandqualität der Rauchgase und damit zu verminderter Dioxin/Furan-Bildung führen. Als makroskopisch meßbare Größe für das Ergebnis dieser Bemühungen erweist sich der mit dem Rauchgas transportierte partikuläre Kohlenstoff, anzugeben als $C_{\text{partikelförmig}}/\text{Nm}^3$ Rohgas, als besonders geeignet. Will man diesbezügliche Korrelationen erkennen, machen freilich nur Informationen aus Langzeitmessungen oder aus einer Vielzahl von Einzelmessungen einen Sinn /16/.

Die technische Umsetzung läuft auf eine optimale Gestaltung der Feuerraumgeometrie in Verbindung mit verbesserter meß- und regeltechnischer Steuerung des Verbrennungsvorgangs hinaus. Objektive Vergleiche zwischen verschiedenartigen Rosttypen sowie zwischen Gegenstrom- und Gleichstromführung der Verbrennungsluft stehen noch aus. In /17/ wird von einer offenkundigen Überlegenheit eines Gleichstromofens berichtet. Merz /18/ kommt in einer jüngst erschienenen Untersuchung an der erwähnten Testanlage TAMARA, die systematisch noch weiter fortgesetzt wird, tendenziell zu einer ähnlichen Aussage.

Bezüglich der Steuerkonzepte gibt es bereits technische Lösungen zur gezielten Zufuhr der Verbrennungsluft durch detaillierte Messung der Temperaturprofile im Feuerraum, der klassischen Betriebsparameter Rest-O₂- und CO-Gehalt im Rauchgas sowie der Dampfproduktion /19/. Vorteile infolge besonders schneller Eingriffsmöglichkeit in das Gesamtverbrennungssystem dürften sich auch durch kontinuierliche Messung der H₂O- und CO₂-Konzentrationen im Rauchgas unmittelbar hinter Kessel ergeben /20/.

Nicht vernachlässigbar, bisher aber zu wenig beachtet, sind Reaktions- und Produktionsmöglichkeiten für Dioxine/Furane aus Kesselascheablagerungen, für die man die notwendigen grundlegenden Mengendaten aus gezielten Rußblaseversuchen erhalten kann /21/. Einen Wärmenutzungskessel so zu bauen und zu betreiben, daß im Temperaturbereich zwischen 200 und 500 °C möglichst geringe

Ablagerungen erfolgen, sollte verstärkt als Ziel ingenieurtechnischer Anstrengungen verstanden werden. Im Rußblasen selbst - mit Dampf, mit Druckluft oder mechanisch, abhängig jeweils auch von den Zeitabständen - liegen weitere technische Optimierungsmöglichkeiten. Leider fehlen dazu systematische Untersuchungen, lediglich Anstöße konnten durch sporadische Einzelmessungen gegeben werden /16/.

Ausgehend von der Erkenntnis, daß Dioxine/Furane besonders im Niedertemperaturteil des Kessels gebildet werden, könnte man auf die damit verbundene intensive Energienutzung verzichten und statt dessen die Rauchgastemperatur von z.B. 350 auf 200 °C schockartig durch eine Wasserquenche absenken. Diesbezügliche, im Forschungszentrum Karlsruhe an TAMARA durchgeführte Experimente ergaben, daß eine Minderung um den Faktor 2 - 3 erzielt werden kann /14/. Inwieweit diese Ergebnisse auf Großanlagen übertragen werden können, bedarf weiterer Untersuchungen. Ob der Verlust an gewinnbarer Energie - üblicherweise handelt es sich dabei um ca. 10% - diese Maßnahme rechtfertigt, ist offen.

3.1.3 Minderung durch Additive (Inhibierung/Zerstörung)

Trotz der in den Abschnitten 3.1.1 und 3.1.2 beschriebenen guten Chancen, die Dioxin/Furan-Niveaus hinter Kessel gegenüber früher von ca. 10 ng TEQ/Nm³ auf < 1 ng TEQ/Nm³ zu reduzieren, ist das Minderungspotential im vorderen Prozeßteil einer Abfallverbrennungsanlage noch nicht erschöpft. Im Zusammenhang mit den Untersuchungen zu den Bildungsmechanismen der Dioxine/Furane aus Flugstäuben wurde schon frühzeitig festgestellt, daß die Anwesenheit von Kupferdesaktivierenden Stoffen, z.B. NH₃ oder H₂S, die Dioxin/Furan-Bildung erheblich inhibiert /2, 3/. Dieser Weg wurde durch Einsatz höherkettiger Amine, die in den Kessel injiziert werden, erfolgreich besritten und bis in die technische Anwendung hinein weiter verfolgt /22/. Einen praktischen Durchbruch haben diese Verfahren aber bis heute noch nicht erfahren.

Ein hervorragendes Zerstörungspotential für Dioxine/Furane zeigt Wasserstoffperoxid, das in relativ kleinen Konzentrationen von z.B. 100 mg H₂O₂/Nm³, ins Rohgas hinter Kessel injiziert, in Verbindung mit den dort vorhandenen, katalytisch wirksamen Stäuben, eventuell auch mit zusätzlich eingedüstem FeSO₄, eine fast 99%ige Zerstörung bewirkt /11/. Bei diesen an TAMARA durchgeführten Ver-

suchen handelte es sich immer um die Zerstörung der gasförmigen Spezies. 1994 wurden diese Tests in einem vom Forschungszentrum Karlsruhe und der Firma Noell, Würzburg, gemeinsam durchgeführten Technologie-Transfer-Vorhaben bestätigt (Abb. 6) /23/. Die Übertragbarkeit auf großtechnische Anlagen wird jetzt in Angriff genommen.

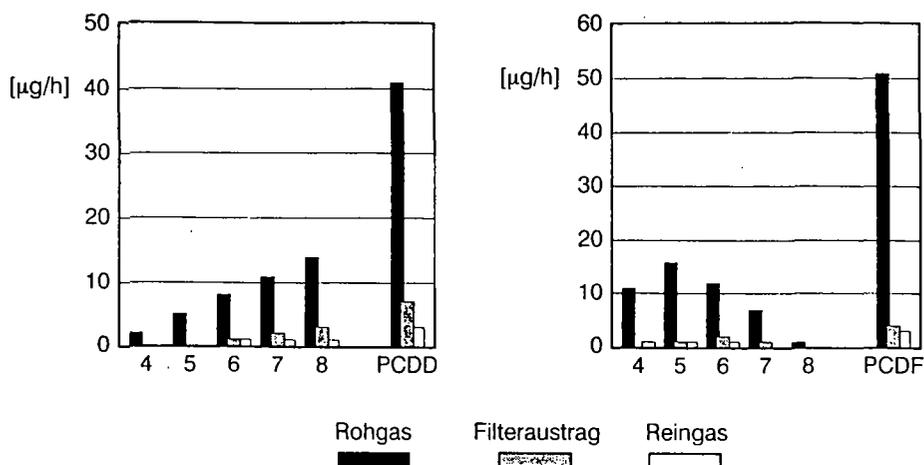


Abb. 6.: Oxidative Zerstörung von PCDD/F mit $\text{Fe SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ am Gewebefilter TAMARA

3.2 Sekundärmaßnahmen

3.2.1 Entstaubung

Um Flugstäube aus dem Rauchgas abzuscheiden, trifft man in Abfallverbrennungsanlagen vorzugsweise Elektrofilter, daneben mit zunehmender Tendenz auch Gewebefilter, vereinzelt auch noch vorgeschaltete Zyclone an. Elektrofilter waren und sind häufig das bevorzugte Aggregat, weil sie sehr betriebssicher auch im Temperaturbereich oberhalb 200 °C arbeiten und daher unabhängig von der Reisezeit des Kessels sind. Oberhalb 200 °C fängt aber die Problematik der Dioxin/Furan-De-novo-Bildung an, ein Sachverhalt, der bereits ausführlich dargestellt wurde.

3.2.1.1 Elektrofilter

Aufbauend auf Versuchen aus den Jahren 1988 /16/ und 1989 /24/ wurden die vom Forschungszentrum Karlsruhe begonnenen Dioxin/Furan-Bilanzierungsexperimente an einem Zweifeld-Elektrofilter fortgesetzt mit der Zielsetzung, Antworten über das Geschehen einerseits bei niedrigeren Temperaturen, d.h. möglichst in der Nähe von 200 °C, andererseits unter Variation der Stromdichte, zu erhalten /7/.

Diese Untersuchungen lassen sich dahin zusammenfassen, daß tatsächlich bereits oberhalb 200 °C signifikant eine Dioxin/Furan-Bildung in den Flugstäuben stattfindet. Ob ein Stromeinfluß existiert, muß erst noch untersucht werden.

3.2.1.2 Gewebefilter

An einer am MKW Würzburg installierten Gewebefilterversuchsanlage der Firma Noell wurden vom Forschungszentrum Karlsruhe und Noell gemeinsam Dioxin/Furan-Abscheide-Untersuchungen durchgeführt /23/. Ca. 5% der Dioxine und ca. 50% der Furane lagen im Rohgas gasförmig vor. Das Gewebefilter wurde als Bilanzraum betrachtet, die Ein- und Ausgänge wurden zeitgleich beprobt. Die Filtertemperatur betrug 175 °C, der C-Gehalt der abgeschiedenen Stäube ca. 1%.

Bei in sich sehr gut geschlossenen PCDD/F-Bilanzen wurden sowohl für PCDD/PCDF Abscheidungsgrade von jeweils ca. 99% gefunden.

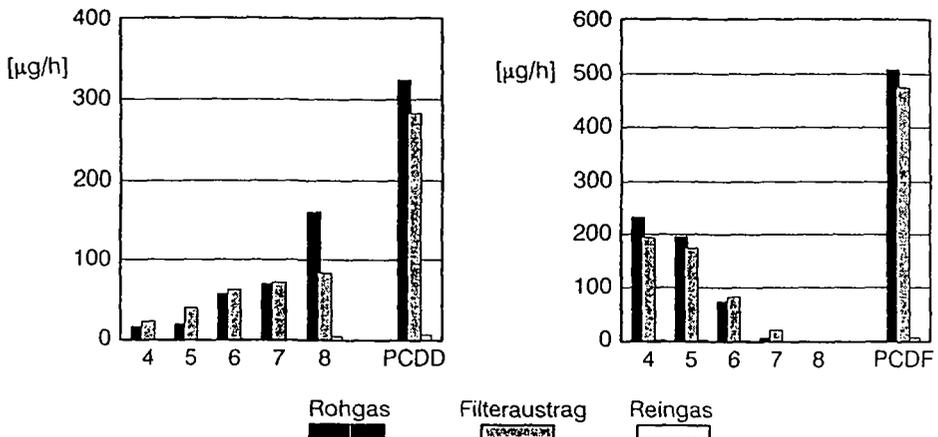


Abb. 7.: Massenbilanzen von PCDD/PCDF an einem Gewebefilter (C_{Flugasche} = 1%)

Dies bedeutet, daß der vorgeschriebene Emissionsgrenzwert von 0,1 ng TEQ/Nm³ bereits hinter dem Gewebefilter als erster Rauchgasreinigungsstufe deutlich unterschritten wurde. Obwohl fast die Hälfte der zum TEQ-Wert besonders beitragenden Furane im Rohgas gasförmig vorlagen, wird offensichtlich aufgrund der langsamen Anströmung des Filterkuchens (1 cm/s) in einem Gewebefilter in Verbindung mit dem, wie oben erwähnt, ca. 1%igen C-Gehalt der Staubschicht nicht nur eine hervorragende Feststoffabscheidung, sondern auch eine vorzügliche adsorptive Reinigung für Dioxine/Furane erreicht.

3.2.1.3 Dioxin/Furan-Minderung in Filterstäuben

Unabhängig davon, welche Art von Entstaubungstechnik optimale Dioxin/Furan-Minderung für den Abgaspfad garantiert, die ausgeschleusten Filterstäube enthalten mehr oder minder hohe Konzentrationen an Dioxinen/Furanen, die durch nachgeschaltete Behandlung zerstört werden sollten. Erst dadurch wird eine Abfallverbrennungsanlage zu einer deutlichen Dioxin-Senke.

Drei Verfahren stehen zur Auswahl:

- a) Die Behandlung unter Luftausschluß in einer Drehtrommel bei 300 - 400°C.
- b) Das 3R-Verfahren, bei dem nach Extraktion mobiler Schwermetalle als erstem Schritt die Stäube in kompakterer Form in den Brennraum zurückgegeben und die Dioxine/Furane als zweitem Schritt in normaler Verbrennungsumgebung zerstört werden.
- c) Schmelzverfahren, bei denen durch Hochtemperatureinwirkung in einem separaten Schmelzofen die Zerstörung erfolgt.

Alle drei Verfahren sind soweit entwickelt, daß sie großtechnisch eingesetzt werden können /25, 26, 27,28/.

3.2.2 Naßwaschverfahren

Zur Erzielung der in der 17. BImSchV festgelegten Grenzwerte für HCl und SO₂ sind Naßwäschen besonders geeignet. Sie sind jedoch nicht nur im Hinblick auf extrem niedrige Emissionen interessant, sondern eröffnen auch gute Möglichkei-

ten, mit der Wäsche eine Gewinnung und Verwertung von Salzen zu verbinden. Lange Zeit umstritten und auch bis heute noch nicht endgültig geklärt ist die Frage, wie sich Dioxine/Furane in diesen Wäschern verhalten. Während früher die Meinung dominierte, daß sie ungehindert durch diese Aggregate hindurchgehen, eine Abscheidung also nicht erfolgt, existieren mittlerweile einige Veröffentlichungen, die zeigen, daß eine Gesamtverminderung der Dioxine/Furane erreicht werden kann, daß in diesem Zusammenhang aber auch Reaktionen ablaufen. Eine Verlagerung der Kongenerenmuster zu den niederchlorierten Verbindungen wurde beobachtet und daraus auf mögliche Dechlorierungen geschlossen.

Alle diese Untersuchungen müssen heute nachträglich einer sehr kritischen Bewertung unterzogen werden, weil, wie neueste Arbeiten zeigen, schlicht übersehen wurde, daß auf den in den Wäschern verwendeten Materialien (z.B. PP oder auch der Gummierung) sehr unkontrolliert Adsorptions- und Desorptionsreaktionen mit den PCDD/PCDF ablaufen, die das Input/Output-Ergebnis stark verfälschen können /29/. Weitere Untersuchungen müssen folgen, um das materialunabhängige Verhalten von PCDD/PCDF in Naßwäschern korrekt aufzeigen zu können.

3.3 Tertiärmaßnahmen

Die Tatsache, daß der in der 17. BImSchV vorgeschriebene Emissionsgrenzwert von 0,1 ng TEQ/Nm³ möglichst kurzfristig erreicht werden soll, hat dazu geführt, daß Feinreinigungsmethoden am Prozeßende, kurz vor Eintritt der Abgase in den Schornstein, zusätzlich vorgeschlagen, in Bypaß-Testanlagen erprobt und nach relativ kurzer Zeit tatsächlich heute schon großtechnisch realisiert an einigen Stellen zum Einsatz kommen.

Drei Alternativen stehen zur Verfügung:

- Schüttschichtfilter mit Aktivkoks, meist auf Braunkohlebasis, als Adsorbens, sind in der Lage, hohe Feinreinigungsgrade für Dioxine/Furane, aber auch andere organisch-chemische Substanzen, daneben auch für Quecksilber, HCl und SO₂ zu erzielen /30/. Endgültige technische Lösungen zur Entsorgung der beladenen Kohlen (Untertagedeponierung, oxidative Zerstörung durch Verbrennung, Niedertemperatur-Inertgaszerstörung) bedürfen weiterer Erprobungen.

- Die gemeinsame Injektion und Abscheidung von Kalk-Kohle-Additiven auf einem am Prozeßende zusätzlich installierten Gewebefilter zeigt ebenfalls hohe Minderungsgrade und ist technisch wohl am weitesten entwickelt. Jedenfalls gibt es dort bereits überzeugende Beweise großtechnischer Realisierungen mit Meßergebnissen, die das Erreichen des gesteckten Anwendungszieles dokumentieren /31/.
- Anders als die beiden vorgenannten Minderungstechniken, die auf der adsorptiven Reinigung des Abgases mittels Kohle basieren, ist der Einsatz der SCR-Katalysatortechnik zur oxidativen Zerstörung unerwünschter organisch-chemischer Substanzen ein eigenständiger neuer Weg /26/. Interessant ist er deshalb, weil eine Zerlegung in CO₂ und Wasser mit nur kleineren Spuren Mengen HCl stattfindet und damit keine neuen Entsorgungsfragen für zusätzliche Reststoffe entstehen. Auch diese Variante wird großtechnisch bereits mit Erfolg beschritten. Die Zerstörungsgrade liegen bei $\geq 95\%$. Als gewisser Nachteil muß in Kauf genommen werden, daß für anorganische Komponenten, z.B. vor allem Quecksilber, keine kombinierten Minderungseffekte erreicht werden, wie dies selbstverständlich günstigerweise bei den adsorptiven Verfahren der Fall ist.

Mit Hilfe der Tertiärmaßnahmen kann der 0,1 ng TEQ/Nm³-Grenzwert einwandfrei sichergestellt werden.

4 Ausblick

Aus den in den Abschnitten 2 und 3 dargelegten Details dürfte klar geworden sein, daß die Abfallverbrennungstechnik eine Vorreiterrolle zum Verständnis der Dioxin/Furan-Thematik, ganz allgemein bei thermischen Prozessen, übernommen hat. Allein ihr kommt das Verdienst zu, daß in Deutschland die Emission von PCDD/PCDF technikweit in den letzten 5 Jahren um mehr als den Faktor 10 zurückgegangen ist, mit weiter sinkender Tendenz. Das Reizwort "Dioxin" hat deshalb auch deutlich an Schärfe verloren.

Dieser für die Umwelt äußerst begrüßenswerte Erfolg darf aber nicht dazu führen, daß die erreichten technischen Anstrengungen als eine Art "Stand der Technik" festgeschrieben oder gar eingefroren werden. Es zeichnet sich vielmehr eine neue Herausforderung ab: Durch gezielte Weiterentwicklung muß versucht wer-

den, die vorgegebenen hochwertigen Umweltstandards mit einfacheren, d.h. vor allem kostengünstigeren technischen Lösungen zu realisieren. Nach dem ökologischen Aufbruch steht jetzt dringend die ökonomische Optimierung an. Modern werden Anlagen in Zukunft nur dann genannt werden dürfen, wenn sie sowohl ökologisch als auch ökonomisch die besten Lösungen in sich vereinen.

5 Literatur

- /1/ Vogg, H., Stieglitz, L.: Chemosphere 15 (1986) 1373
- /2/ Vogg, H., Metzger, M., Stieglitz: Waste Management and Research 5 (1987) 285
- /3/ Stieglitz, L., Vogg, H.: Chemosphere 16 (1987) 1917
- /4/ Stieglitz, L., Eichberger, M., Bautz, H., Roth, W., Römer, J., Schild, D.: Organohalogen Compounds, Vol. 20 (1994) 321
- /5/ Stieglitz, L.: KFK 5000 (1992) 1
- /6/ Schwarz, G., Stieglitz, L., Roth, W.: Organohalogen Compounds, Vol. 3 (1990) 169
- /7/ Vogg, H.: Organohalogen Compounds, Vol. 6 (1991) Bd. 1, 279
- /8/ Hunsinger, H., Kreis, S., Vogg, H.: Staub - Reinhaltung der Luft 54 (1994) 369
- /9/ Merz, A., Becker, E.: Schweizer Maschinenmarkt 50 (1990)
- /10/ Kreis, S., Hunsinger, H., Vogg, H.: GIT 38 (1994) 639
- /11/ Vogg, H., Hunsinger, H., Stieglitz, L.: Chemical Engineering and Technology 13 (1990) 221
- /12/ Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Roth, W., Vogg, H.: Chemosphere 18 (1989) 1219
- /13/ Nottrodt, A., Düwel, U., Ballschmitter, K.: Chemosphere 19 (1989) 309
- /14/ Vogg, H., Hunsinger, H., Merz, A., Stieglitz, L., Vehlow, J.: VDI-Berichte Nr. 895 (1991) 1993
- /15/ Vehlow, J., Rittmeyer, C., Vogg, H.: GVC-Symposium Abfallwirtschaft - Herausforderung und Chance, Würzburg, 17.-19. Oktober 1994, S. 203
- /16/ Vogg, H., Merz, A., Stieglitz, L., Vehlow, J.: VGB-Kraftwerkstechnik 69 (1989) 795
- /17/ Horch, K., Christmann, A., Schetter, G.: Müll und Abfall 22 (1990) 288
- /18/ Merz, A., Hunsinger, H., Vogg, H., Heinz, G.: VGB-Tagungsbericht "Feuerungen 1994", TB 217, Vortrag G6, 19.-21. Oktober 1994, Essen
- /19/ Schumacher, W., Schäfer, W.: Entsorgungspraxis (1991) 312
- /20/ Merz, A., Dittrich, H., Kahane, P.: Fachtagung Müllverbrennung und Umwelt, Berlin, 2.-5. November 1987 EF-Verlag, Berlin (1987) 573
- /21/ Vogg, H., Hunsinger, H., Merz, A., Stieglitz, L.: Chemosphere 25 (1992) 149

- /22/ Lenoir, D., Hutzinger, O., Mützenich, G., Horch, K.: *Z. Umweltchem. Ökotox.* 1 (1989) 3
- /23/ Vogg, H., Hunsinger, H.: *KfK-Bericht 5000* (1992) 23
- /24/ Vogg, H., Merz, A., Stieglitz, L., Albert, F.W., Blattner, G.: *AbfallwirtschaftsJournal* 2 (1990) 529
- /25/ Hagenmaier, H., Mittelbach, G.: *VGB Kraftwerkstechnik* 70 (1990) 491
- /26/ Horch, K., Schetter, G., Fahlenkamp, H.: *Entsorgungspraxis* (1991) 235
- /27/ Vehlow, J., Braun, H., Horch, K., Merz, A., Schneider, J., Stieglitz, L., Vogg, H.: *Waste Management and Research* 8 (1990) 461
- /28/ Jodeit, H., Jochum, J., Schmidl, E., Wieckert, Ch.: *VDI-Bildungswerk, Seminar 43-60-02* (1991) BW 901
- /29/ Vogg, H., Kreis, S., Hunsinger, H.: *Organohalogen Compounds* 19 (1994) 305
- /30/ Löser, Th.: *VDI-Bildungswerk, Seminar 43-59-04* (1991) BW 972
- /31/ Vicinus, J., Knoche, R.: *Müll und Abfall* 23 (1991) 229