

Dioxinminimierung beim Anfahr- Betrieb einer Hausmüllverbren- nungsanlage mit Rostfeuerung am Beispiel GKS Schweinfurt

Von Volker Müller, Otmar Walter und Dr. Ragnar Warnecke
GKS Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH

1. Einleitung

Mit Planfeststellungsbeschluss vom 26.02.1990 wurden der GKS GmbH die Errichtung und der Betrieb eines Kohleheizkraftwerkes mit integrierter thermischer Abfallbehandlungsanlage gestattet (**Abb. 1**).

Des Weiteren wird ein gas- und ölbefeuertes Spitzenheizwerk Nord mit einer FWL von 70,7 MW betrieben (**Abb. 2**).



Abb. 1: GKS Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt

Im Juni 1990 wurde der Kohleteil und im Mai 1994 der Müllteil in Betrieb genommen.

Der Müllteil besteht aus 3 Linien mit einem Durchsatz von je 8 t/h. Bis heute wurden mehr als 1,4 Mio. t Restmüll aus dem Einzugsgebiet mit mehr als 1,0 Mio. Einwohnern thermisch behandelt.

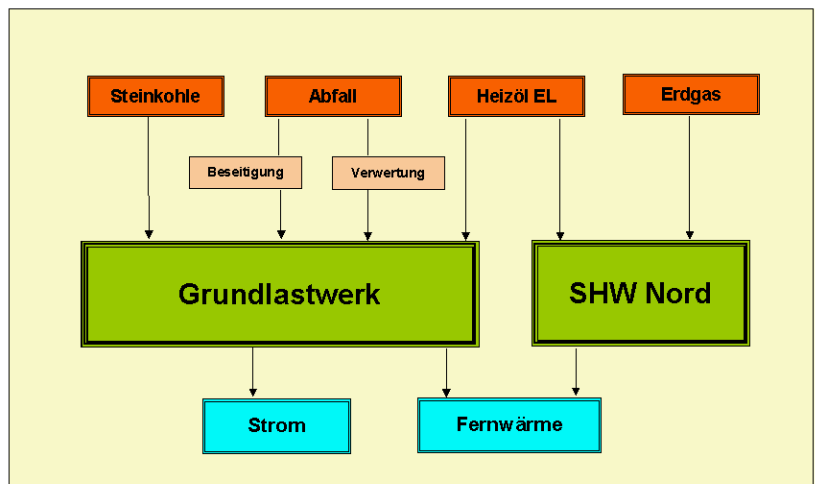


Abb. 2: Struktur des GKS

Neben der thermischen Behandlung von Restmüll wird in einem geringen Umfang auch eine energetische Verwertung von Gewerbeabfällen und Altholz vorgenommen (**Abb. 3**).

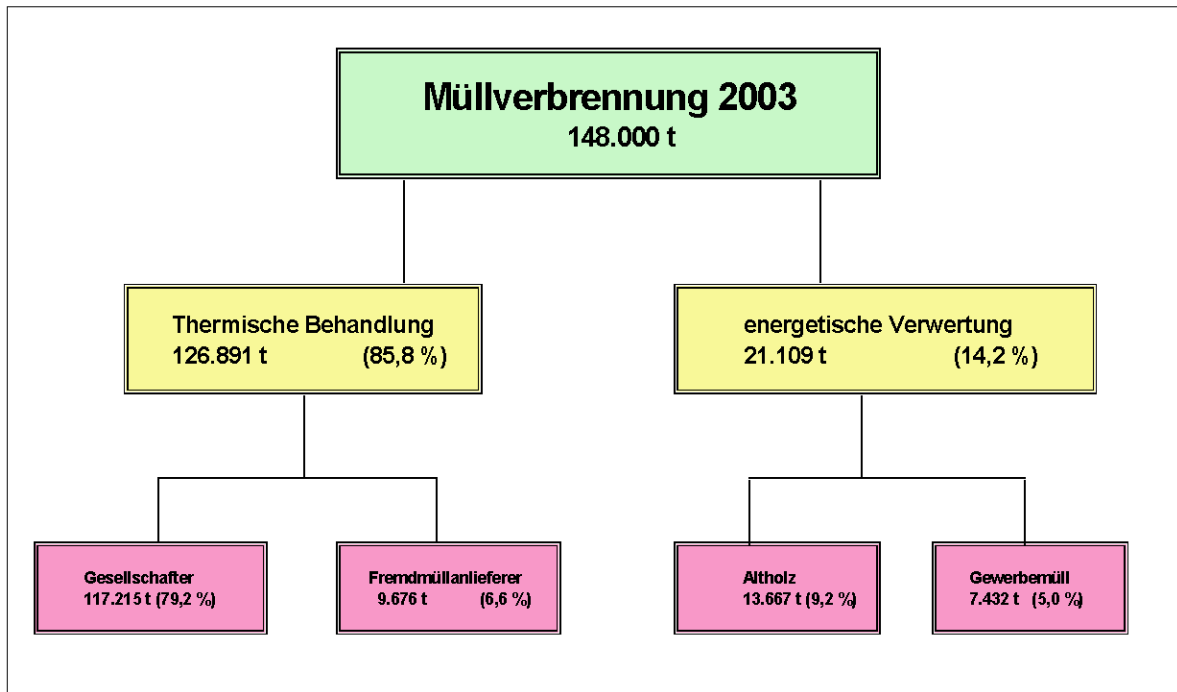


Abb. 3: Abfallmengen des GKS in 2003

Probleme mit Dioxinen/Furanen (D/F) während des Regelbetriebes hatten sich – wie die bisher vorgenommenen Messungen zeigen (**Abb. 4**) - nicht ergeben.

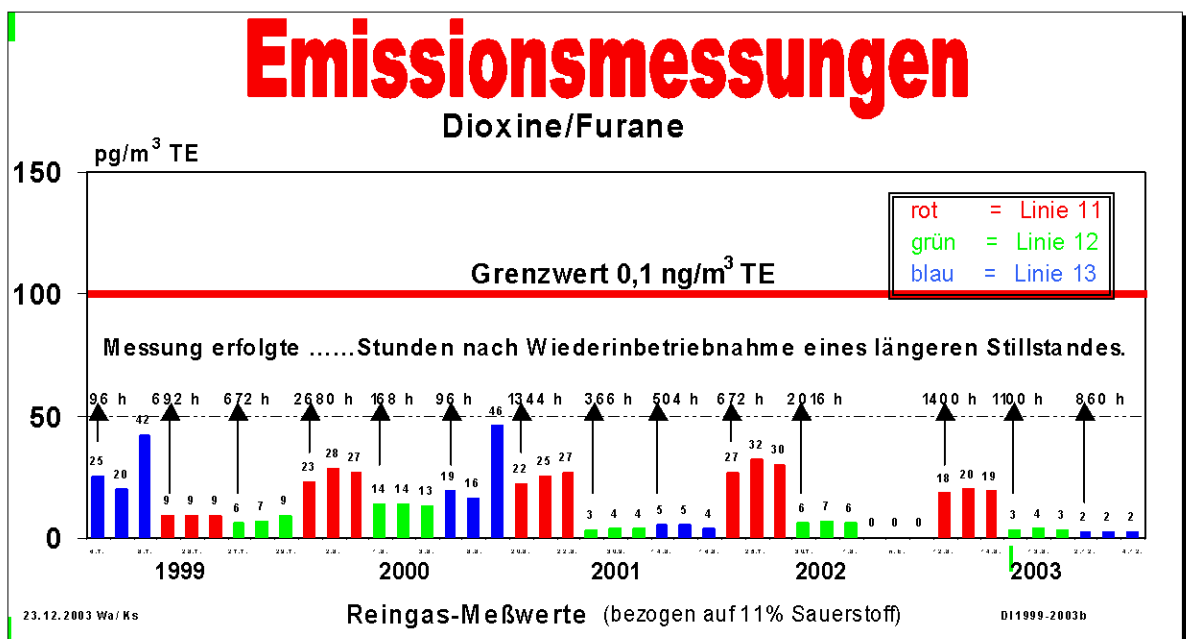


Abb. 4: Auszug aus den Dioxin-/Furan-Messungen im GKS

2. Ausgangslage

Vom Bayerischen Landesamt für Umweltschutz wurden am 26.10.2003 im Rahmen eines bayernweit vorgenommenen Messprogramms, an dem GKS freiwillig teilnahm, bei GKS Anfahrmessungen an der Linie 13 durchgeführt.

Zunächst wurden lediglich Roh- und Reingaswerte bestimmt. Die Reingasstelle befand sich nach der Bypasszuführung und wurde extra zu dieser LfU-Messung eingerichtet (**Abb. 5**).

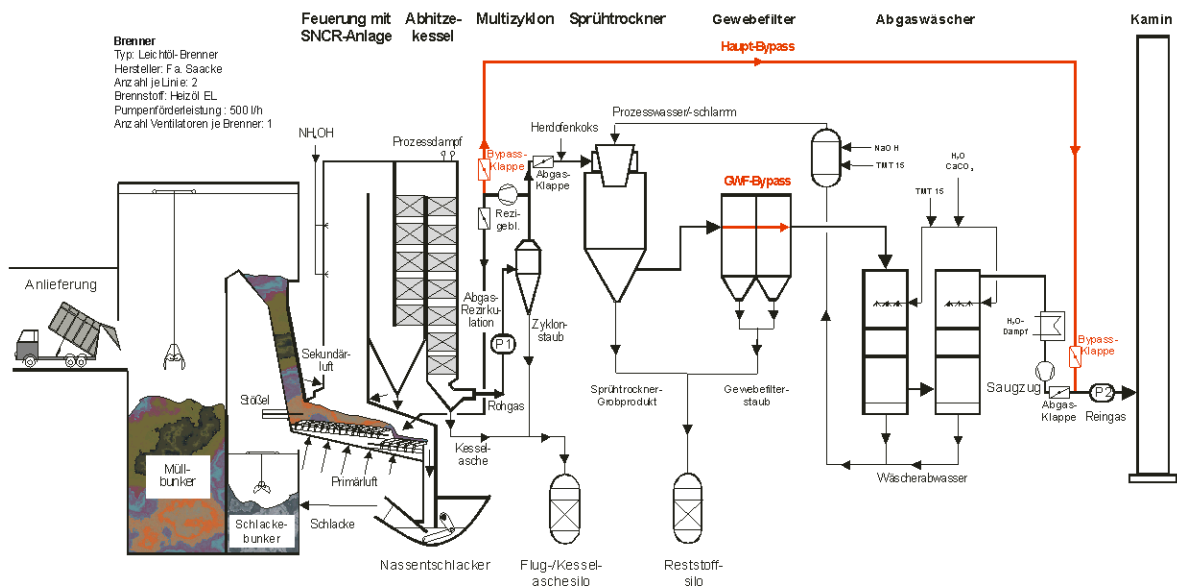


Abb. 5: Übersicht über den Aufbau einer GKS - Mülllinie

Gemessen wurde der normale Anfahrvorgang nach einer Revision, wie er genehmigt und von den Fachbehörden festgelegt worden ist. Insgesamt wurde die Messung in drei Anfahrphasen unterteilt. Die Phasen I und II betrafen den reinen Ölbetrieb der beiden Zünderbrenner, deren Abgase über den Hauptbypass in die freie Windströmung eingeleitet wurden. Müll wurde erst zum Ende der Phase III für ca. zwei Stunden aufgegeben (**Tab. 1**).

| Anlage | Phase I (bis T KE 175 °C) | Phase II (bis T KE 200 °C) | Phase III (incl. 2 h Müllbetrieb) |
|----------------|------------------------------|-------------------------------|---|
| A | 0,017 | 0,055 | 0,064 |
| B | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| C | 0,012 | 0,031 | 0,028 |
| GKS-LfU | 6,800 | 20,500 | 1,400 |
| E | 21,300 | 24,100 | 0,950 |

Werte in ng/m³; Phase I und II beinhalten Bypassbetrieb für GKS

Tab. 1: Ergebnisse der LfU-Messung während des Anfahrbetriebes

Die Auswertung der LfU-Messungen ergab, dass GKS im Vergleich mit den meisten anderen bayerischen Müllverbrennungsanlagen, die ebenfalls freiwillig am Anfahrprogramm teilgenommen hatten, erhöhte Dioxin- und Furanwerte aufwies. In Relation zu den Anlagen A bis C war dies zu erwarten, da diese Anlagen beim Anfahren nicht im Bypass betrieben werden, sondern direkt über die Rauchgasreinigungsanlage anfahren.

Für den Anfahrvorgang selbst existiert kein gesetzlich vorgeschriebener Emissionsgrenzwert. Hier gilt lediglich das Minimierungsgebot der TA-Luft.

Die Messergebnisse wurden GKS vom LfU im Dezember 2003 mitgeteilt. Bereits am 14.01.2004 wurde beim LfU in Augsburg die Situation detailliert besprochen. Es wurden dort von GKS vorgeschlagene Maßnahmen diskutiert, um den Anfahrvorgang mit der vorhandenen Technik zu verbessern. In Frage kamen dabei vor allem Primärmaßnahmen an der Feuerung, die Reduzierung von Falschluffquellen und eine Verkürzung der Bypassbetriebszeit (**Abb. 6**). Vom LfU wurde insbesondere das Pre-Coating mit Adsorptions - Mitteln favorisiert.

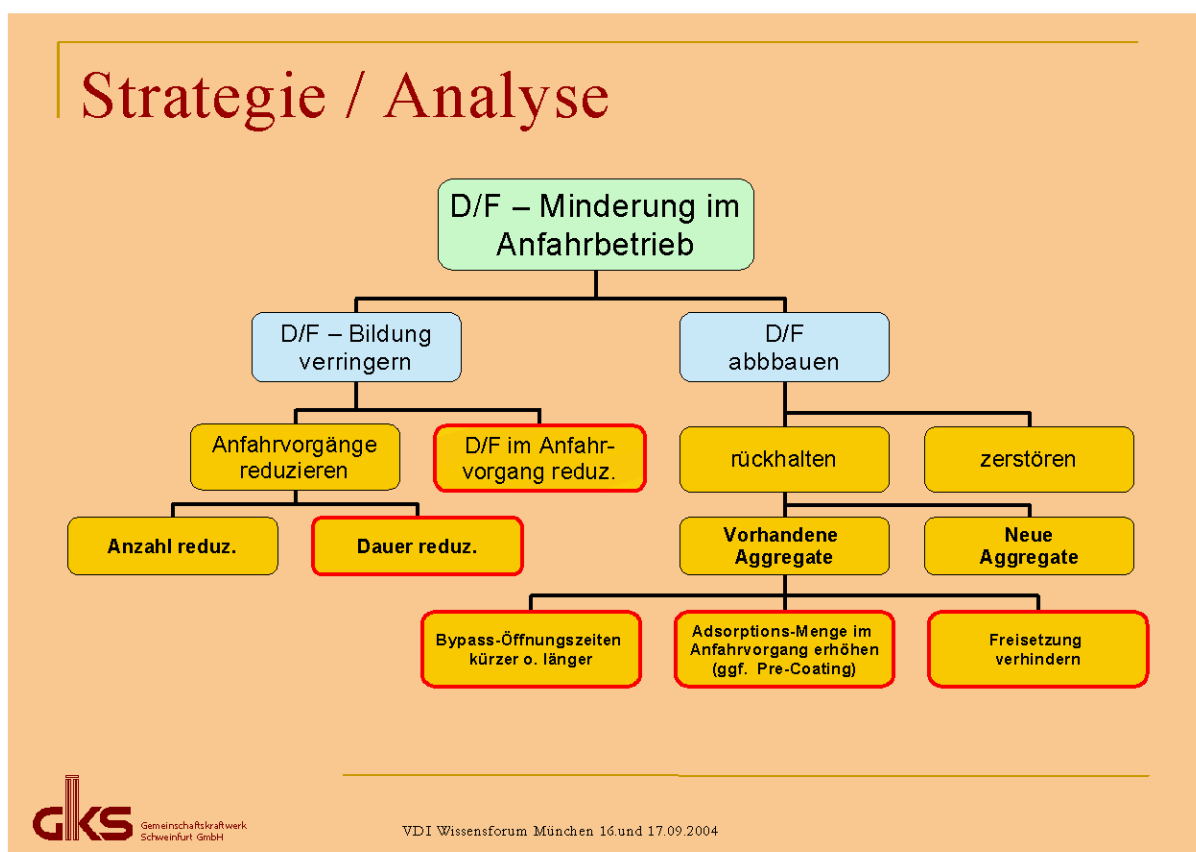


Abb. 6: Logikbaum zur Minderung von D/F im Anfahrbetrieb (zumutbar realisierbare Maßnahmen sind dick umrandet)

GKS wurde gebeten, nach Durchführung der Änderungen bei der geplanten Jahresrevision an der Linie 11 erneut Emissionsmessungen zur Überprüfung des Anfahrvorganges von einem nach BImSchG anerkannten Messinstitut vornehmen zu lassen.

3. Vorbereitungsmaßnahmen

3.1 Bisherige Anfahrvorgänge

Die Anlagen wurden gemäß den Vorgaben des Anlagenherstellers und den Maßgaben der Überwachungsbehörden in Betrieb genommen. Der daraus resultierende Anfahrvorgang (**Tab. 2**) stellt sich wie folgt dar:

Die Kesselanlage wird im Zuge der Vorbereitungsmaßnahmen für den Anfahrbetrieb mit Gegendruckdampf über einen Zeitraum von 12 bis 24 Stunden vorgewärmt. Die Rauchgasreinigungsanlage (RGR) befindet sich im Zustand „Stillstand“; d.h., der Anlagenbypass ist geöffnet und der Rauchgasweg durch die RGR ist geschlossen. Nach der Warmhaltephase erfolgt die Inbetriebnahme der Zünd- und Stützbrenneranlage. Der Anlagenbypass bleibt für den Anfahrvorgang zum Schutz der Anlagenkomponenten über einen Zeitraum von ca. 10 Stunden geöffnet bis sich kesselaustrittsseitig die erforderlichen Temperaturen eingestellt haben (180 °C). Die gesamte Aufheizdauer der Anlage bis zum Zeitpunkt der Müllaufgabe hat ab dem Zeitpunkt der Brennerzündung ca. 16 Stunden betragen. Die Dosierung des HOK-Staubes erfolgt ab dem Zeitpunkt der Inbetriebsetzung des Zerstäuberaggregates, d.h., zum Zeitpunkt der Müllaufgabe, um den HOK nicht zu konzentriert auf die Gewebefilterschläuche zu bringen.

| Datum | Uhrzeit | Ereignis |
|----------|---------|--|
| | | Öffnen Haupt-Bypass (nach Abfahren der Anlage am 19.09.2003) |
| 24.10.03 | 15:10 | Start Kesselvorheizung mit Fremddampf |
| 25.10.03 | 19:10 | Start Umwälzpumpe Wäscherstufe 1 |
| | 22:50 | Start Rezirkulationsgebläse |
| | 23:46 | Start Primärluftzufuhr vor Brennerstart |
| 26.10.03 | 00:30 | Start Vorbelüftungsprogramm Feuerraum |
| | 00:45 | Stopp Primärluftzufuhr vor Brennerstart |
| | | Zündung Kesselbrenner 1 und 2 |
| | 07:32 | Start Gewebefilterabreinigung |
| | 11:00 | Start Umwälzpumpe Wäscherstufe 2 |
| | 11:20 | Start Saugzug |
| | 11:25 | Schließen Haupt-Bypass (Abgas über AGR) |
| | 15:35 | Start Müllaufgabe |
| | 15:43 | Start Primärluftzufuhr |
| | 16:10 | Zündung Müll |
| | 16:25 | Start Sekundärluftzufuhr |
| | 16:38 | Stopp Kesselbrenner 1 und 2 |
| | 16:43 | Start automatische Feuerungsleistungsregelung |
| | 17:10 | Start Suspensionsaufgabe Sprühtrockner |
| | 17:17 | Start Aktivkohle-Dosierung Sprühtrockner |
| | 18:10 | Start Ammoniakwasserdosierung SNCR-Anlage |

Tab. 2: Anfahrprozedere im GKS vor der Anfahr Optimierung

Bedingt durch die Messergebnisse des LfU-Programmes im Oktober 2003 empfehlen sich Änderungen an den Anfahrvorgängen und verfahrenstechnische Optimierungen. Zielsetzung ist es, in Anlehnung an das Minimierungsgebot der TA-Luft die D/F- Emission im Anfahrbetrieb zu senken.

- TA-Luft, Abs. 5.2.7: ...Emissionen ... sind unter Beachtung des Grundsatzes der Verhältnismäßigkeit so weit wie möglich zu begrenzen.

3.2. Optimierungsansätze

Die Möglichkeiten aus **Abb. 6** ergeben sich aus folgenden Überlegungen:

Um D/F zu mindern, kann entweder deren Bildung unterdrückt oder der Abbau der schon gebildeten versucht werden. Die Zerstörung der D/F kann im Allgemeinen nur thermisch erreicht werden. Eine Aufheizung der Rauchgase (RG) auf mehrere 100 °C entspricht nicht der Verhältnismäßigkeit zur D/F – Minderung. Gleiches gilt für die Einrichtung im Allgemeinen sehr teurer neuer RGR – Aggregate. Somit sollte die Minderung weitgehend mit vorhandenem Equipment im normalen Temperaturniveau erreicht werden.

Vor jedem Anfahren steht ein Abfahren der Anlage. Sowohl die Anzahl der planmäßigen Revisionen als auch ungeplante Stillstände begrenzt der Betreiber aus rein wirtschaftlichem Eigeninteresse auf ein Minimum.

Letzten Endes haben bei der Prüfung der Vielzahl an Varianten nur wenige Bestand und lassen sich straff zusammenfassen. Um D/F - Emissionen, während des Anfahrens zu minimieren, kommen grundsätzlich folgende Ansätze zum Tragen:

1. Primärseitige Optimierungen an Feuerung und Kessel
2. Reduzierung der Anfahrdauer
3. Reduzierung der Bypassbetriebszeit
4. Rückhaltung beim Anfahren
5. Begrenzung der Freisetzung gebundener D/F im Bereich der Rauchgasreinigung (Memory-Effekt).

3.2.1 Primärseitige Optimierung

In der Literatur [1] wird als grober Indikator für hohes Bildungspotenzial für D/F beim Verbrennungsprozess entstehendes Kohlenmonoxid (CO) angesehen. Die an MVA´s installierten Zünd- und Stützbrenneranlagen sind üblicherweise auf den Volllastbetrieb der Brenner ausgerichtet. Da jedoch beim Aufheizen der Anlagen der Teil- und über längere Zeit sogar der Kleinstlastbetrieb überwiegt, ergeben sich hier erste Ansätze.

Die Brenneranlagen wurden in Zusammenarbeit mit der Fa. Saacke über den gesamten Lastbereich hinsichtlich CO optimiert. Die Anpassungen an den mechanischen Verbundreglern und an der brennerinternen Luftführung zeigten exzellente Ergebnisse, sodass auf weitere Umbaumaßnahmen, z. B. Einsatz einer elektronischen Verbundregelung, verzichtet werden konnte. Das brennerinterne Lambda liegt im Kleinstlastbereich (10 – 30 % Last) bei $\lambda = 1,3$ bis 1,0, im Teillastbereich (30 – 80 % Last) zwischen $\lambda = 0,9$ bis 0,8 und im Volllastbetrieb bei $\lambda = 1,1$.

In Zusammenhang hiermit stellen mögliche Falschluffquellen einen weiteren Ansatzpunkt dar, um kaltes CO zu vermeiden.

Einen wesentlichen Einfluss auf die CO-Bildung ergaben die Untersuchungen an den Müllabsperrklappen an den Aufgabeschächten. Hier konnte durch konstruktive Maßnahmen während der Revisionen der Falschluffanteil um ca. 8.000 m³_N/h reduziert werden. Die Überprüfung des Verbrennungsluftsystems zeigte keine Falschluffquellen bzw. Auffälligkeiten.

Da die Anlagen mit einem Rauchgasrezirkulationssystem zur Homogenisierung des Temperaturprofils ausgestattet sind, wurde auch dieser Einfluss hinsichtlich CO-Entstehung betrachtet. Im Kleinst- und Teillastbereich der Brenneranlagen ist ein deutlicher Einfluss des Rezirkulationsgases auf die CO-Produktion festzustellen. Für die künftigen Anfahrvorgänge wurde die Menge der Rauchgasrezirkulation von ca. 7.000 m³_N/h auf 1.000 m³_N/h reduziert.

3.2.2 Reduzierung der Aufheizdauer

Die Überprüfung der Aufheizdauer der Anlage vom Zeitpunkt des Brennerstarts bis hin zu Müllaufgabe zeigte, dass der Temperaturgradienten von 40 K/h auf 60-70 K/h erhöht werden kann. Die Ursache hierfür liegt in dem zwischenzeitlich großflächig eingesetzten Feuerfestsystem (Hinterlüftetes System).

3.2.3 Reduzierung der Bypassbetriebszeiten

Die Bypassbetriebszeiten - bedingt durch die Anfahrvorgänge - sind aufgrund von verfahrenstechnischen Randbedingungen und damit Vorgaben des Anlagenherstellers zustande gekommen.

Das wesentliche Kriterium für die Aktivierung des Rauchgasweges ist die Rauchgastemperatur nach Kessel. Gemäß den Herstellervorgaben mussten hier 180 °C über einen Zeitraum von 2 h überschritten sein, um die leittechnische Schrittkette der Rauchgasreinigung starten zu können.

Um mit der Rauchgasreinigung früher in Betrieb zu gehen und damit die Bypassbetriebszeiten zu reduzieren wurden alle relevanten Komponenten hinsichtlich der verfahrenstechnischen Randbedingungen überprüft.

Das Gewebefilter (GF) stellt mit der vorgeschalteten Komponente Sprühtrockner (ST) das kritische Aggregat dar. Die Ursache liegt in der Zusammensetzung des Rauchgasreinigungsproduktes, das in diesen beiden Komponenten umgeschlagen wird. Durch den Einsatz von Kalksteinmehl als Betriebsmittel enthält das Produkt ca. 40 Gew. % CaCl₂. Bei Normalbetrieb liegt CaCl₂ nicht als Anhydrit vor, sondern abhängig von der herrschenden Rauchgastemperatur und – Feuchte als CaCl₂ * 2H₂O. Wird der Feuchteanteil im Rauchgas erhöht bzw. die Temperatur abgesenkt, steigt die Neigung des CaCl₂ zur Wasseraufnahme. Werden sechs Wassermoleküle aufgenommen so liegt das CaCl₂ * 6 H₂O bei 30 °C als Schmelze (also flüssig) vor. Dies führt zum Verkleben der Filterschläuche am Gewebefilter bzw. zu Problemen am Produktaustrag am Sprühtrockner. Erst ab Temperaturen von 200 °C liegt CaCl₂ wieder als Anhydrit vor.

Für diese beiden Komponenten müssen also Taupunktunterschreitungen und Feuchteeintrag unbedingt vermieden werden (**Abb. 7**):

Die an der Kesselanlage durch die Beaufschlagung mit Gegendruckdampf erzielte Temperatur am Kesselende beträgt 120 bis 123 °C. Auswertungen von

Betriebsaufzeichnungen zeigen, dass durch den Prozess der Vorbelüftung der Kesselanlage diese Temperatur nicht wesentlich beeinflusst wird. Voraussetzung ist jedoch, dass die Kesselanlage durch Warmhaltung einen stationären Zustand erreicht hat. Die Feuchte der Rauchgase bei Brennerbetrieb liegt deutlich unter 5 Vol % (2-3 Vol-%).

Es ist somit ein ausreichender Sicherheitsabstand von der Grenzkurve gegeben. Weiterhin wird die Rauchgasreinigung erst nach Brennerstart (stabiler Betrieb beider Brenner auf Mindestlast) zugeschaltet

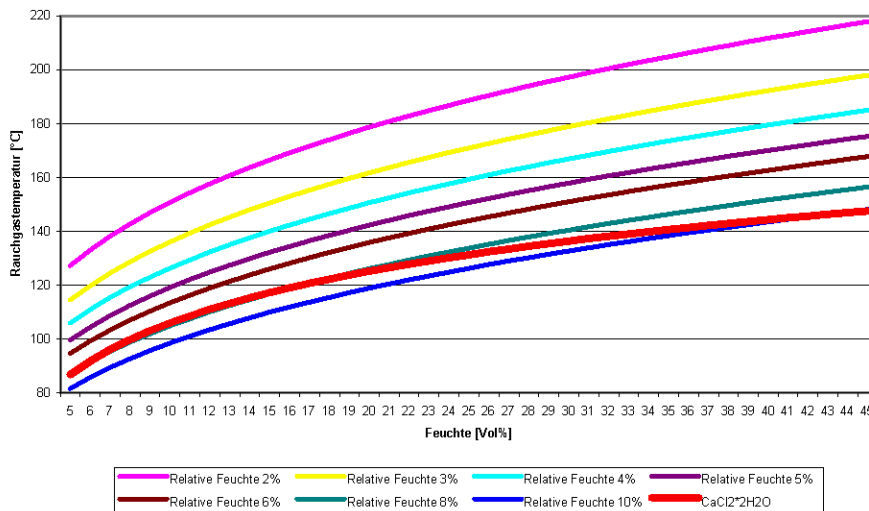


Abb. 7: Phasenübergänge von CaCl_2

Zur Steigerung der Betriebssicherheit ist jedoch ein Pre-Coating der Gewebefilterschläuche mit einem feuchtigkeitsbindenden Material durchaus sinnvoll.

Die Bypassbetriebszeit kann in Verbindung mit einer ausreichenden Durchwärmung der Anlage (Warmhaltung), Reduzierung der Falschluff (ungewollte Temperatursenke) und mit Pre-Coating des Gewebefilters (Bindung der Feuchtigkeit vor Auftreffen auf den Filterschlauch) von ursprünglich 10 Stunden auf < 15 Minuten reduziert werden.

3.2.4 Rückhaltung D/F im Anfahren

Im Normalbetrieb stellt die HOK-Staub-Dosierung vor dem Sprühtrockner mit anschließender Flugstromphase und ausreichender Verweilzeit im Gewebefilter die D/F-Senke dar. Die betriebliche HOK-Dosierung erfolgt ab dem Zeitpunkt der Müllaufgabe, da erst zu diesem Zeitpunkt eine ausreichende Menge an Inertstoffen (Flugasche und Rauchgasreinigungsprodukt) zur Verfügung steht. Wird nur reiner HOK-Staub dosiert, so würde die Gefahr der Entstehung von Hotspots im Bereich der Gewebefilterschläuche bestehen. Eine Dosierung von HOK-Staub aus vorhandenen Aggregaten scheidet aufgrund der niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten im Sprühtrockner und der geringen Förderkapazität der vorhandenen Dosiereinheiten für den Anfahrvorgang aus.

Die Kombination von Pre-Coating-Mittel (Feuchtebinder) und HOK liegt nahe. Nach Gesprächen mit Fa. Märker fiel die Produktauswahl auf eine Mischung aus Trassmehl (80%) und mahlaktiviertem HOK - Staub (20%). Auf eine Beimischung von Kalkhydrat bzw. Calciumcarbonat wurde bewusst verzichtet, um eine zusätzliche Bildung von Calciumchlorid beim Anfahrvorgang zu verhindern.

Das Gewebefilter besteht aus 4 Kammern (jeweils 311 m² Filterfläche) und ist mit einer über den Differenzdruck gesteuerten Online-Abreinigung ausgestattet. Das Schutzkonzept der Anlage sieht vor, dass die Inbetriebnahme der Rauchgasreinigung nur mit freiem Rauchgasweg durch alle vier Filterkammern erfolgen kann. Während des Normalbetriebes ist ein Betrieb mit nur drei Filterkammern möglich.

Bedingt durch die Optimierungsmaßnahmen auf der Kesselseite (Falschluff) reduziert sich die Rauchgasmenge im Anfahrvorgang je nach Brennerlast auf ca. 25 % der Nennlast. Eine gleichmäßige Verteilung des Pre-Coating-Mittels auf alle Gewebefilterschläuche bei einem 4-Kammerbetrieb ist fraglich. Auf eine zentrale Dosierung des Mittels in den Rauchgaskanal vor Gewebefilter wurde verzichtet. Eine direkte Dosierung des Additivs in jede Kammer (Stutzen im Bunkerspitzenbereich) wurde vorgezogen. Die Steuerung des Gewebefilters musste derart modifiziert werden, dass die Inbetriebnahme der Rauchgasreinigung mit nur einer Gewebefilterkammer erfolgen kann.

Jede Kammer wird ab dem Zeitpunkt der Rauchgasbeaufschlagung für ca. eine Stunde mit Pre-Coating beaufschlagt. Die in diesem Zeitraum dosierte Menge an Pre-Coating-Material beträgt ca. 200 kg. Vergleicht man diesen Wert mit den sonst üblichen Richtwerten von Pre-Coating-Mengen von rund 200 g/m² Filterfläche (entspricht 62 kg/Kammer), so sind hier ausreichende Sicherheiten vorhanden.

Die Zuschaltung der weiteren Gewebefilterkammern erfolgt abhängig von der Last- bzw. vom Differenzdruck über die jeweilige Filterkammer. Um den Pre-Coating-Vorgang durchgehend zu realisieren, wurde nach der Dosierung der zweiten Kammer die dritte Filterkammer rauchgasseitig zugeschaltet und die erste Kammer abgeschaltet. Analog wurde bei der vierten Kammer verfahren, sodass erst bei zunehmender Last gegen Ende des Aufheizprozesses alle vier Gewebefilterkammern mit Rauchgas beaufschlagt wurden.

Zusätzlich zu der Steuerungsänderung auf dem Rauchgasweg wurde die Abreinigung der Gewebefilterschläuche für die Pre-Coating-Phase deaktiviert. Die Abreinigung wird erst zum Zeitpunkt der Suspensionsaufgabe am Sprühtrockner und der normalen HOK-Dosierung gestartet, d.h. das Pre-Coating-Material hat eine Verweilzeit von ca. 10 Stunden auf den Filterschläuchen.

Bei der kammerweisen Dosierung des Pre-Coating-Mittels direkt in die Bunkerspitze zeigten die pneumatischen Förderungen unterhalb des Gewebefilters keine Fördertätigkeiten. Somit ist das gesamte Material an den Schläuchen als Filterkuchen verblieben.

Die erforderliche Dosierstation (20 m³ Silo zzgl. Ringdosierwaage und Förderluftgebläse) für das Pre-Coating-Mittel konnte kurzfristig über Fa. Märker zur

Verfügung gestellt werden. Für den künftigen Einsatz des Pre-Coating-Mittels wird eine Big-Bag-Dosierstation mit Zellenradschleuse und Injektor installiert. Auf die Installation einer Siloanlage wird aufgrund des geringen Jahresbedarfs verzichtet.

3.2.5 Begrenzung der Freisetzung gebundener D/F im Bereich der RGR (Memory-Effekt)

Der Memory-Effekt (Freisetzung von vorher eingelagerten D/F aus im Wesentlichen Kunststoffmaterialien) war aus der Literatur bekannt und hat auch im GKS Auswirkungen gezeigt.

Die Rauchgaswäscher in den drei Verfahrenslinien sind aus GFK gefertigt. Konstruktiv bedingt ist nur der Vorlagebehälter der 2. Waschstufe als externer Behälter in stahlgummierter Bauform ausgeführt. Die Einbauten (Hexagonalwaben und Drallkörper) der Wäscher sind ebenfalls aus Kunststoff. Die im Austrittsbereich der Wäscher eingesetzten Tropfenabscheider sind aus Polypropylen (PP) hergestellt.

Im Zuge der im Frühjahr 2004 durchgeführten Revisionen an den Linien 11 und 12 (Feb. 04 und Apr. 04) wurden zusätzlich zu den auf der Gasphase durchgeführten PCDD/F-Messungen umfangreiche Materialproben analysiert. Sowohl die Analysen der Feststoffe als auch die der Gasanalytik zeigen die Auswirkungen des Memory-Effektes.

An Linie 12 wurde im Rahmen der Revision sowohl die Gummierung des Vorlagebehälters der 2. Waschstufe als auch die PP-Tropfenabscheider ausgetauscht. Beide Komponenten waren 10 Jahre im Einsatz.

4. Messprogramm

4.1 Zwischenreinigung Linie 13 ohne Optimierung (Januar 2004)

Unabhängig von der geplanten Anfahrmessung nach Revision der Linie 11 wurde bereits an L13 am 16.01.04 eine Messung vor der Zwischenreinigung durchgeführt und am 23./24.01.2004 der Anfahrvorgang nach der Zwischenreinigung erneut an der Linie 13 gemessen. Im Rahmen der Zwischenreinigung wurden Feuerung und Kessel gründlich gereinigt, ebenso der Wäscher. Die Filterhilfsschicht des Gewebefilters wurde nur grob abgereinigt.

Gegenüber der LfU-Messung wurden weitere Messstellen (vor und nach Gewebefilter) eingerichtet, um auch Einzelheiten über die Abscheidewirkung des Gewebefilters zu erfahren. Des Weiteren wurden auch Materialproben entnommen und untersucht.

Gegenüber dem Messprogramm vom LfU erfolgten keine Änderungen.

Zusätzlich wurde der Regelbetrieb, der sich dem Anfahrvorgang unmittelbar anschloss, ebenfalls gemessen.

Der TÜV Industrie Service GmbH der TÜV Gruppe Süddeutschland wurde als zugelassene amtliche Messstelle mit den Messungen beauftragt.

Die Auswertung der Messungen hat ergeben, dass im Regelbetrieb der Grenzwert der 17. BImSchV von $0,1 \text{ ng/m}^3$ eingehalten wird, der Dioxinwert an der Messstelle „nach Gewebefilter“ aber jeweils niedriger war als der des Reingases (**Tab. 3**). Im Einzelnen ist dieser Wert bei der Messung vor der Zwischenreinigung von $0,008$ auf $0,009 \text{ ng/m}^3$ im Reingas und beim Anfahren von $0,028$ auf $0,048 \text{ ng/m}^3$ angestiegen, was sich offensichtlich auf einen Memory-Effekt des Wäschersystems zurückführen lässt. Eine Bildung von D/F ist im Temperaturbereich des Wäschersystems (ca. $65 \text{ }^\circ\text{C}$) nicht möglich.

Messungen an L 13 vor Zwischenreinigung (Regelbetrieb)

| Datum | Messung | Rohgas 1 | n. MZ 2 | vor GF 3 | nach GF 4 | Reingas 5 |
|------------|---------|-------------|------------|-------------|--------------|--------------|
| 16.01.2004 | RB | 2,48 | - | - | 0,008 | 0,009 |

Volumenstrom: $36.700 \text{ m}^3/\text{h}$

Wäschersuspension: WS1 0,84 l; 31,1 g, 0,16 ng/l WS2 0,90 l; 72,2 g; 0,13 ng/l

Anfahrmessungen L 13 nach Zwischenreinigung (Kurzstillstand)

| Datum | Messung | Rohgas 1 | n. MZ 2 | vor GF 3 | nach GF 4 | Reingas 5 |
|------------|---------|-------------|------------|-------------|--------------|--------------|
| 23.01.2004 | 1 | 14,5 | - | - | - | 13,7 |
| 23.01.2004 | 2 | 134 | - | - | - | 80,4 |
| 24.01.2004 | 3 | 55,4 | - | 12 | 0,118 | 7,42 |
| 24.01.2004 | RB | 5,67 | - | 2,53 | 0,028 | 0,048 |

Volumenstrom: $36.900 \text{ m}^3/\text{h}$ und $17.500 \text{ m}^3/\text{h}$

Wäschersuspension: WS1 6:30 0,28 ng/l; WS2 6:30 0,16 ng/l

Wäschersuspension: WS1 10:30 0,32 ng/l; WS2 10:30 0,13 ng/l

Tab. 3: D/F Messergebnisse an der Linie 13 im Januar 2004

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Frage der Chlor-Bildung im Brennerbetrieb (Bestandteil der D/F). Freundlicherweise hatte das LfU auf Wunsch des GKS die HCl – Konzentration im Brennerbetrieb im Zuge des Messprogramms im Oktober 2003 gemessen. Es zeigten sich **HCl-Spitzen von ca. 50 mg/m^3 [3]**, die vermutlich - trotz intensiver Kesselreinigung - auf Restbeläge im Kessel zurückzuführen sind.

4.2 Jahresrevision Linie 11 nach 1. Optimierungsphase (März 2004)

Die Linie 11 wurde am 30.01.2004 zur geplanten Jahresrevision abgefahren und nach Abschluss der Revisionsarbeiten nach 33 Stillstandstagen am 03.03.2004 wieder angefahren. Die Linie wurde vollständig und gründlich gereinigt (auch der Gewebefilter).

Gegenüber den Messungen an der L 13 wurden bei L 11 weitere Messstellen mit einbezogen. Insgesamt wurden 15 Einzelmessungen an 5 verschiedenen Messorten durchgeführt. Neben Roh- und Reingas wurde zusätzlich nach Multi-zyklon sowie vor und nach Gewebefilter gemessen.

Des Weiteren wurde die Aufheizzeit deutlich gegenüber früher verkürzt (statt mit 40 K/h wurde mit 70 K/h aufgeheizt), sodass nur noch 2 (statt 3) Anfahrphasen vorlagen und Müll bereits für 2 Stunden am Ende der Phase 2 aufgegeben wurde.

Die Zündbrenner wurden in Zusammenarbeit mit der Fa. Saacke über den gesamten Lastbereich optimiert. Falschluffquellen wurden gemindert. Die Rezirkulationsluft wurde von 7.000 m³/h auf 1.000 m³/h reduziert. Das Gewebefilter war mit einem Pre-Coating-Verfahren versehen worden, damit kammerweise feuchtigkeitsbindendes Material (80 % Trassmehl; 20 % HOK) aufgegeben werden konnte. Nur so ist es möglich, nahezu von Anbeginn an die Rauchgase über die Rauchgasreinigungsanlage zu fahren.

Diese Änderung beim Anfahren ist eine notwendige Voraussetzung, um die Temperaturproblematik bedingt durch CaCl₂ in den Griff zu bekommen (siehe Abschnitt 3). Allerdings konnte das Pre-Coating noch nicht optimal durchgeführt werden. Kammer 1 war unbeaufschlagt und wurde erst zum Zeitpunkt der Müllaufgabe in Betrieb genommen; parallel zur betriebsmäßigen HOK-Dosierung.

Die Bypassbetriebszeit wurde somit stark verkürzt und lag unter einer Stunde.

Durch Optimierung der Brenner im Teillastbetrieb und Reduzierung von Falschluffquellen wird eine CO-Reduktion in Phase I um den Faktor 3 und eine CO-Reduktion in Phase II und III um den Faktor 10 (bei gewichteter Betrachtung) erreicht. Gleichzeitig ergibt sich eine merkliche Reduzierung der D/F Werte auf der Rohgasseite (**Tab. 4**).

| | | Phase I (bis T Kesselende = 175 °C) | | | Phase II und III zusammengefasst (bis einschließl. 2 h Müllbetrieb) | | |
|-------------------------------|--------|--|---|---------------|--|---|---------------|
| | | D/F Konzentration [ng/m ³] | CO Konzentration [mg/m ³] | Zeitdauer [h] | D/F Konzentration [ng/m ³] | CO Konzentration [mg/m ³] | Zeitdauer [h] |
| GKS LfU Messung | Rohgas | 10,90 | 181 | 6,05 | 25,86 | 150 | 10,46 |
| | | | | | | | |
| GKS mod. Anfahren Linie 11 | Rohgas | 4,09 | 61 | 3,58 | 18,80 | 15 | 6,00 |

Tab. 4: CO- und D/F – Werte im GKS, Linie 11, nach 1 .Optimierung

Eine Korrelation zwischen D/F und Sauerstoff- bzw. SO₂ – Gehalte konnte nicht gefunden werden.

Anfahrmessungen L 11 nach Revision (Langzeitstillstand)

| Datum | Messung | Rohgas 1 | n. MZ 2 | vor GF 3 | nach GF 4 | Reingas 5 |
|------------|---------|-------------|------------|-------------|--------------|--------------|
| 03.03.2004 | 1 | 4,09 | 5,33 | - | - | 0,119 |
| 03.03.2004 | 2 | 18,80 | 24,8 | 28,7 | 0,144 | 0,404 |
| 03.03.2004 | RB | 2,71 | 4,09 | 2,19 | 0,067 | 0,194 |
| 01.04.2004 | RB | 1,12 | - | - | - | 0,032 |

Volumenstrom: 33.500 m³/h und 13.000 m³/h

Wäschersuspension: WW1 0,90 l; 2,62 g, 5,60 ng/l WW2 0,90 l; 2,77 g; 4,82 ng/l

alle Angaben in ng/m³

Tab. 5: D/F – Messergebnisse der Linie 11 des GKS im März 2004

Bei der Auswertung wurde festgestellt, dass im Regelbetrieb am 03.03.04, der sich unmittelbar an den Anfahrvorgang anschloss, der Grenzwert von 0,1 ng/m³ überschritten wurde, während der nach Gewebefilter ermittelte Messwert deutlich unterhalb des Grenzwertes lag.

Der Anstieg des Wertes wurde wiederum auf den Memory-Effekt (in Verbindung mit einer noch nicht optimalen D/F-Abscheidung im GF) zurückgeführt. Um Einzelheiten diesbezüglich zu klären, waren auch Wäscherwasser- und Materialuntersuchungen durchgeführt worden (siehe Abschnitt 5).

4.3 Jahresrevision Linie 12 nach der 2. Optimierungsphase (Mai 2004)

Nachdem bei den Messungen an der Linie 11 kein zufriedenstellendes Endergebnis vorlag, wurde betriebsintern beschlossen, auch an der Linie 12 nach der Jahresrevision nochmals das gesamte Messprogramm zu wiederholen und dabei dem Memory – Effekt ein besonderes Augenmerk zu widmen.

Die Linie 12 wurde am 26.03.2004 zur Revision abgefahren und am 06.05.2004 nach 40 Stillstandstagen wieder in Betrieb genommen.

Im Rahmen der Revisionsarbeiten wurden auch die Gummierung im Wäscher- vorlagebehälter sowie der Feintropfenabscheider gewechselt. Es wurde sowohl der zwischenzeitlich geänderte Anfahrbetrieb als auch der Regelbetrieb vom TÜV gemessen. Insgesamt fanden 15 Einzelmessungen statt.

Die Messungen im Regelbetrieb sollten gleichzeitig auch für die vorgeschriebenen BImSchG-Messungen herangezogen werden können. Der Messumfang wurde nochmals erweitert. Zusätzlich wurden die Parameter PCB (nach WHO) und Schwermetalle gemäß 17. BImSchV mit aufgenommen.

Die weitere Optimierung der Anfahr- und Bypasszeit führte zu einer nochmaligen Verkürzung.

Bei der Auswertung der Dioxinmessungen zeigte sich, dass nun bei allen Messungen nach Gewebefilter und im Reingas sämtliche Messwerte unterhalb des gesetzlichen Grenzwertes von 0,1 ng/m³ lagen (**Tab. 6**).

Anfahrmessungen L 12 nach Revision (Langzeitstillstand)

| Datum | Messung | Rohgas 1 | n. MZ 2 | vor GF 3 | nach GF 4 | Reingas 5 |
|------------|---------|-------------|------------|-------------|--------------|--------------|
| 06.05.2004 | 1 | 4,59 | - | - | 0,050* | 0,023 |
| 06.05.2004 | 2 | 18,20 | - | - | 0,104 | 0,037 |
| 06.05.2004 | RB 1 | 7,93 | - | 3,31 | 0,044 | 0,026 |
| 07.05.2004 | RB 2 | 3,64 | - | - | n.b. | 0,010 |
| 13.05.2004 | RB 3 | 3,77 | - | - | 0,0154 | 0,0061 |

Volumenstrom: 35.900 m³/h und 12.600 m³/h

* gewichteter Wert

alle Angaben in ng/m³

Tab. 6: D/F – Messergebnisse der Linie 12 des GKS im Mai 2004

Erfreulich ist, dass dies sowohl bei den Regelbetriebsmessungen nach Gewebefilter als auch im Reingas der Fall war. Gegenüber früher war zusätzlich erkennbar, dass alle Reingasmessungen niedrigere Werte aufwiesen, die deutlich unterhalb der Messungen nach Gewebefilter lagen. Zurückgeführt werden kann dies auf die zusätzlich ausgetauschten Einbauten bzw. der Erneuerung der Gummierung im Wäschervorlagebehälter.

Dadurch konnte der Memory-Effekt umgekehrt werden („**Alzheimer-Effekt**“), d.h., auch im Wäschersystem findet nun eine Dioxinminderung statt.

Zukünftig wird wegen des zwischenzeitlich geänderten Anfahrprogramms – insbesondere Pre-Coating - nicht mehr mit einem großen Eintrag von Dioxinen/Furanen ins Wäschersystem zu rechnen sein, sodass kurz- und mittelfristig nicht mit dem Auftreten eines erheblichen Memory-Effektes gerechnet werden kann.

5. Auswertung

5.1 Primärseitige Optimierung an Feuerung und Kessel

Der Einfluss des CO-Gehaltes auf die D/F-Gehalte ist eher von indirekter Art. Nichtsdestotrotz scheint eine Optimierung der Brenner - hinsichtlich einer kontrollierten CO - Bildung eine Reduzierung der D/F im Anfahrvorgang mit sich zu bringen (**Abb. 8**).

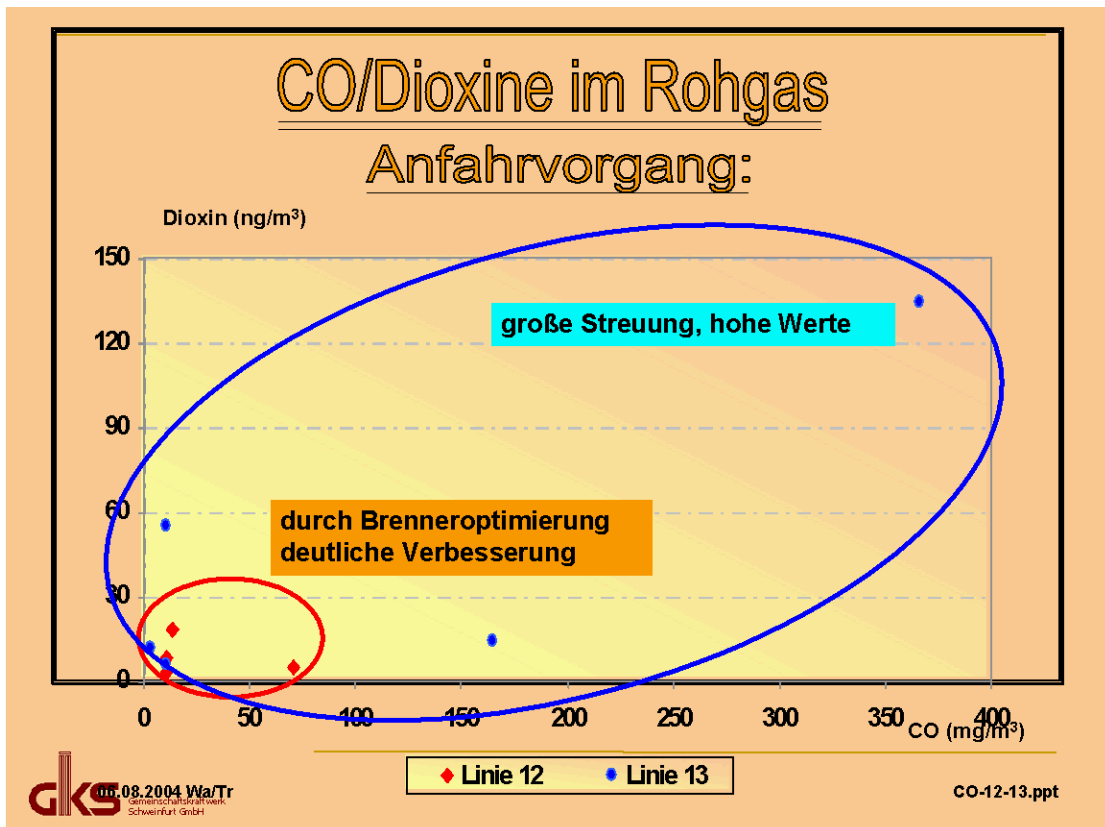


Abb. 8: CO als grober Indikator für erhöhte D/F-Werte im Anfahr(-Brenner)-betrieb

Bemerkenswert sind ferner die hohen nicht aus dem Brennstoff (Heizöl EL) stammenden Chlorgehalte im Abgas (hier: HCl teilweise > 50 mg/m). Eine Korrelation von D/F mit HCl, SO₂ und O₂ (**Abb. 9**) konnte demgegenüber - auch bei den LfU-Messungen - nicht festgestellt werden.

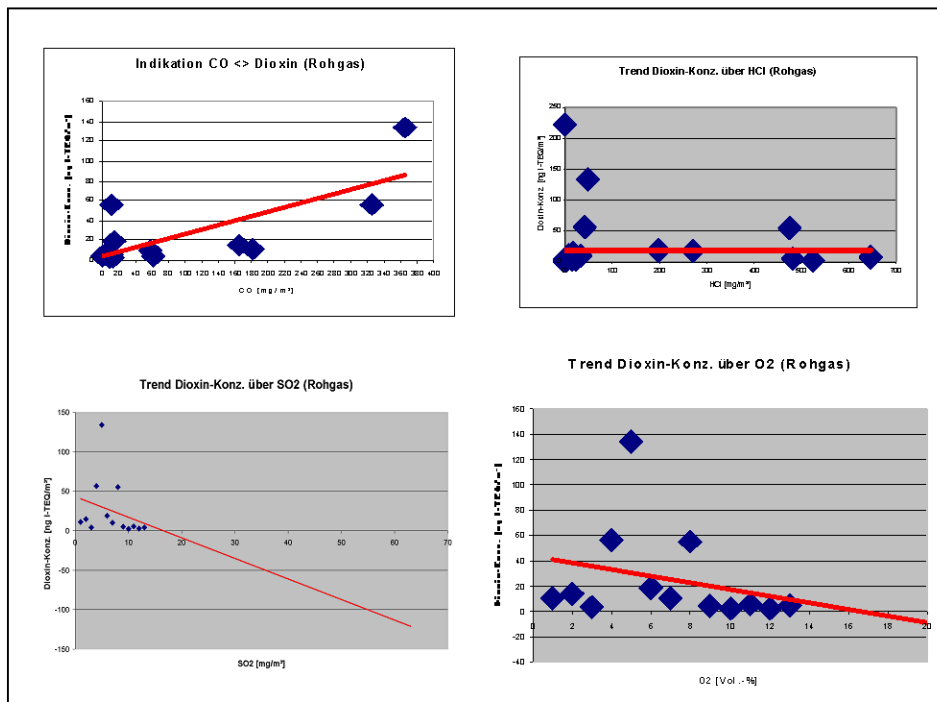


Abb. 9: Korrelationstrends von CO, HCl, SO₂ und O₂ gegenüber D/F anhand der LfU-Messungen

5.2 Reduzierung der Anfahr- und Bypasszeiten

Es konnten sowohl die Anfahrzeiten (auf Grund günstigerer Feuerfest – Zustellungen) als auch die Bypasszeiten (durch Pre-Coating gegen CaCl₂ – Schäden) reduziert werden (Abb. 10).

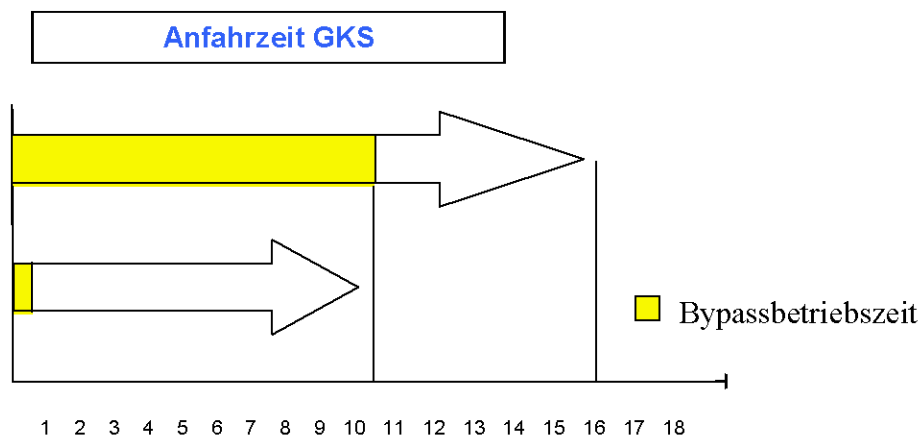


Abb. 10: Reduktion der Anfahr- und Bypasszeit im GKS nach Optimierung

5.3 Rückhaltung von D/F beim Anfahren

Die wesentliche Senke für D/F ist die Filterhilfsschicht des Gewebefilters. Al-
lem Anschein nach ist diese Schicht nach einem Kurzstillstand (bzw. Zwi-
schenreinigung) der Anlage insbesondere ohne explizite Gewebefilterreini-
gung noch soweit erhalten, dass die D/F–Abscheidung effektiver ist als bei ei-
nem gut gereinigten Gewebefilter (**Abb. 11**) Gleiche Erfahrungen haben auch
andere Betreiber gemacht [2].

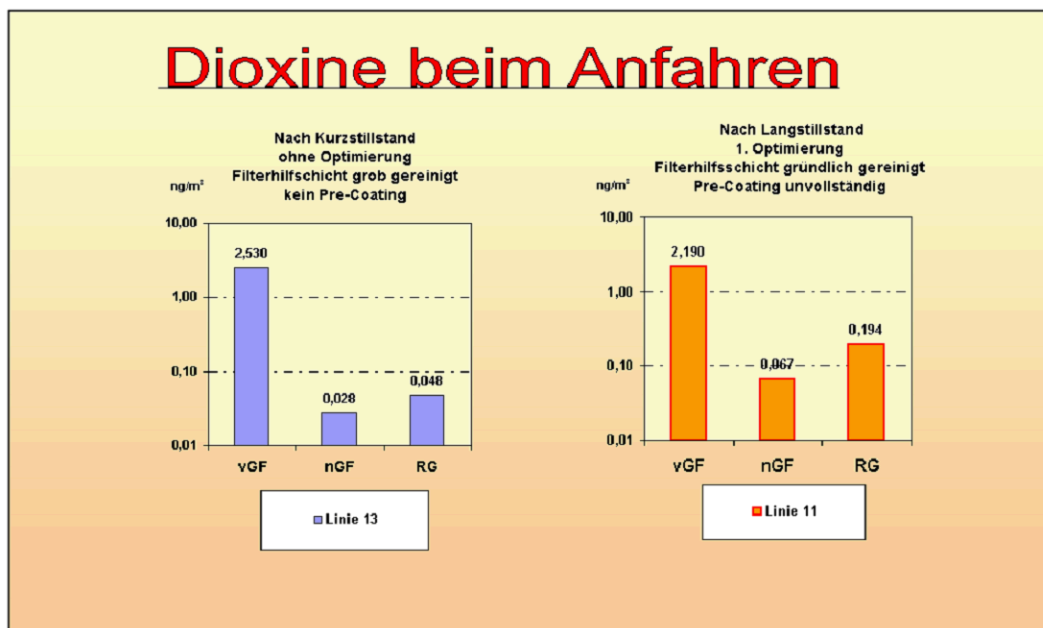


Abb. 11: D/F – Abscheidung bei unterschiedlicher Grundbelegung des GF in den ersten Stunden des Regelbetriebes

Linie 13 weist vermutlich wegen der ausgeprägteren Filterhilfsschicht eine ef-
fektivere Abscheidung auf. Eine genaue Aussage kann hierzu noch nicht ge-
macht werden. Hier wären weitere Untersuchungen angezeigt (z. B. Messung
nach Gewebefilterreinigung und Anfahren ohne Pre-Coating).

5.4 Begrenzung der Freisetzung gebundener D/F im Bereich der RGR (Memory – Effekt)

Erkenntnisse über den Memory-Effekt lassen sich aus der Homologenverteilung der einzelnen aus den Messungen bestimmten Isomeregruppen gewinnen.

Im Einzelnen werden die aufgetragenen Homologenverteilungen der jeweiligen Proben miteinander verglichen, um Erkenntnisse über den Eintrag von Dioxinen und Furanen zu bekommen. Berücksichtigt wurden bei dieser Betrachtung nur die Homologen des Dioxins und zwar Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und Octa-Homologen (**Abb. 12**). Von den insgesamt 75 Isomeren bei den chlorierten Dioxinen und 135 Isomeren bei den chlorierten Furanen gehen somit nur Teilmengen in die Betrachtung ein.

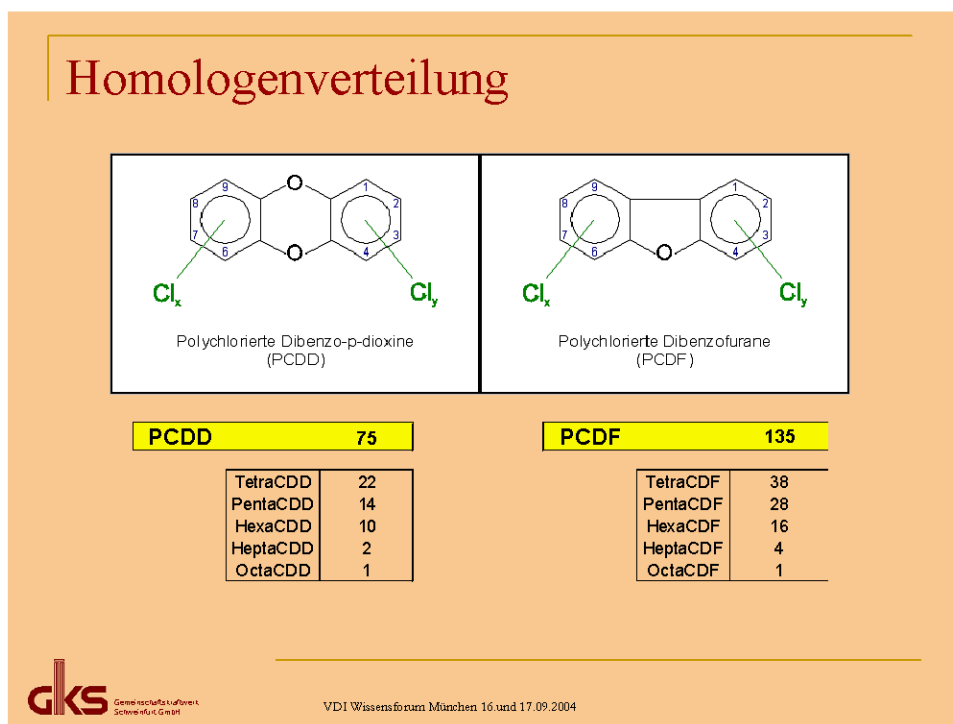


Abb. 12: D/F-Homologen

Das jeweilige Verhältnis D/F zeigt bei den Messungen starke Unterschiede auf. Schwankungen von 0,2 bis 2,4 treten auf. Im Rauchgas nach Gewebefilter und im Reingas überwiegen bei allen Messungen die Dioxine, bei den Rohgaswerten dagegen die Furane.

Es zeigt sich, dass im Regelbetrieb, der unmittelbar dem Anfahrvorgang nach der Zwischenreinigung (Linie 13) folgt, im Reingas alle Homologen stärker vertreten sind als bei der Messung nach Gewebefilter. Es kommt somit zu einer Erhöhung aus dem Wäschersystem (**Abb. 13**). Diese muss auf die nach dem Gewebefilter vorhandenen Materialien wie Wäschereinbauten (z.B. Gummierung, Tröpfchenabscheider) oder dem Wäscherwasser zurückgeführt werden (**Tab. 7** und **Abb. 14**). In den anderen Linien erfolgt stärker eine selektive Homologenveränderung durch die D/F-Wäscheeinlagerungen (**Abb. 13**).

Nach Austausch der Wäschereinbauten und der Gummierung im Vorlagebehälter hat sich die Emissionssituation im Regelbetrieb deutlich verändert. Es kann nachgewiesen werden, dass nun auch im Wäscher noch eine Abscheidung stattfindet: „Alzheimer-Effekt“ (**Abb. 15**). Der Emissionsgrenzwert der 17. BlmschV wird sowohl im Rauchgas nach Gewebefilter als auch im Reingas unterschritten.

Tab. 7: D/F aus Wäschereinbauten (AVB = außenliegender Vorlagebehälter)

| | Waschstufe 1 | | AVB | Waschstufe 2 | |
|---------------------------|--------------|------------------|--------|---------------------|------------------|
| | PP-Hemd | GFK- Ebene 9m | Gummi | PP-Prall- Körper | PP-FT- Absch. |
| | 0374/5 | 0130/4 | 0130/6 | 0130/5 | 0374/8 |
| µg/kg | 0,49 | 11,7 | 20,4 | 9,85 | 1,97 |
| Homologen | | | | | |
| 4 | 4,87 | 159,0 | 108,0 | 141,0 | 3,17 |
| 5 | 7,20 | 261,0 | 248,0 | 225,0 | 8,09 |
| 6 | 7,45 | 189,0 | 291,0 | 185,0 | 25,20 |
| 7 | 3,39 | 64,1 | 144,0 | 70,6 | 81,90 |
| 8 | 1,66 | 9,3 | 31,4 | 18,8 | 78,00 |
| Su PCDD | 24,6 | 682 | 822,0 | 640,0 | 196,0 |
| Su PCDF | 16,5 | 417 | 445,0 | 344,0 | 64,6 |
| PCDD/PCDF | 1,49 | 1,64 | 1,85 | 1,86 | 3,03 |
| Einlagerung µg/Bauteil | 562 | 15 | 11.350 | 91 | 4.820 |

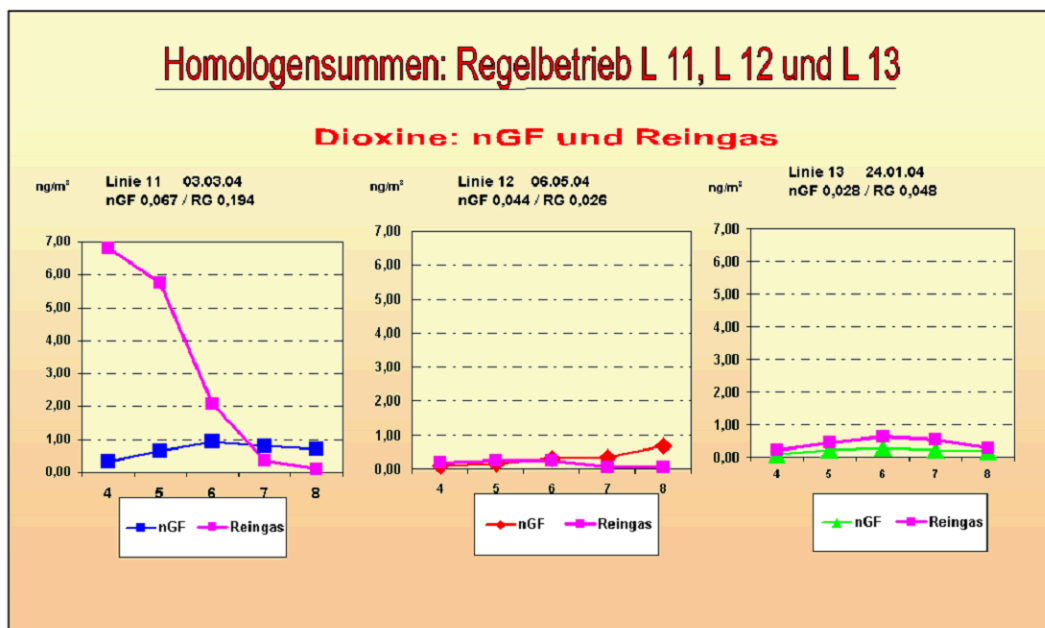


Abb. 13: D/F-Homologenverteilungen vor (nach GF) und nach Wäscher (Reingas)

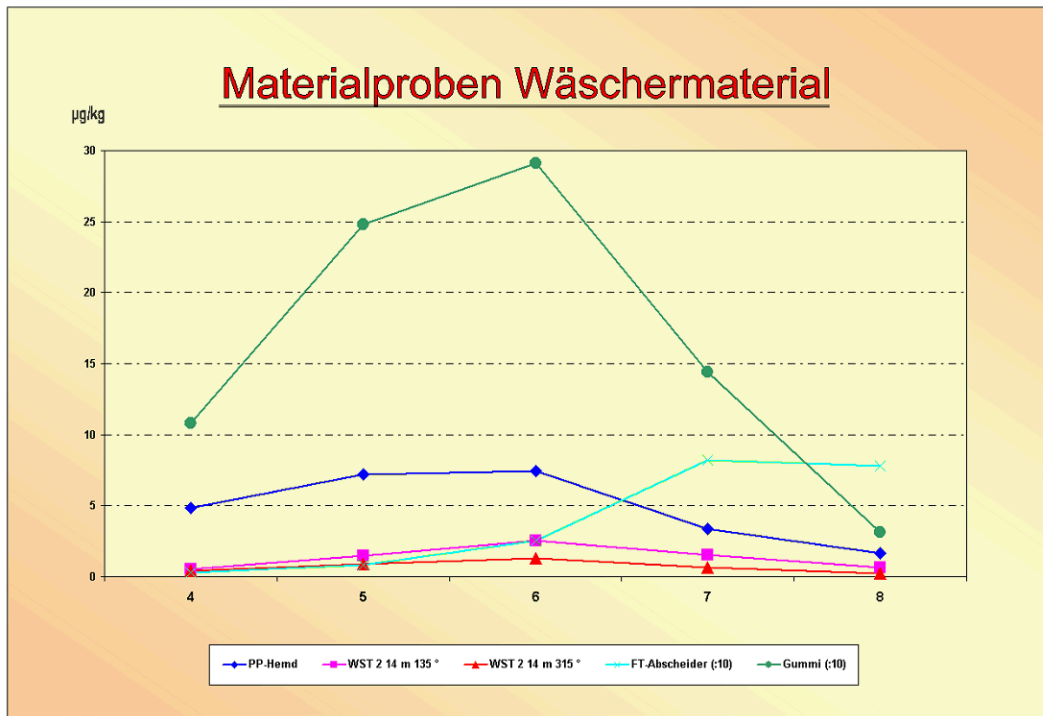


Abb. 14: D/F-Homologenverteilung in Elementen des Wäschersystems

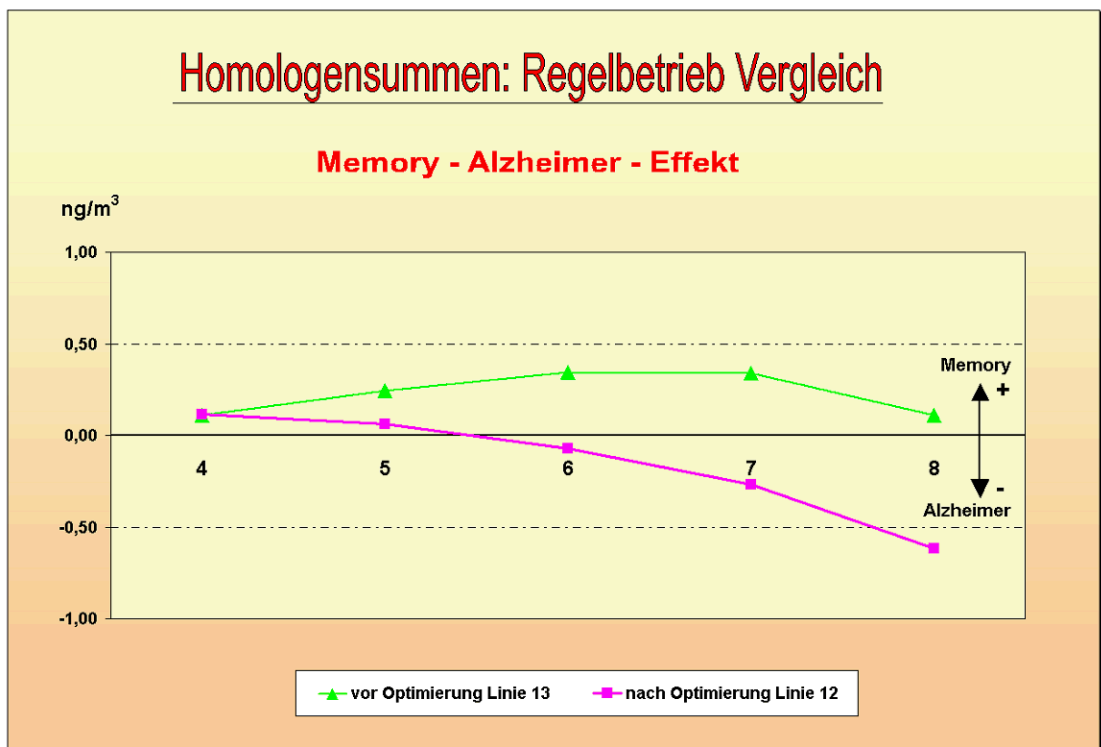


Abb. 15: Veränderung durch Austausch der Wäschermaterialien (2. Optimierung)

Die Temperatur des Wäscherwassers hat insbesondere beim Anfahren der Anlage einen Einfluss auf die Konzentration der D/F (**Abb. 16**). Im Labor konnte nachgewiesen werden, dass mit zunehmender Temperatur eine erhöhte Freisetzung aus der Gummierung erfolgt.

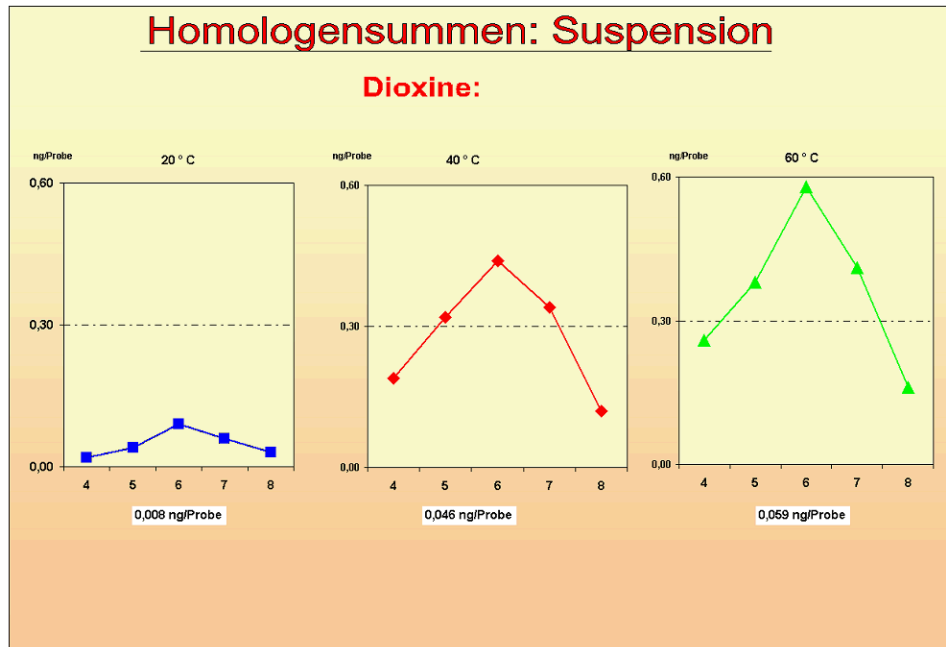


Abb. 16: Temperaturversuch mit Waschwassers

Ein weiterer Versuch über den Eintrag von D/F in die Wäschersuspension während des Pre-Coatings wurde an der Linie 13 gefahren (**Abb. 17**). Die Ergebnisse der kammerweise in Betrieb gesetzten Gewebefilteranlage lassen aber keinen eindeutigen Schluss zu, denn der Pre-Coating-Effekt wird von den Freisetzungseffekt aus den Wäschereinbauten überlagert. Zur Klärung wären weitere Beprobungen erforderlich.

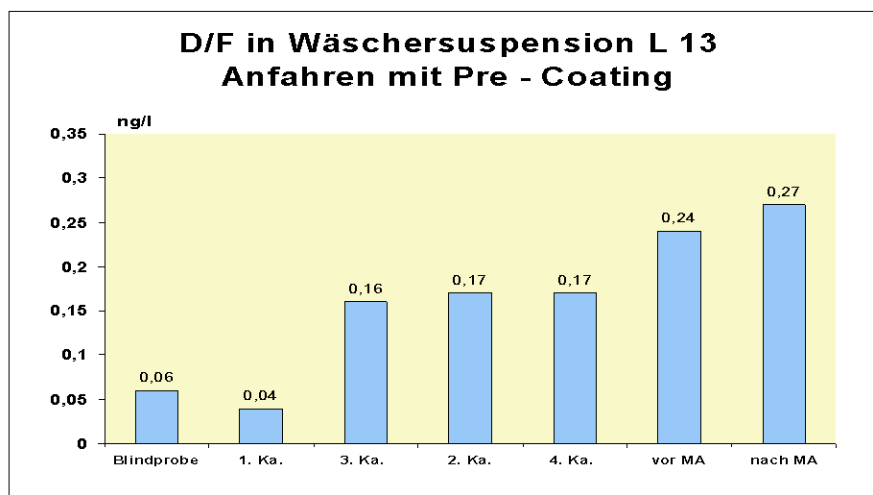


Abb. 17: Zeitlicher Verlauf der D/F-Werte der Wäschersuspension beim Anfahren mit Pre-Coating (Ka. = GF-Kammer; MA = Müllaufgabe)

Letztendlich lässt sich nachweisen, dass die Wäscherkonzeption der Rauchgasreinigungsanlage nicht zwangsläufig nachteilig gesehen werden muss. Auch wenn der Nasswäscher die letzte Komponente der RGR-Anlage darstellt ist nicht zwangsläufig eine erhöhte D/F-Emission im Anfahrvorgang zu erwarten (**Abb. 18**) Der Memory-Effekt lässt sich durch Optimierungsmaßnahmen in den Griff bekommen.

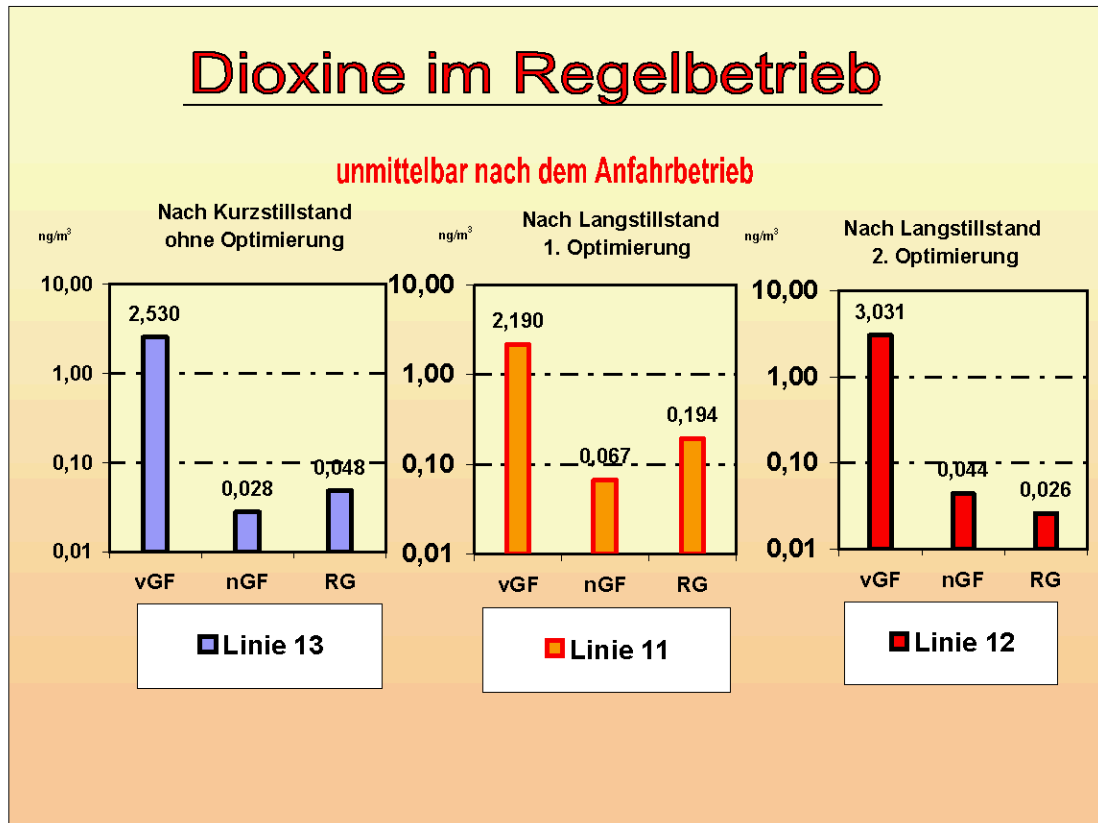


Abb. 18: Einfluss der GKS Optimierungsmaßnahmen

6. Zusammenfassung und Ausblick

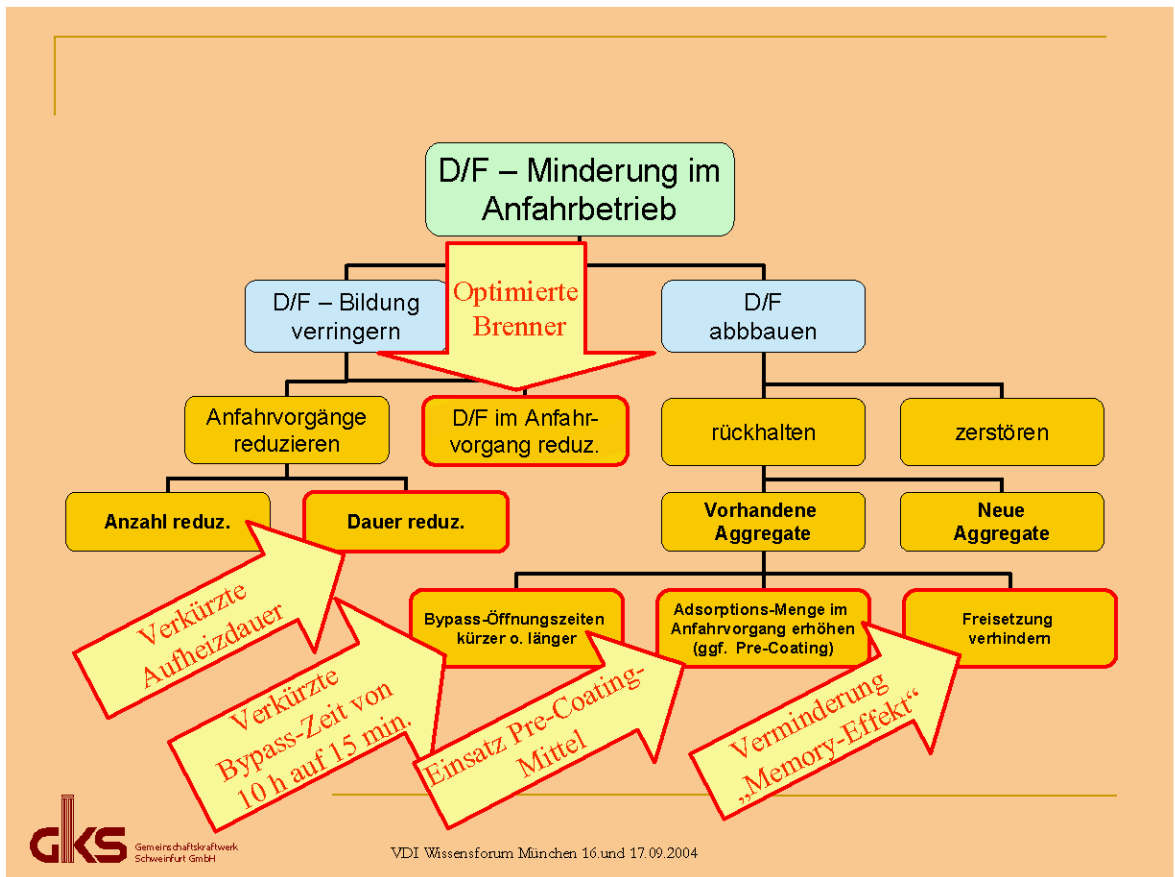


Abb. 19: Logikbaum zur Minderung von Anfahr- D/F mit Maßnahmen

Durch das vom LfU eingeleitete Messprogramm über das Anfahren von Abfallbehandlungsanlagen in Bayern wurde bei GKS festgestellt, dass zusätzliche Optimierungsmaßnahmen zur Einhaltung des in der TA Luft verankerten Minimierungsgebotes an der seit 10 Jahren im Hafengebiet von Schweinfurt betriebenen Anlage möglich sind.

GKS hat schnell reagiert und mit dem LfU Optimierungsmaßnahmen diskutiert und abgesprochen. Ein umfangreiches Messprogramm wurde eingeleitet. Der TÜV alleine hat in der Zeit von Januar bis Mai 2004 an der Anlage 46 Dioxinmessungen durchgeführt. Begleitend sind des Weiteren über die gesamte Messzeit CO -, HCl -, SO₂ -, HF- und Schwermetallmessungen erfolgt.

Durch Erstellen einer Strategieanalyse (**Abb. 19**), einer verfahrenstechnischen Überprüfung der Komponenten des Rauchgasweges und einer konsequenten Auswertung der durchgeführten Schadgasmessungen sowie der begleitend vorgenommenen Materialienuntersuchungen konnte innerhalb von 5 Monaten eine erfolgreiche Problemlösung erreicht werden.

Nur durch geringfügige technische Änderungen wie Brenneroptimierung, kammerweises Pre-Coating des 4-Kammer - Gewebefilters mit Hilfe eines feuchtigkeitsbindenden Additives sowie den Austausch von Materialien im Nasswäscher konnte eine deutliche Absenkung der D/F-Werte in allen Anfahrphasen erzielt werden.

Teure Umbaumaßnahmen oder der Einsatz von Auskleidungen bzw. neuen Aggregaten konnten im Hinblick auf die Verhältnismäßigkeit vermieden werden, wobei dennoch ein ausgezeichnetes Ergebnis erreicht wurde.

Gegenüber den früheren Anfahrvorgängen wurden die in die Umwelt eingebrachten Dioxin/Furan-Frachten um über 90 % sehr deutlich gemindert. Der Anteil der D/F-Frachten aus den Anfahrzyklen an den Gesamt-D/F-Jahresfrachten konnte auf einen verschwindend geringen Anteil reduziert werden (**Abb. 20**).

| Jahresfrachten | | | | |
|---|--------------------|-------------------------|--------------------------|--------------|
| | Jahresbetriebszeit | Konzentration | Abgasvolumen | Jahresfracht |
| Grenzwertbezogen | 7000 h/a | 0,1 ng/m ³ | 37.700 m ³ /h | 39,3 mg/a |
| Durchschnitt GKS | 7000 h/a | 0,014 ng/m ³ | 37.700 m ³ /h | 3,7 mg/a |
| keine Optimierung Anfahrvorgang LFU im Oktober 2003 | | | | |
| mit Optimierung Anfahrvorgang Linie 12 im Mai 2004 | | | | |
| Erreichte Minderung: | | | | |
| | | | | 37,3 % |
| | | | | 99,0 % |

| Anfahrvorgang | |
|---------------|----------|
| Dauer | Fracht |
| 16,51 h | 2,6 mg |
| 10,35 h | 0,025 mg |

Abb. 20: Anteil der D/F-Anfahr-Frachten an den Gesamte-D/F-Jahresfrachten

Für die Zukunft wird angeregt noch die Filterhilfsschicht zu untersuchen. Diese hat offensichtlich einen erheblichen Einfluss auf die Rückhaltung der Rohgasbeladung. Ferner sollte noch die Freisetzung bzw. Einbindung der D/F in den Wäscherbauteilen untersucht werden.

Literatur:

- [1] Hunsinger, H.; Seifert, H.; Jay, K.: Formation of PCDD/F during start-up of MSW I. Dioxin 2003. In: Organohalogen Compounds, Vol. 60 – 65, Boston, MA, 2003
- [2] Lüder, K.; Gass, H. C.: Dioxinbelastung der Rauchgasreinigung während des Anfahrbetriebes nach Kurz- und Langzeitrevisionen einer thermischen Abfallverwertungsanlage. In: VDI-Seminar, München 2002
- [3] Untersuchungsbericht Anfahrvorgang – MHKW der Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH (26.10./03.11.2003) Herausgeber: Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Augsburg 2004