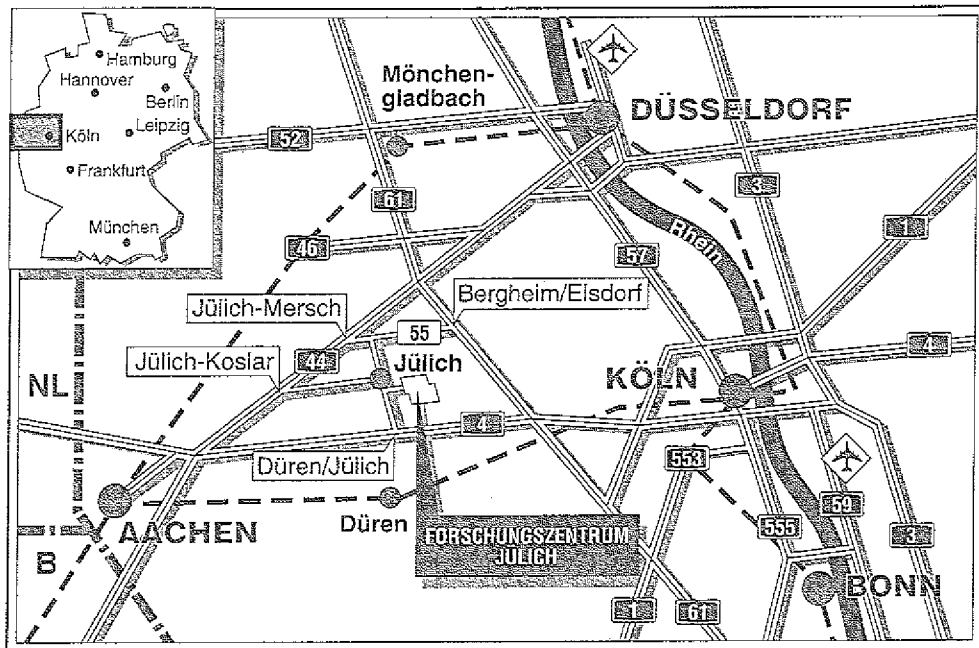


Institut für Chemische Technologie

**Pilotexperimente
zur Abfallverbrennung mit
konzentriertem Sauerstoff**

Michael Herbermann



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2431

ISSN 0366-0885

Institut für Chemische Technologie Jül-2431

D 82 (Diss. T.H. Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Handwritten text, possibly a list or notes, located in the upper middle section of the page. The text is very faint and difficult to read.

Handwritten text, possibly a signature or a short note, located in the lower middle section of the page.

Handwritten text, possibly a signature or a short note, located in the lower section of the page.

Handwritten text, possibly a signature or a short note, located at the bottom of the page.

Pilotexperimente zur Abfallverbrennung mit konzentriertem Sauerstoff

Michael Herbermann

Die Abfallverbrennung mit konzentriertem Sauerstoff ist ein wichtiger Schritt zur Erreichung der Klimaziele. Durch die Erzeugung von Sauerstoff aus Luft durch Membrantechnik wird der Sauerstoffgehalt im Abgas erhöht, was zu einer Reduzierung der CO₂-Emissionen führt. Pilotexperimente zeigen, dass diese Technologie wirtschaftlich und effizient eingesetzt werden kann. Die Erzeugung von Sauerstoff aus Luft durch Membrantechnik ist ein wichtiger Schritt zur Erreichung der Klimaziele. Durch die Erzeugung von Sauerstoff aus Luft durch Membrantechnik wird der Sauerstoffgehalt im Abgas erhöht, was zu einer Reduzierung der CO₂-Emissionen führt. Pilotexperimente zeigen, dass diese Technologie wirtschaftlich und effizient eingesetzt werden kann.

Die Erzeugung von Sauerstoff aus Luft durch Membrantechnik ist ein wichtiger Schritt zur Erreichung der Klimaziele. Durch die Erzeugung von Sauerstoff aus Luft durch Membrantechnik wird der Sauerstoffgehalt im Abgas erhöht, was zu einer Reduzierung der CO₂-Emissionen führt. Pilotexperimente zeigen, dass diese Technologie wirtschaftlich und effizient eingesetzt werden kann.

Pilotexperimente zur Abfallverbrennung mit konzentriertem Sauerstoff

von
Michael Herbermann

Kurzfassung

Im Forschungszentrum Jülich wird ein Verfahren zur thermischen Abfallbehandlung unter Zerstörung oder Abtrennung der Schadstoffe (TAZAS-Verfahren) entwickelt; das eigentliche Ziel dieses Verfahrens ist eine Minimierung aller Schadstoffe in sämtlichen Reststoffen aus dem Abfallbehandlungsprozeß. Kennzeichnend für dieses neue Verfahren ist die Verbrennung des Abfalls mit konzentriertem Sauerstoff bei hoher Temperatur, eine Rückführung der Filterstäube unter Abtrennung der Schwermetalle in den Verbrennungsofen und die Erzeugung einer auslaugfesten Schlacke.

Bezogen auf die Verbrennung mit Luft, reduziert sich bei der Verbrennung mit Sauerstoff die Abgasmenge auf etwa 1/5. Im weiteren wird die Verbrennung selbst und anschließend die Schadstoffabtrennung nicht durch einen hohen Stickstoffbalast beeinträchtigt. D.h. es ergeben sich sehr niedrige Konzentration von Produkten aus lokalen, unvollständigen Verbrennungen (CO , C_nH_m und Dioxine) und die Schadstoffabtrennung aus dem Abgas wie HCl , SO_2 und Schwermetalle wird erleichtert. Durch die Rückführung der größten Menge des Filterstaubes in den Ofen gelangt dieser Staub letztlich in die Schlacke, eine Filterstaubdeponierung ist somit nahezu vermeidbar. Die Schlacke aus der Abfallverbrennung wird flüssig dem Ofen entnommen und zeichnet sich durch eine hohe Auslaugbeständigkeit aus.

Die wesentlichen Merkmale des Verfahrens wurden nun in einer ersten Versuchsserie experimentell untersucht. Die Versuche wurden mit einer Technikumsanlage durchgeführt, wobei die Verbrennung des Abfalls in einem speziellen Schwenkofen erfolgte.

Pilot Experiments on the Incineration of Waste with Pure Oxygen

by

Michael Herbermann

Abstract

A process for thermal waste treatment with the destruction or separation of hazardous components (TAZAS process - Verfahren zur thermischen Abfallbehandlung unter Zerstörung oder Abtrennung der Schadstoffe) is being developed at the Research Centre Jülich. The actual goal of this process is to minimize all pollutants in all the various residues from the waste treatment process. This new process is characterized by the incineration of waste with concentrated oxygen at high temperatures, a recycling of filter dusts with separation of heavy metals in the incinerator, and the production of a very leach-resistant slag.

Relative to waste incineration with air the off-gas quantity is reduced by incineration with oxygen to about 1/5. Furthermore, the incineration itself and subsequently pollutant separation is not impaired by the high amount of nitrogen. This results in a very low concentration of products from local, incomplete incineration (such as CO, C_nH_m and dioxins) and the separation of hazardous products such as HCl, SO₂ and heavy metals from the off-gas is facilitated. By feeding most of the filter dust back into the furnace this dust finally enters the slag so that a landfill disposal of filter dust can be practically dispensed with. The slag from the waste incineration is removed from the furnace in a molten state and characterized by high leach resistance.

The essential characteristics of the process are now being examined experimentally in a first experimental series. The experiments were carried out in a pilot plant where the waste was incinerated with concentrated O₂ in a special swing furnace.

The first part of the document is a letter from the author to the editor of the journal. The letter discusses the author's interest in the journal and the author's qualifications for the position. The author mentions that they have a Ph.D. in the field and have published several papers in the area. The author also mentions that they have been teaching the subject for several years and are looking for a position where they can continue to research and teach. The letter concludes with a request for the editor to consider the author for the position.

The second part of the document is a letter from the editor to the author. The editor thanks the author for their letter and expresses interest in the author's qualifications. The editor mentions that they will be looking at the author's work and will get back to the author soon. The editor also mentions that they will be looking for someone who is interested in the field and who has the necessary qualifications. The letter concludes with a request for the author to provide more information about their work and qualifications.

The third part of the document is a letter from the author to the editor. The author thanks the editor for their response and expresses interest in the journal. The author mentions that they will be providing more information about their work and qualifications. The author also mentions that they are looking for a position where they can continue to research and teach. The letter concludes with a request for the editor to consider the author for the position.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Chemische Technologie des Forschungszentrums Jülich (KFA).

Meinem Lehrer Herrn Professor Dr. rer. nat. E. Merz gilt mein Dank für die Überlassung des Promotionsthemas und seine großzügige Unterstützung sowie die mir gewährten Freiräume.

Bei Herrn Professor Dr. - Ing. H. Hartmann bedanke ich mich für seine Bereitschaft zur Übernahme und die zügige Erstellung des Korreferats.

Die konstruktiven wissenschaftlichen Diskussionen mit Herrn Dr. H. Ringel waren Voraussetzung zum Gelingen dieser Arbeit.

Für die Unterstützung in allen praktischen Belangen bedanke ich mich bei Herrn Langen und Herrn Mommertz.

Herrn Schmitz spreche ich meinen Dank für die angenehme Atmosphäre im gemeinsamen Büro sowie für die exakte Durchführung der chemischen Analysen.

Mein Dank gilt auch Herrn Vijgen für die Beratung in allen Fragen der ICP-Analytik sowie Herrn Nau für die Anfertigung zahlreicher Graphiken.

Ein Dankeswort meiner Frau Stefanie für die Erstellung und Herrn Eube für die unermüdliche Durchsicht des Manuskriptes.

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Stand der thermischen Sondermüllentsorgung	3
2.1	Drehrohrverbrennungsanlagen	3
2.2	Die Rauchgasreinigung	6
2.2.1	Vorentstaubung	6
2.2.2	Abtrennung von Schwefeloxiden und Halogenwasserstoffen	6
2.2.2.1	Nasse Verfahren	7
2.2.2.2	Heißgasverfahren	8
2.2.3	Wiedererwärmung und Restentstaubung	8
2.2.4	Stickoxidminderung	9
2.3	Verfahrens- und apparatetechnische Schwachstellen	9
2.3.1	Feuerungstechnik	9
2.3.2	Reststoffproblematik	10
2.3.2.1	Gasförmige Emissionen	10
2.3.2.2	Flüssige Reststoffe	12
2.3.2.3	Feste Reststoffe	12
3.	Sonderabfallverbrennung mit reinem Sauerstoff	14
3.1	Die Thermodynamik des Verbrennungsprozesses	15
3.1.1	Rauchgasmasse und -zusammensetzung	15
3.1.2	Das Sauerstoffverhältnis	17
3.1.3	Energetik	18
3.1.3.1	Energiebilanz	18
3.1.3.2	Heizwert	20
3.1.3.3	Adiabate Verbrennungstemperatur und energetischer Wirkungsgrad	20
3.1.3.4	Berechnungen am Beispiel eines Modellabfalls	21
3.1.4	Reaktionskinetik	23
3.1.5	Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	24
3.2	Verfahrenstechnische Auswirkungen	25
3.2.1	Einfluss der Verbrennungstemperatur auf die Schadstoffemissionen	25
3.2.2	Einfluss der Verbrennungsdauer auf die Schadstoffemissionen	26
3.2.3	Einfluss der Verbrennungsgeschwindigkeit auf die Schadstoffemissionen	26

3.2.1	Feste Reststoffe	25
3.2.2	Gasförmige Reststoffe	26
3.2.2.1	Schwefeloxide und Halogenwasserstoffe	26
3.2.2.2	Organische Stoffe	26
3.2.2.3	Stickoxide	27
3.2.3	Zusammenfassung	28
4.	Betrachtungen zur Wirtschaftlichkeit	31
5.	Versuchsanlage zur Verbrennung von Abfällen mit reinem Sauerstoff	34
5.1	Beschreibung der Technikumsanlage	35
5.1.1	Verbrennungsofen	35
5.1.2	Rauchgasreinigung	39
5.2	Betriebserfahrungen	40
6.	Datenerfassung, Probenaufbereitung und analytische Meßeinrichtungen	43
6.1	Meßdatenerfassung an der Technikumsanlage	43
6.2	Experimentelle Analysetechniken am Schwenkofen	44
6.2.1	Abfälle	44
6.2.2	Rauchgas	45
6.2.3	Schmelzschlacke	46
6.2.3.1	Elementanalyse	46
6.2.3.2	Elutionsversuche	47
6.2.4	Flugstaub	49
7.	Versuchsdurchführung	50
8.	Experimentelle Ergebnisse am Schwenkofen	53
8.1	Rauchgas	53
8.1.1	Wasserdampf, Kohlendioxid und Sauerstoff	53
8.1.2	Stickoxide und Fehlluftvolumen	55
8.1.3	Stickoxidbildung in Abhängigkeit vom Druck im Schwenkofen	55
8.1.4	Ermittlung des Fehlluftvolumens im Rauchgas	56
8.1.5	Stickoxidbildung in Abhängigkeit vom Sauerstoffüberschuß	58
8.1.6	Kohlenmonoxid	59

8.1.7	Gesamtsumme der Kohlenwasserstoffe.....	61
8.1.8	Schlußfolgerungen.....	62
8.2	Schmelzschlacke	64
8.2.1	Verweilzeitbestimmung schmelzflüssiger Bestandteile im Schwenk- ofen	64
8.2.2	Zusammensetzung der Schmelzschlacken und Abhängigkeiten von den Betriebsparametern.....	65
8.2.3	Auslaugfestigkeit nach dem Schweizer Eluattest.....	68
8.3	Flugstaub.....	69
8.3.1	Staubkonzentration im Rohgas	69
8.3.2	Elementare Zusammensetzung.....	70
8.4	Stoffbilanz.....	73
9.	Ergebnisse aus den Laborexperimenten	74
9.1	Elutionsverhalten der Elemente Zn, Cu, Cd, Pb, Fe und Ni im Kondensationswäscher	74
9.2	Rückführung der eluierten Feststoffe aus der Kondensations- wäsche in den Schwenkofen.....	81
9.2.1	Beschreibung des Laborofens	81
9.2.2	Schmelzversuche.....	82
10.	Anlagen- und Prozeßverbesserungen	84
10.1	Verbrennungsofen.....	84
10.2	Verfahrenstechnik	84
10.3	Analytik.....	85
11.	Zusammenfassung	87
12.	Literaturverzeichnis.....	90
13.	Formelzeichen, Indices und Abkürzungen.....	97
14.	Verzeichnis der Abbildungen	101
15.	Verzeichnis der Tabellen.....	103

	Anhang	I
A.	Physikalische Eigenschaften des Sauerstoffs	I
B.	Einzelanalysen der Inputmaterialien	II
1.	Basalt (BA).....	II
2.	Duranglas (D).....	III
3.	Filterstaub (F).....	IV
4.	Klärschlamm (KS).....	V
5.	Kohle (KO).....	V
6.	Koks (KK).....	VI
7.	Rostabwurf (R).....	VII
C.	Zusammensetzung der Abfallgemische.....	VIII
D.	Verzeichnis der Analysegeräte.....	XIV

1. Einleitung

Fast täglich kann man in den Medien besorgniserregende Meldungen über globale Umweltprobleme wie Ozonloch, Treibhauseffekt und Verunreinigung des Trinkwassers vernehmen. Jedoch stellen allein die umweltfreundliche Behandlung und der umweltschonende Umgang mit den jährlich ca. 220 Mio. t Rückständen aller Art der Industriegesellschaft Deutschlands (Staatsgrenzen vor dem 3. Oktober 1990) eines der wichtigsten umweltpolitischen Themen und eine der größten wissenschaftlich-technischen Herausforderungen unserer Zeit dar.

Bereits die alte Bundesrepublik Deutschland war ähnlich wie andere Industriestaaten nicht mehr in der Lage, die anfallenden Abfallmengen vollständig im eigenen Land zu entsorgen. Da der "Export" von Abfällen in Nachbarländer durch internationale und nationale gesetzliche Regelungen /1/ und nicht zuletzt durch das steigende Umweltbewußtsein im In- und Ausland eingeschränkt werden wird, ist die Durchführung umfassender nationaler Entsorgungskonzepte immer dringlicher.

Als ein Baustein einer solchen Konzeption wurde 1986 das Abfallgesetz (AbfG) vom deutschen Bundestag verabschiedet. Erstmals werden die Abfallvermeidung und die Abfallverwertung vor die Abfallentsorgung gestellt (§1a Abs.1, §3 Abs.2, und §14 AbfG). Selbst bei konsequenter Anwendung dieser Begriffe ließen sich die im westlichen Deutschland gegenwärtig anfallenden 30 Mio. t Hausmüll jährlich nur um ein Drittel reduzieren /2/, /3/. Tatsächlich steigt trotz beachtlicher Erfolge bei der Vermeidung und Verwertung die zu beseitigende Abfallmenge jährlich um vier Prozent /4/.

Noch schwieriger stellt sich die Situation bei der Entsorgung der Sonderabfälle dar. Durch die TA-Sonderabfall (§2 Abs.2 AbfG, §4 Abs.5 AbfG) erhöhte sich die Anzahl der als Sonderabfall klassifizierten Stoffe sprunghaft von 86 auf 389 /5/, /6/. Die Jahrestonnage wird von 5 Mio. t 1988 auf ca. 15 Mio. t in 1991 steigen /7/, /8/, wobei die in den neuen Bundesländern anfallende Tonnage noch nicht berücksichtigt ist. Von dieser Tonnage müssen entsprechend den Vorschriften der TA-Sonderabfall etwa 2 Mio. t durch Verbrennen entsorgt werden.

Der nur noch für wenige Jahre ausreichende Deponieraum und der mit der Deponieverknappung verbundene Preisanstieg werden zur Umlenkung weiterer Abfallströme in Richtung der Sondermüllverbrennungsanlagen führen /9/, /10/.

Obwohl die Abfallmengen steigen, sinkt die Akzeptanz der Bevölkerung hinsichtlich Abfallverbrennungsanlagen seit Jahren. Neben der Verbesserung des Umweltschutzes ist auch deshalb die notwendige Ausweitung der Verbrennungskapazitäten mit einer umfangreichen Untersuchung der wissenschaftlichen-technischen Aspekte zu begleiten, die als Argumente gegen die thermische Entsorgung angeführt werden. Einerseits müssen die physikalisch-chemischen Vorgänge erforscht werden, die zur Bildung von Schadstoffen führen, andererseits ist die Entwicklung von Verfahrenstechniken notwendig, die diese Bildungsmechanismen von vorneherein ausschließen. Nur auf diese Weise sind verschärfte Emissionsgrenzwerte, wie sie z.B. §7 Abs.1 des Entwurfs des Bundesimmissionsschutzgesetzes (BImSchG) für 1994 vorsieht, einzuhalten und die Akzeptanz der Müllverbrennungstechnologie zu verbessern.

Vor diesem Hintergrund stellt die Verbrennung von Sonderabfällen mit reinem, technischem Sauerstoff als Ersatz für die Abfallverbrennung mit Umgebungsluft eine interessante Verfahrensvariante dar. Dieses Verfahren eröffnet die Möglichkeit eine Verbrennungsanlage nicht mehr nur zur Vernichtung toxischer Stoffe einzusetzen. Im Rahmen eines umfassenden Recyclingkonzepts wird im Prozeßschritt "Thermische Behandlung" Energie vor allem zur stofflichen Trennung des heterogenen Rohstoffs "Abfall" eingesetzt. Im weiteren kann diese Energie mit verbesserten Wirkungsgraden zurückgewonnen werden. Der Energieaufwand zur Erzeugung des Sauerstoffs läßt sich damit teilweise ausgleichen.

Betriebserfahrungen mit einer Versuchsanlage im halb-technischen Maßstab und die Qualität der erzeugten Reststoffe bei verschiedenen Betriebsbedingungen sowie die Stoffbilanzierung sind Thema dieser Arbeit.

Um die Möglichkeiten eines Recyclings abzuschätzen, werden die Elutionsraten der Schwermetalle Zn, Cu, Cd, Pb, Fe und Ni aus zwei Filterstäuben bei 5° und bei 60° C im Labor untersucht.

Das Einschmelzen der Elutionsrückstände mit reinem Sauerstoff in einem Laborofen soll zeigen, ob eine Rückführung dieser Rückstände in die Verbrennungsanlage simultan zur Abfallverbrennung sinnvoll ist.

2. Stand der thermischen Sondermüllentsorgung

Abbildung 1 zeigt das Fließbild einer Sondermüllverbrennungsanlage (SMVA). Es lassen sich zwei Hauptanlageanteile unterscheiden:

1. die Verbrennungsanlage und
2. die Rauchgasreinigungsanlage

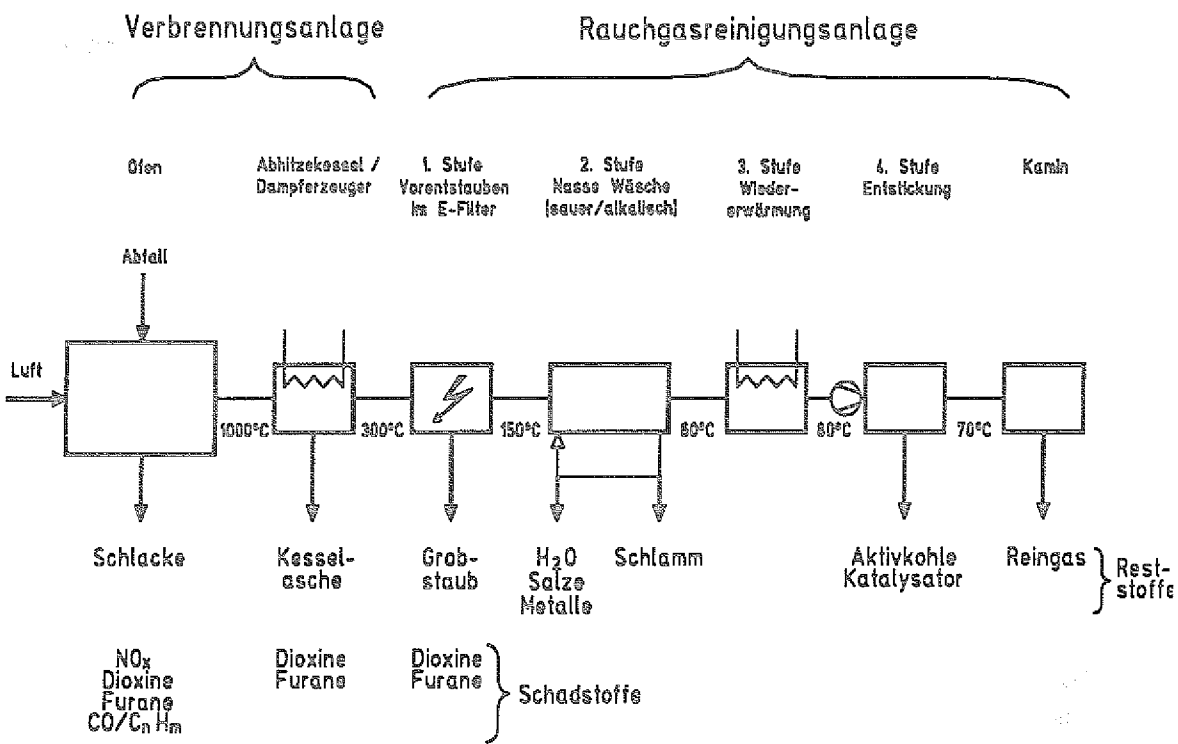


Abb. 1: Fließbild einer Sondermüllverbrennungsanlage

2.1 Drehrohrverbrennungsanlagen

Bei Durchsatzleistungen, die größer als 2 t/h sind, hat sich in der Sonderabfall- und Industriemüll-Verbrennung der Drehrohröfen durchgesetzt. Für die seit mehr als 20 Jahre angewandte Drehrohrtechnik sprechen die weitgehende Unabhängigkeit von den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Abfalls (z.B. Aggregatzustand

und Konsistenz) und die Möglichkeit, die Betriebsweise durch die Abfalldosierung flexibel an ein sich zeitlich änderndes Abfallaufkommen und wechselnde Zusammensetzungen anzupassen.

Tabelle 1 stellt die Vorteile der Drehrohrtechnik gegenüber anderen Verbrennungsöfen dar. Drehrohranlagen bestehen üblicherweise aus einer Bunkereinheit, Aufgabesystemen für feste, flüssige und pastöse Abfälle, einem Drehrohr mit Nachbrennkammer (NBK) und einem Dampferzeuger oder einem Abhitzekegel. Die Beschickung erfolgt bei festen Abfällen aus einem Bunker mit einem Kran über eine Aufgabevorrichtung mit Schleuse; Fässer gelangen über einen Faßaufzug in das Drehrohr; pastöse Abfälle werden über Lanzen auf das Feststoffbett im Ofen gepumpt und Abfallflüssigkeiten über Brenndüsen in den Feuerraum eingebracht. Lanzen und Flüssigkeitsbrenner sind an einem fahrbaren Ofenkopf an der Stirnseite des Drehrohres installiert.

Verbrennungsanlage	Rost- ofen	Etagen- ofen	Wirbel- schicht	Dreh- rohr	Brenn- kammer
Rückstandsart					
Fest:	2	3	3	1	0
Müll, grobstückig	0	0	2	1	3
niedriger Schmelzpunkt	2	1	1	1	0
körnig	2	1	1	1	0
organisch mit viel Asche	2	0	0	1	0
Pastös:					
hochviskos organisch	0	0	2	1	3
wässrige org. Schlämme	0	2	1	1	0
Flüssig:					
organisch	0	0	2	2	1
halogen-organisch	0	0	2	2	1
wässrig mit org. Material	0	0	2	2	1
Gase:	0	0	2	2	1
0 nicht verwendbar	1 sehr gut geeignet				
2 geeignet	3 nach Vorbehandlung geeignet				

Tab. 1: Eignung verschiedener Verbrennungsanlagen für unterschiedliche Sondermüllarten /11/

Im Drehrohr verbrennen die aufgegebenen Abfälle bei einem Luftüberschuß von 2 bis 2,5. Die erforderliche Verbrennungsluft wird als Primärluft über Brenner und Lanzen sowie als Sekundärluft über die Stirnwand zugeführt. Reichen der Heizwert

oder die Zündfähigkeit der Abfallstoffe nicht aus, wird die Feuerung über Zünd-/Stützbrenner eingeleitet und aufrecht erhalten. Je nach Durchsatzleistung sind die Drehrohre bis zu 13 Meter lang und haben einen Durchmesser von 1 bis 5 Meter. Die Rotation von 0,5 U/min und die Neigung des Drehrohres (1:25) bewirken eine intensive Vermischung der Abfälle. Der Verbrennungsvorgang erfolgt in drei Stufen: Trocknung, Entgasung und Verbrennung. Die Feuerungstemperaturen liegen je nach Art der Abfälle zwischen 900° C und 1200° C bei einer Verweildauer von bis zu einer Stunde für das Verbrennungsgut. Die Feuerfestauskleidung von ca. 30 cm Dicke ist sehr hohen thermischen, chemischen und mechanischen Belastungen ausgesetzt. Um die Standzeiten des Mauerwerks zu verlängern, wird das Drehrohr so betrieben, daß die Ausmauerung von einem schmelzflüssigen Schlackepelz geschützt wird. Trotzdem liegt die jährliche Betriebsdauer einer SMVA mit Drehrohröfen nur bei etwa 7200 h, d.h. bei 82 Prozent.

Die bei der Verbrennung entstehenden Schlacken werden am Ende des Drehrohres durch ein Entschlackersystem ausgetragen.

Im Drehrohr laufen infolge der unregelmäßigen Beschickung und der heterogenen Zusammensetzung des Abfalls die thermischen Vorgänge zeitlich und örtlich nur mit sehr großen Schwankungen ab. Trotz des hohen Luftüberschusses lassen sich örtliche, unterstöchiometrische Verbrennungen nicht vermeiden. Damit neben einer sehr gut ausgebrannten Schlacke auch ein guter Ausbrand der Gase garantiert werden kann, ist eine NBK notwendig. Alle Gase des Feuerungsvorgangs gelangen vom Drehrohr in die nachgeschaltete NBK und werden durch Zugabe gasförmiger oder flüssiger Abfallstoffe oder von Primärbrennstoff auf die zur Zersetzung notwendige Temperatur aufgeheizt. Nach der derzeit gültigen TA-Luft von 1986 liegt die Mindesttemperatur der NBK bei 900° C. Werden polychlorierte Diphenyle verbrannt, ist eine Temperatur von 1200° C vorgeschrieben. In beiden Fällen müssen die Verweilzeit mindestens 0,3 s und der Sauerstoffgehalt mindestens 6 % betragen. Abmessungen und Anordnung der Brenner sind so gewählt, daß eine vollständige Durchmischung der Rauchgase gesichert ist.

Wie in konventionellen Kraftwerken, die fossile Brennstoffe verbrennen, befindet sich im Anschluß an die NBK ein Dampfkessel zur Energienutzung. Der Wärmeinhalt der Rauchgase wird in Form von Dampf zurückgewonnen. Dieser treibt Turbinen und Generatoren zur Eigenstromerzeugung an. Die im Kessel anfallenden Flugaschen werden über Aschetrichter und Ascheförderer ausgetragen.

Das auf 300 bis 250° C abgekühlte Rauchgas gelangt von hier aus in die

Rauchgasreinigungsanlage /11/, /12/, /13/, /14/, /15/, /16/.

2.2 Die Rauchgasreinigung

Die Reinigung der Rauchgase in SMVA's unterscheidet sich verfahrenstechnisch prinzipiell nicht von Reinigungsanlagen in konventionellen Kraftwerken und Hausmüllverbrennungsanlagen (HMVA's). Wie Abbildung 1 zeigt, lassen sich grundsätzlich vier Hauptanlagenteile unterscheiden.

2.2.1 Vorentstaubung

Die erste Stufe der Rauchgasreinigung besteht im allgemeinen aus einem trockenelektrostatischen Filter (E-Filter), der das Rauchgas von groben Staubpartikeln befreit. Dies hat den Vorteil, daß die nachgeschalteten, meist nassen Reinigungsstufen vor grobem Staub und damit vor Erosion und Verstopfung geschützt werden. Ein großer Teil der Schwermetalle, die als Kondensat auf der Stauboberfläche haften, wird ebenfalls mit dem Flugstaub abgeschieden.

In manchen Anlagen findet man anstelle der E-Filter auch filternde Staubabscheider. Diese sind weitgehend unabhängig von den physikalischen Eigenschaften der Stäube und haben einen hohen Abscheidegrad. Sie werden aber kaum angewandt, da die Gefahr einer thermischen Schädigung des Filtermediums, insbesondere der bei den Geweben eingesetzten Bindemittel, groß ist.

Kühlt das Rauchgas zu stark ab, kommt man schnell in einen Bereich, in dem der Säure-Taupunkt unterschritten wird. Damit besteht die Gefahr einer chemischen Schädigung des Filtergewebes.

2.2.2 Abtrennung von Schwefeloxiden und Halogenwasserstoffen

Das Hauptaugenmerk in der zweiten Reinigungsstufe gilt den Schadgasen HCl, HF, SO_x und dem Feinstaub. Grundsätzlich differenziert man zwei Verfahrensvarianten:

a) Nasse Verfahren:

Es wird eine Waschflüssigkeit verwendet. Die Reaktionsprodukte liegen in wässriger Form vor.

b) Heißgasverfahren:

- Quasi-trockene Verfahren: Die Waschlösung verdampft im heißen Rauchgasstrom. Die Reaktionsprodukte liegen in trockener Form vor.
- Trockene Verfahren: Der Reaktant wird im trockenem Zustand in den Rauchgasstrom ein- und ausgetragen.

Eine weitere Unterteilung wäre anhand der benutzten Ad- und Absorbentien möglich.

Für die Auswahl eines Verfahrens sind Abfallzusammensetzung und Anlagenstandort entscheidend. Aufgrund der im Vergleich zur nassen Wäsche kleineren Abscheidegrade für HCl, HF und SO₂ werden die Heißgasverfahren im allgemeinen nur bei öffentlichen SMVA's angewendet. Die Rohgaskonzentration der genannten Komponenten sind bei öffentlichen Anlagen im allgemeinen nicht so hoch wie in industriellen Verbrennungsanlagen /14/, /17/, /18/, /19/.

2.2.2.1 Nasse Verfahren

Nach der trockenen Staubabscheidung hat sich bei SMVA's eine nasse Rauchgasreinigung bewährt. Sie besteht meistens aus zwei Teilstufen. In der ersten, sauren Stufe wird der größte Teil des HCl, HF und SO₃ durch Eindüsen von angesäuertem Wasser ausgewaschen. Da die Absorptionsfähigkeit von Wasser für die genannten Schadkomponenten innerhalb gewisser Grenzen mit fallendem pH-Wert steigt, wird die saure Stufe im allgemeinen bei pH-Werten zwischen 0,5 und 1,5 betrieben. In diesem Bereich ist jedoch die Absorptionsfähigkeit für SO₂ nur gering. Hierdurch wird eine zweite, alkalische Stufe nötig, in der neben dem restlichen HCl und SO₃ vor allem das SO₂ abgeschieden wird. Dies geschieht durch Zugabe von alkalisiertem Wasser mit pH-Werten zwischen 6 und 7 abhängig vom gewünschten Abscheidegrad. Abhängig von der verwendeten Base (Kalkmilch Ca(OH)₂ oder Natronlauge NaOH) spricht man von einer Kalk- oder Natronlauge-Wäsche.

Häufig ist die nasse Wäsche so konzipiert, daß sie auch für die Staubabscheidung geeignet ist, um bei Störungen des E-Filters und bei Vorhandensein von bestimmten elektrostatisch schlecht abscheidbaren Stäuben die gesetzlich vorgeschriebenen Emissionsgrenzwerte einhalten zu können. Dafür sind spezielle Wäschertypen wie z.B. Venturi-Wäscher, Rotationswäscher und kombinierte Waschtürme geeignet. Wesentliches Unterscheidungsmerkmal ist die Art, wie die erforderliche hohe Relativgeschwindigkeit zwischen den Feststoffpartikeln und den Tröpfchen der Waschflüssigkeit erzeugt wird /20/.

Erprobt wird an dieser Stelle auch die absorptive Entstickung der Rauchgase /21/. Oxidative Verfahren (NaClO_2 , H_2O_2 , KMnO_4 , O_3) wandeln zunächst das wasserunlösliche NO in wasserlösliches NO_x um, bevor es im Waschwasser gebunden wird. Bei Reduktionsverfahren wird NO absorptiv durch ein Additiv im Wasser gebunden und zu N_2 reduziert.

2.2.2.2 Heißgasverfahren

- Die "quasi-trockene Rauchgasreinigung"

Eine Möglichkeit der Heißgasreinigung ist die quasi-trockene Rauchgasreinigung. Das verfahrenstechnische Konzept besteht darin, ein Absorbens (CaO hat sich durchgesetzt) als wässrige Lösung bzw. als Suspension in den heißen Rauchgasstrom einzudüsen und zu vermischen. Dort verdampft das Wasser und das Absorbens reagiert mit den sauren Komponenten HCl, HF, SO_x und CO_2 des Rauchgases. Trotz der im Vergleich zu den anderen Komponenten geringen Reaktionsfähigkeit erfolgt die unerwünschte Reaktion mit CO_2 aufgrund der hohen CO_2 -Konzentration in nicht unerheblichem Maße.

- Die "trockene Rauchgasreinigung"

Ähnlich dem quasi-trockenen Verfahren wird auch bei dieser Verfahrensvariante ein alkalisch reagierendes Absorbens, vorzugsweise Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ benutzt. Allerdings wird es hier nicht über eine Waschlösung, sondern in trockener Form in das heiße Rauchgas eingebracht und mit den sauren Schadstoffen umgesetzt. Als Nebenreaktion tritt ebenfalls die Karbonatbildung auf.

2.2.3 Wiedererwärmung und Restentstaubung

Nach der nassen Wäsche und einer Tropfenabscheidung ist eine Wiederaufheizung des Rauchgases notwendig, um die Temperatur mit Sicherheit über den Säure-Taupunkt anzuheben. Der Wiedererwärmung wird in verschiedenen Anlagen als dritte Teilstufe der nassen Wäsche ein Naßelektrofilter zur Restentstaubung vorgeschaltet /22/. Das aufgeheizte Rauchgas wird über den Kamin an die Umgebung abgegeben.

Bei Anwendung von Heißgasverfahren ist eine Abtrennung der trocken staubförmigen Reaktionsprodukte in einem E-Filter oder einem Tuchfilter notwendig. Die Verwendung von Tuchfiltern hat den Vorteil, daß eine Nachreaktion mit dem im Filterkuchen enthaltenen, unverbrauchten Additiv stattfindet. Sowohl bei der quasi-trocken

als auch bei der trocken Reinigung gelten die vorgenannten Einschränkungen, die filternde Staubabscheider mit sich bringen.

2.2.4 Stickoxidminderung

Hohe Stickoxidbelastungen erfordern häufig eine Nachbehandlung des Rauchgases. Die Entstickung von SMVA's ist wegen fehlender Betriebserfahrungen noch nicht Stand der Technik. Eine Übernahme dieser Technik von anderen Kraftwerksanlagen wird derzeit erprobt /15/. Üblicherweise werden durch das Reduktionsmittel NH_3 das NO und das NO_2 zu N_2 und H_2O reduziert. Auch hier sind verschiedene Verfahren bekannt, die sich durch die Arbeitstemperatur unterscheiden /21/, /23/, /24/:

- Selektive nicht-katalytische Reduktion (SNCR): NO_x -Reduktion erfolgt thermisch durch Eindüsen von NH_3 bei $900-1100^\circ\text{C}$
- Selektive katalytische Reduktion (SCR): Der notwendige Arbeitstemperaturbereich wird durch einen Katalysator auf $280-430^\circ\text{C}$ herabgesetzt
- Katalytische Reduktion an Aktivkohle: Die Reduktion erfolgt bei $100-150^\circ\text{C}$ an Aktivkohle. Bei diesem Verfahren werden zusätzlich andere Schadstoffe wie filtergängige Schwermetalle (Hg, Cd) und Reste von Schwefeldioxid an der Aktivkohle adsorbiert /25/, /26/, /27/, /28/. Die Tauglichkeit dieses Verfahrens als vierte Hauptstufe der Rauchgasreinigung von SMVA's wird vielerorts angezweifelt.

Je nach Verfahren ist eine Verschiebung dieses Anlagenteils zur Feuerung hin notwendig.

2.3 Verfahrens- und apparatetechnische Schwachstellen

2.3.1 Feuerungstechnik

Obwohl die Drehrohrtechnik über einen hohen Entwicklungsstand verfügt, gibt es einige Punkte, die als nachteilig anzusehen sind:

- Die Hauptursache für die Entstehung von Schadstoffen ist darin zu sehen, daß im Feuerraum und in der Nachbrennkammer lokale, unterstöchiometrische Verbrennungsvorgänge nicht vermieden werden können. Ein vollständiges Verbrennen aller Stoffe ist nicht immer gewährleistet. Die im Drehrohrofen entstehenden Schadstoffe sind in Abbildung 1 aufgeführt.
- Die üblichen Strömungsgeschwindigkeiten im Drehrohr führen zum Austrag großer Mengen Flugstaubes in die nachgeschalteten Aggregate.
- 79 Prozent inerter Stickstoff in der Verbrennungsluft bewirken neben der Verdünnung der eigentlichen Reaktionspartner eine schlechte Energieausnutzung und große Anlagendimensionen, um die erforderlichen Verweilzeiten zu gewährleisten.
- Der Übergang zwischen Drehrohr und Nachbrennkammer ist schwer abzudichten. Wegen des herrschenden Unterdrucks wird an dieser Stelle Fehlluft in die Anlage gesogen, deren Stickstoffanteil teilweise aufoxidiert wird. Da die Abfälle ebenfalls oxidierbaren Stickstoff enthalten, bewirkt die gesetzliche Obergrenze für Stickoxidemissionen eine Verminderung des maximal möglichen Stickstoffgehalts im Abfall.
- Neuere Untersuchungen zeigen, daß sowohl im Abhitzekegel als auch im E-Filter, also im Temperaturbereich von 200-400° C, Dioxine und Furane aus unzerstörten Schadstoffmolekülen entstehen /29/.

2.3.2 Reststoffproblematik

Beim heutigen Stand der Sondermüllverbrennungstechnik erhält man gasförmige, feste und -je nach Rauchgasreinigungsverfahren- auch flüssige Reststoffe. Diese sind allerdings nicht in jedem Fall so beschaffen, daß ihre Freisetzung und Lagerung eine Gefährdung der Umwelt ausschließt.

2.3.2.1 Gasförmige Emissionen

Für die gereinigten Rauchgase (Reingase) aus Müllverbrennungsanlagen gelten derzeit die in Tabelle 2 aufgeführten Grenzwerte der Technischen Anleitung Luft (TA-Luft) von 1986 /30/, /31/, /32/. Zum Vergleich ist die mittlere Zusammensetzung

zung des ungereinigten Rauchgases (Rohgas) der SMVA Biebesheim angegeben /33/.

Schadstoff	TA-Luft 1986 [mg/m ³]	BImSchG VO 1994 (Entwurf) [mg/m ³]	Mittlere Rohgaszusammensetzung SMVA Biebesheim [mg/m ³]
gasförmige Komponenten:			
Chlorverbindungen (Cl)	50	10	3150
Fluorverbindungen (F)	2	1	33
Schwefeloxide (SO _x)	100	50	740
Kohlenmonoxid (CO)	100	50	43
Stickoxide (NO _x)	500	100	80
organ. Verbindungen	20	10	8
Staub:	30	10	1100
Staubinhaltsstoffe:			
Klasse I (Cd, Tl, Hg)	0,2	0,1	2
Klasse II (As, Co, Ni, Se, Te)	1	0,5	4,5
Klasse III (Sb, Pb, Cr, Cu, Mn, Pt, Pd, Rh, Sn)	5	2,5	40

Tab. 2: Gültige und zukünftige Abgasgrenzwerte für Müllverbrennungsanlagen im Vergleich zur mittleren Rohgaskonzentration der SMVA Biebesheim

Kritiker der Sondermüllverbrennung beanstanden zu hohe Grenzwerte für organische Substanzen, Flugstäube, Stickoxide, Kohlenmonoxid und seit kurzem auch für Kohlendioxid, das bisher nicht als Schadstoff ins Gesetz aufgenommen und mit einem Emissionsgrenzwert versehen wurde.

Organische Stoffe können zusammen mit Stickoxiden in der Atmosphäre Photooxidenten bilden. Das Gefährdungspotential besteht im zum Teil noch nicht vollständig geklärten Eingriffen in den troposphärischen Ozonhaushalt. Die polychlorierten Kohlenstoffverbindungen wie Dibenzodioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) gelten als stark cancerogen.

Neben den erwähnten Eingriffen in die atmosphärische Chemie tragen Stickoxide zur sauren Deposition bei. Sie werden als ein Hauptverursacher des Waldsterbens angesehen.

CO₂ trägt zum Treibhauseffekt und der damit einhergehenden Erwärmung der Erdatmosphäre bei.

2.3.2.2 Flüssige Reststoffe

Hierbei handelt es sich hauptsächlich um Waschwasser aus nassen Rauchgasreinigungsstufen. Diese Abwässer sind mit absetzbaren anorganischen Stoffen (ausgewaschene Flugstäube), gelösten Schwermetallionen und Salzen (überwiegend Natrium- und Calciumsalze der sauren Komponenten F, Cl, SO₂ und SO₃) belastet.

Tabelle 3 zeigt die mittlere Zusammensetzung des Rauchgaswaschwassers der öffentlichen SMVA Ebenhausen /34/ und die Anforderungen gemäß der 47. Abwasser-Verwaltungsvorschrift (47. AbVwV) für Müllverbrennungsanlagen, die ein Waschwasser vor dem Einleiten in eine Kläranlage durch eine Nachbehandlung in der SMVA erfüllen muß.

Schadstoff	47. AbwasserVwV		SMVA Ebenhausen Rohwasser
	Konzentration [mg/l]	Fracht [mg/t Müll]	
Cadmium Cd	0,05	15	0,11 - 2,400 mg/l
Quecksilber Hg	0,05	15	- 0,005 mg/l
Chrom Cr	0,50	150	0,01 - 2,000 mg/l
Nickel Ni	0,50	150	0,02 - 0,980 mg/l
Kupfer Cu	0,50	150	0,19 - 2,010 mg/l
Blei Pb	0,10	30	0,29 - 13,700 mg/l
Zink Zn	1	300	0,18 - 13,900 mg/l

Tab. 3: Grenzwerte gemäß 47. AbwasserVwV und mittlere Konzentration verschiedener Stoffe und Stoffgruppen im unbehandelten Waschwasser der SMVA Ebenhausen

Die Schwermetalle im Waschwasser liegen üblicherweise nicht in ausreichender Konzentration für ein wirtschaftliches Recycling vor. Einige Schwermetalle können mit unterschiedlichen Abscheidegraden über das 3R-Verfahren /35/, /36/ abgetrennt werden. Eine weitergehende Reinigung ist über die bekannten mechanischen, chemischen, biologischen und thermischen Verfahren der Wasseraufbereitung möglich /37/, /38/, /39/, /40/, /41/, /42/.

2.3.2.3 Feste Reststoffe

Wegen ihrer hohen Toxizität können Flugstäube, Schlämme aus der nassen Rauchgasreinigung (abgeschiedene Flugstäube) und Salze aus der Heißgasreinigung größtenteils nur auf Sondermülldeponien gebracht werden.

Auch die in der Bauwirtschaft /43/ als Pflastersteine, Schotter und hydraulische Bindemittel eingesetzten Aschen und Schlacken enthalten mobilisierbare Schwermetalle und müssen deswegen immer häufiger auf Deponien entsorgt werden, um eine

Kontamination des Bodens und des Grundwassers zu vermeiden. Demgegenüber steht ein Mangel an Deponien, der in den nächsten Jahren zu einer Verschärfung der Entsorgungssituation führen wird.

3. Sonderabfallverbrennung mit reinem Sauerstoff

Seit langem wird Sauerstoff bei der Stahl- und Glasherstellung und bei der Gewinnung von NE-Metallen genutzt /44/. Mitte der achtziger Jahre unternahm man erste Versuche, die Vorteile des reinen Sauerstoffs gegenüber der Luft bei der Verbrennung von Abfällen zu nutzen /45/. Im wesentlichen erreicht man durch die Abwesenheit der 79,05 Vol% Luftstickstoff folgende Vorteile, die zum Teil miteinander verknüpft sind:

- Reduzierung des Abgasvolumens
- Steigerung des Durchsatzes
- Senkung der Stickoxidemission
- Steigerung der Verbrennungstemperatur und Verbesserung des Zündverhaltens, dadurch
- Einsatz von Abfällen mit geringeren Heizwerten möglich
- Einsparung von Stützbrennerenergie
- Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeiten und damit
- niedrigere Konzentrationen an Produkten aus unvollständiger Verbrennung

Im Entsorgungsbereich wurden zuerst die Aufbereitung von Akkumulatorschrott und das Recycling von Kunststoffen mit Sauerstoff bekannt /87/, /88/, /89/, /90/, /91/, /92/, /93/, /94/, /95/. Verschiedene Autoren berichten über die Verwendung von sauerstoffangereicherter Verbrennungsluft /46/, /47/. Franke und Conrady /48/, /49/ zeigen, daß die Zufuhr von Sauerstoff in das Drehrohr und in die Nachbrennkammer der mit Luft betriebenen SMVA Biebesheim während der Faßaufgabe zu geringeren CO-Konzentrationen führt. Die gemessene Erhöhung der NO_x-Konzentration im Drehrohr ist auf die Oxidation des Luftstickstoffs zurückzuführen und könnte durch Umstellung des Prozesses auf reinen Sauerstoff vermieden werden.

Seit 1987 beschäftigt sich das "Institut für Chemische Technologie" (ICT) des Forschungszentrums Jülich mit der Nutzung reinen Sauerstoffs zur Sonderabfallverbrennung /50/, /51/. Dazu wurde in einer Laboranlage die Verflüchtigung von Schwermetallen bei der Verbrennung mit Sauerstoff untersucht /52/. Derzeit wird dieser Prozeß auf eine Technikumsanlage übertragen.

Im folgenden werden die theoretischen Vorteile der Verbrennung mit reinem Sauerstoff dargestellt.

3.1 Die Thermodynamik des Verbrennungsprozesses

Die Unterschiede in der Thermodynamik des Verbrennungsprozesses bei Verwendung von reinem Sauerstoff bzw. Luft sind Gegenstand dieses Kapitels.

3.1.1 Rauchgasmasse und -zusammensetzung

Zur Berechnung muß eine Elementaranalyse des Abfalls durchgeführt werden. Daraus ergeben sich die Masseanteile der Stoffkomponenten Kohlenstoff $c_{Ab} = m^*_C / m^*_{Ab}$, Wasser w_{Ab} , Wasserstoff h_{Ab} , Sauerstoff o_{Ab} , Schwefel s_{Ab} , Stickstoff n_{Ab} und Asche a_{Ab} im Abfall.

Es gilt

$$c_{Ab} + w_{Ab} + h_{Ab} + o_{Ab} + n_{Ab} + s_{Ab} + a_{Ab} = 1 \quad (1)$$

Der Mindestsauerstoffbedarf $o_{min} = m^*_{O2min} / m^*_{Ab}$ und der Mindestluftbedarf $l_{min} = m^*_{Lmin} / m^*_{Ab}$ zur vollständigen stöchiometrischen Verbrennung des Abfalls sind in Gleichung (2) und (3) angegeben.

$$o_{min} = 2,664 c_{Ab} + 7,937 h_{Ab} + 0,998 s_{Ab} - o_{Ab} \quad (2)$$

$$l_{min} = o_{min} / 0,232 \quad (3)$$

Die tatsächlich zugeführte spezifische Sauerstoffmasse $o = \underline{m}_{O2} = m^*_{O2} / m^*_{Ab}$ bzw. Luftmasse $l = \underline{m}_L = m^*_L / m^*_{Ab}$ ist mit dem Sauerstoffverhältnis Y_{O2} und dem Luftverhältnis Y_L bestimmt zu

$$o = m^*_{O2} / m^*_{Ab} = Y_{O2} o_{min} \quad \text{mit } o > o_{min}, Y_{O2} > 1 \quad (4)$$

$$l = m^*_L / m^*_{Ab} = Y_L l_{min} \quad \text{mit } l > l_{min}, Y_L > 1 \quad (5)$$

Die Rauchgasmasse m^*_{RG} erhält man aus einer Massenbilanz um den Feuerraum.

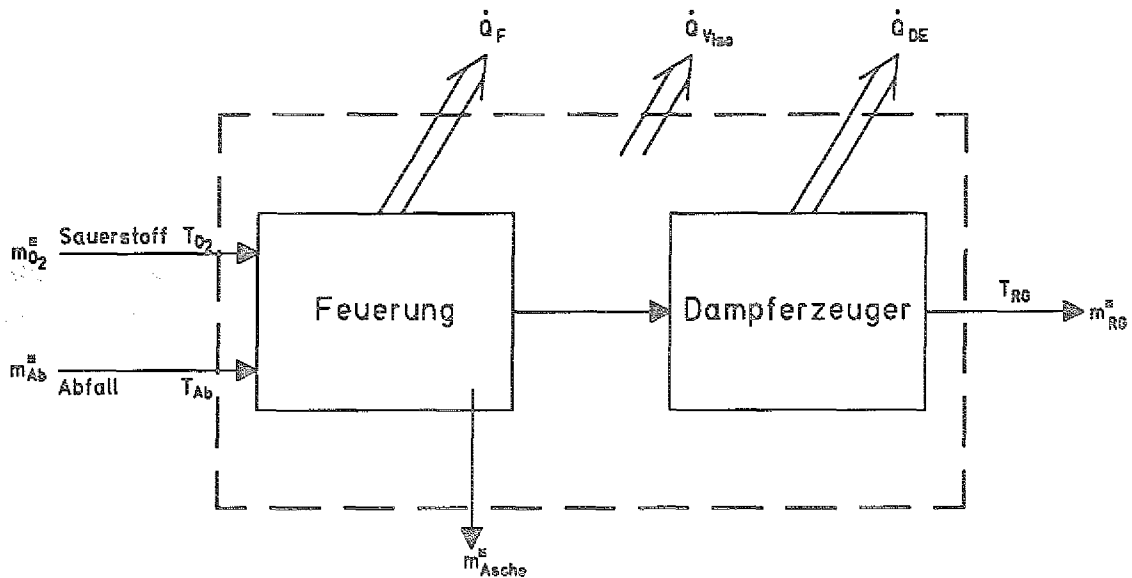


Abb. 2: Bilanzhülle um die Feuerung

Für den Bilanzraum in der Abbildung 2 lautet diese

$$m_{RG}^* = m_{Ab}^* - m_{Asche}^* + m_{O_2}^* \quad (6)$$

Mit spezifischen Größen läßt sich diese Gleichung darstellen als

$$\underline{m}_{RG,O_2} = 1 - a_{Ab} + Y_{O_2} \cdot o_{min} \quad (7)$$

$$\underline{m}_{RG,L} = 1 - a_{Ab} + Y_L \cdot l_{min} \quad (8)$$

Die Masseanteile der einzelnen Rauchgasbestandteile $\underline{m}_{iRG} = m_{iRG}^* / m_{Ab}^*$ berechnen sich wie aus Tabelle 4 zu ersehen.

Komponente	Molmasse kg/kmol	Rauchgasmasse und -zusammensetzung	
		Verbrennung mit O ₂	Verbrennung mit Luft
		spezifische Masse \bar{m}_{iRG,O_2} [kg/kg Abfall]	spezifische Masse $\bar{m}_{iRG,L}$ [kg/kg Abfall]
CO ₂	44,01	$3,664c_{Ab}$	$3,664c_{Ab}$
H ₂ O	18,02	$8,937h_{Ab} + w_{Ab}$	$8,937h_{Ab} + w_{Ab}$
SO ₂	64,06	$1,998s_{Ab}$	$1,998s_{Ab}$
O ₂	32,00	$(Y_{O_2} - 1)o_{min}$	$0,232(Y_L - 1)l_{min}$
N ₂	28,01	n_{Ab}	$0,768Y_L l_{min} + n_{Ab}$
Summe		\bar{m}_{RG,O_2}	$\bar{m}_{RG,L}$

Tab. 4: Berechnung der Rauchgaszusammensetzung bei vollständiger Verbrennung

3.1.2 Das Sauerstoffverhältnis

Das Sauerstoffverhältnis Y_{O_2} kann man laut Gleichung (4) aus dem Quotient der insgesamt zugeführten Sauerstoffmenge o und der zur vollständigen Verbrennung mindestens benötigten Sauerstoffmenge o_{min} berechnen

$$Y_{O_2} = o / o_{min} = \sum n_{O_2, zu}^* / \sum n_{O_2, min}^* \quad (9)$$

Da im allgemeinen keine Elementaranalyse des Abfalls vorliegt, können o , o_{min} und damit auch Y_{O_2} nicht a priori berechnet werden. Eine a posteriori Berechnung ist aber aus der Analyse der Volumenanteile der einzelnen Rauchgaskomponenten am Gesamtvolumen nach der Verbrennung möglich. Y_{O_2} ergibt sich dann als der Quotient aus der insgesamt im Rauchgas befindlichen Molzahl Sauerstoff und der zur vollständigen Verbrennung des Rauchgases insgesamt notwendigen Sauerstoffmenge

$$Y_{O_2} = \frac{\sum n_{O_2, RGges}^*}{\sum n_{O_2, RGmin}^*} \quad (10)$$

Die gesamte im Rauchgas befindliche Molzahl Sauerstoff $\sum n_{O_2, RGges}^*$ bestimmt sich als Summe aus Sauerstoffüberschuß n_{O_2} und der in den Rauchgaskomponenten gebundenen Sauerstoffmenge

$$\sum n_{O_2, RGges}^* = n_{O_2} + n_{CO_2} + n_{SO_2} + \frac{1}{2}(n_{H_2O} + n_{NO}) + \frac{1}{2}n_{CO} \quad (11)$$

Die zur stöchiometrischen Verbrennung insgesamt benötigte Molzahl Sauerstoff setzt sich zusammen aus der Sauerstoffmenge in den vollkommen verbrannten Rauchgaskomponenten und der zur vollständigen Umsetzung der anderen Komponenten noch benötigten Molzahl

$$\Sigma n_{O_2, RGmin}^* = n_{CO_2} + n_{SO_2} + \frac{1}{2} (n_{H_2O} + n_{CO}) \quad (12)$$

Die Gleichungen (11) und (12) in Gleichung (10) eingesetzt, folgt für das Sauerstoffverhältnis

$$Y_{O_2} = \frac{n_{O_2} + n_{CO_2} + n_{SO_2} + \frac{1}{2} [n_{H_2O} + n_{CO} + n_{NO}]}{n_{CO_2} + n_{SO_2} + \frac{1}{2} [n_{H_2O} + n_{CO}]} \quad (13)$$

Mit der Zustandsgleichung idealer Gase bei konstantem Druck und Temperatur, sowie den Volumenverhältnissen (Raumanteilen) $r_i = V_{iRG} / V_{RG}$ und den Verhältnissen der Molmassen $\delta_i = M_{O_2} / M_i$ berechnet sich das Sauerstoffverhältnis letztendlich zu

$$Y_{O_2} = \frac{r_{O_2} + \delta_{CO_2} r_{CO_2} + \delta_{SO_2} r_{SO_2} + \frac{1}{2} [\delta_{H_2O} r_{H_2O} + \delta_{CO} r_{CO} + \delta_{NO} r_{NO}]}{\delta_{CO_2} r_{CO_2} + \delta_{SO_2} r_{SO_2} + \frac{1}{2} [\delta_{H_2O} r_{H_2O} + \delta_{CO} r_{CO}]} \quad (14)$$

Zu beachten ist, daß sich die Volumenanteile r_i auf das feuchte Rauchgas beziehen. Je nach Analyseverfahren liegen diese nur für das trockene Abgas vor und müssen zunächst auf das feuchte Gas umgerechnet werden.

3.1.3 Energetik

3.1.3.1 Energiebilanz

Um eine Energiebilanz aufstellen zu können, werden folgende Annahmen getroffen:

- es liegt ein stationärer Fließprozeß vor
- die kinetischen und potentiellen Energien sind vernachlässigbar
- der Energieinhalt der Aschen wird vernachlässigt (tatsächlich wird dem Feuer-
raum rund 30% der Wärme über die Schmelzschlacke entzogen)

- alle Gase verhalten sich ideal, d.h. ihre Enthalpien sind unabhängig vom Druck
- im Bereich von 0 bis 25° C ist die Enthalpieänderung des Heizwertes vernachlässigbar gering und
- einsetzende Dissoziationsvorgänge der Rauchgaskomponenten oberhalb 1500° C werden nicht berücksichtigt.

Für den bereits genannten Bilanzraum in Abbildung 2 folgt aus dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik für einen stationären Fließprozeß durch den Feuerraum

$$Q_F^* + Q_{\text{Viso}}^* + Q_{\text{DE}}^* = \dot{m}_{\text{RG}}^* h_{\text{RG}}(T_{\text{RG}}) - [\dot{m}_{\text{Ab}}^* h_{\text{Ab}}(T_{\text{Ab}}) - \dot{m}_{\text{O}_2}^* h_{\text{O}_2}(T_{\text{O}_2})] \quad (15)$$

Mit $\underline{m}_{\text{RG,O}_2} = \dot{m}_{\text{RG,O}_2}^* / \dot{m}_{\text{Ab}}^*$, $q = Q^* / \dot{m}_{\text{RG,O}_2}^*$, $o = \underline{m}_{\text{O}_2} = Y_{\text{O}_2} o_{\text{min}}$ sowie einem neuen, willkürlichen Bezugszustand T_0 , um die Enthalpiekonstanten des Rauchgases, des Abfalls und des Sauerstoffs aufeinander abzustimmen, folgt

$$q_F + q_{\text{Viso}} + q_{\text{DE}} = \underline{m}_{\text{RG,O}_2} [h_{\text{RG}}(T_{\text{RG}}) - h_{\text{RG}}(T_0)] - [h_{\text{Ab}}(T_{\text{Ab}}) - h_{\text{Ab}}(T_0)] - Y_{\text{O}_2} o_{\text{min}} [h_{\text{O}_2}(T_{\text{O}_2}) - h_{\text{O}_2}(T_0)] - [h_{\text{Ab}}(T_0) + h_{\text{O}_2}(T_0) - h_{\text{RG}}(T_0)] \quad (16)$$

Die letzte Klammer wird als spezifischer Heizwert $h_{\text{uAb}}(T_0)$ des Abfalls bezeichnet und beinhaltet die spezifischen Enthalpien des Abfalls, des Rauchgases und des Sauerstoffs bei der Bezugstemperatur T_0

$$h_{\text{uAb}}(T_0) = h_{\text{Ab}}(T_0) + h_{\text{O}_2}(T_0) - h_{\text{RG}}(T_0) \quad (17)$$

Geht man zu Celsiusstemperaturen über und beschreibt die spezifischen Enthalpien durch die mittleren spezifischen Wärmekapazitäten zwischen t_0 und t , ergibt sich

$$q_F + q_{\text{Viso}} + q_{\text{DE}} = h_{\text{uAb}}(t_0) + c_{\text{pAb}} (t_{\text{Ab}} - t_0) + Y_{\text{O}_2} o_{\text{min}} c_{\text{pO}_2} (t_{\text{O}_2} - t_0) - \underline{m}_{\text{RG,O}_2} c_{\text{pRG}} (t_{\text{RG}} - t_0) \quad (18)$$

Die mittlere spezifische Wärmekapazität des Rauchgases berechnet sich dabei entsprechend der Masseanteile der Einzelkomponenten im Rauchgas.

Wählt man als Bezugspunkt $t_0 = 0^\circ \text{C}$ und vernachlässigt die üblicherweise kleinen Enthalpieänderungen des Abfalls zwischen t_0 und t_{Ab} , so lautet Gleichung (18)

$$q_F + q_{\text{Viso}} + q_{\text{DE}} = h_{\text{uAb}}(t_0) + Y_{\text{O}_2} o_{\text{min}} c_{\text{pO}_2} t_{\text{O}_2} - \underline{m}_{\text{RG,O}_2} c_{\text{pRG}} t_{\text{RG}} \quad (19)$$

und entsprechend für die Luftverbrennung

$$q_F + q_{\text{VISO}} + q_{\text{DE}} = h_{\text{uAb}}(t_0) + Y_L I_{\text{min}} c_{\text{pL}} t_L - \underline{m}_{\text{RG,L}} c_{\text{pRG}} t_{\text{RG}} \quad (20)$$

3.1.3.2 Heizwert

In der Regel ist Abfall ein heterogener Brennstoff bestehend aus chemischen Verbindungen und Gemischen. Ihre Verbrennungswärmen setzen sich aus den Oxidationsenergien der enthaltenen brennbaren Elemente und der positiven oder negativen Bindungsenergie der chemischen Verbindungen zusammen. Es ist folglich nicht möglich, den Heizwert eines Abfalls aus der Elementaranalyse mit den bekannten Mischungsregeln zu berechnen. Eine genaue Bestimmung ist nur experimentell durch kalorimetrische Messungen z.B. nach DIN 51900 (Bezugstemperatur $t_0 = 25^\circ \text{C}$) möglich.

Durch den Vergleich von Elementaranalyse und Experiment wurden von einigen Autoren statistische Beziehungen ermittelt, die eine näherungsweise Berechnung des Heizwertes aus der Elementaranalyse erlauben.

In /53/ ist für feste Brennstoffe die s.g. Verbandsformel zu finden

$$h_{\text{u1}} = 1000 (33,9 c_{\text{Ab}} + 121,4 h_{\text{Ab}} + 10,5 s_{\text{Ab}} - 15,2 o_{\text{Ab}} - 2,44 w_{\text{Ab}}) \quad \text{in kJ / kg} \quad (21)$$

Nach Boie /54/ gilt für Steinkohle und Koks die Beziehung

$$h_{\text{u2}} = 34800 c_{\text{Ab}} + 93800 h_{\text{Ab}} + 10400 s_{\text{Ab}} + 6280 n_{\text{Ab}} - 10800 o_{\text{Ab}} - 2450 w_{\text{Ab}} \quad \text{in kJ/kg} \quad (22)$$

3.1.3.3 Adiabate Verbrennungstemperatur und energetischer Wirkungsgrad

Löst man Gleichung (19) nach t_{RG} hin auf, so ergibt sich

$$t_{\text{RG,O2}} = (h_{\text{uAb}} + Y_{\text{O2}} o_{\text{min}} c_{\text{pO2}} t_{\text{O2}} - q_F - q_{\text{VISO}} - q_{\text{DE}}) / \underline{m}_{\text{RG,O2}} c_{\text{pRG}} \quad (23)$$

Im Falle einer adiabaten Feuerung ohne Isolationsverluste und Dampferzeugung ($q_F = q_{\text{VISO}} = q_{\text{DE}} = 0$) ergibt sich die adiabate Rauchgastemperatur t_{ad}

$$t_{\text{RG,O2}} = t_{\text{ad,O2}} = (h_{\text{uAb}} + Y_{\text{O2}} o_{\text{min}} c_{\text{pO2}} t_{\text{O2}}) / \underline{m}_{\text{RG,O2}} c_{\text{pRG}} \quad (24)$$

$$t_{\text{RG,L}} = t_{\text{ad,L}} = (h_{\text{uAb}} + Y_L I_{\text{min}} c_{\text{pL}} t_L) / \underline{m}_{\text{RG,L}} c_{\text{pRG}} \quad (25)$$

Zur Beurteilung der Güte des Prozesses kann der energetische Wirkungsgrad herangezogen werden. Wird der Sauerstoff bzw. die Luft bei Umgebungstemperatur in den Feuerraum eingebracht, kann die zugeführte Sauerstoff- bzw. Luftenthalpie vernachlässigt werden. Der energetische Wirkungsgrad ist dann definiert zu

$$\eta = \text{Nutzen} / \text{Aufwand} = q_{DE} / h_{uAb} \quad (26)$$

Da das Rauchgas nicht auf t_0 zurückgekühlt wird, ist die Enthalpiedifferenz zwischen t_{RG} und t_0 als Verlustenthalpie zu betrachten. Die Rauchgasverluste q_{VRG} werden durch die folgenden Gleichungen beschrieben

$$q_{VRG,O2} = \dot{m}_{RG,O2} c_{pRG} t_{RG,O2} \quad (27)$$

$$q_{VRG,L} = \dot{m}_{RG,L} c_{pRG} t_{RG,L} \quad (28)$$

Für den energetischen Wirkungsgrad ergibt sich mit den Gleichung (19) und (27) bzw. (20) und (28)

$$\eta_{O2} = 1 - (q_{VRG,O2} + q_{V_{iso}}) / h_{uAb} \quad (29)$$

$$\eta_L = 1 - (q_{VRG,L} + q_{V_{iso}}) / h_{uAb} \quad (30)$$

3.1.3.4 Berechnungen am Beispiel eines Modellabfalls

Für den Modellabfall wird eine Elementarzusammensetzung angenommen, die ungefähr der Zusammensetzung fester Sonderabfälle entspricht, wie sie in einer SMVA anfallen.

- Elementaranalyse des Modellabfalls:

$c_{Ab} = 0,55$; $w_{Ab} = 0,02$; $h_{Ab} = 0,015$; $o_{Ab} = 0,095$; $s_{Ab} = 0,01$; $n_{Ab} = 0,01$; $a_{Ab} = 0,3$;

- Mindestsauerstoff- und Mindestluftbedarf:

$$o_{min} = 1,50 \text{ kg O}_2 / \text{kg Abfall}$$

$$l_{min} = 6,46 \text{ kg Luft} / \text{kg Abfall}$$

- Rauchgasmasse und -zusammensetzung:

Rauchgasmasse und -zusammensetzung sind in Tabelle 5 für verschiedene Sauer-

Brenn- gas	Luft-/ O ₂ -Ver- hältnis	spez. Masse $m_{iRG} = m_{iRG}^*/m^*_{Ab}$					$m_{RG} = m_{RG}^*/m^*_{Ab}$	
		O ₂	CO ₂	SO ₂	N ₂	H ₂ O	m_{RG,O_2}	$m_{RG,L}$
O ₂ Luft	Y _{O₂} =1	0	0,916	0,009	0,005	0,070	2,199	7,16
	Y _L =1	0	0,281	0,002	0,694	0,022		
O ₂ Luft	1,5	0,254	0,683	0,006	0,003	0,052	2,949	10,39
	1,5	0,072	0,194	0,002	0,717	0,015		
O ₂ Luft	2	0,405	0,545	0,005	0,003	0,042	3,698	13,62
	2	0,110	0,148	0,001	0,729	0,011		

Tab. 5: Rauchgaszusammensetzung bei der Verbrennung eines Modellabfalls

stoff- und Luftverhältnisse zusammengefaßt.

Dargestellt sind die stöchiometrische Verbrennung ohne Sauerstoffüberschuß $Y = 1$ und die realen Überschüsse in Sondermüllverbrennungsanlagen $Y = 2$.

- Heizwert:

$$h_{u1} = 19.078,2 \text{ kJ/kg} \text{ und } h_{u2} = 19.683,4 \text{ kJ/kg}$$

Im folgenden wird als Heizwert der Mittelwert $h_{uAb} = 19.380,8 \text{ kJ/kg}$ verwendet.

- Verbrennungstemperatur und energetischer Wirkungsgrad:

Erstellt man h,t-Diagramme (Enthalpie-Temperatur-Diagramme) mit extrapolierten mittleren Wärmekapazitäten aus /55/, /56/, so lassen sich die Rauchgastemperaturen graphisch ermitteln. Für verschiedene Betriebszustände sind die maximal zu erreichenden Temperaturen aus Tabelle 6 zu entnehmen. Da keine anderen Literaturdaten vorlagen, wurden die Isolationsverluste mit dem für Großkraftwerke üblichen Wert von einem Prozent des eingebrachten Heizwertes abgeschätzt /96/. Aufgrund des ungünstigeren Oberflächen/Volumen-Verhältnisses bei den allgemein kleineren MVAs liegen die Isolationsverluste oberhalb dieser Abschätzung.

Mit dieser Annahme für die Verlustwärme sind ebenfalls die energetischen Wirkungsgrade für eine Rauchgasaustrittstemperatur von 300° C berechnet worden.

Wärmeabgabe	Rauchgastemperatur [°C]		Wirkungsgrad [%]		
	$Y_{O_2}=Y_L=1$	$Y_{O_2}=Y_L=2$	$Y_{O_2}=Y_L=1$	$Y_{O_2}=Y_L=2$	
$q_F=q_{Viso}=q_{DE}=0$	$t_{max} = t_{ad,02}$	6230	4080	0	0
	$t_{max} = t_{ad,L}$	2200	1260	0	0
$q_{Viso}=0,01hu_{Ab}$	$t_{max} = t_{RG,02}$	6100	3960	0	0
	$t_{max} = t_{RG,L}$	2170	1260	0	0
$q_{Viso}=0,01hu_{Ab}$	$t_{RG,02}$	300	300	95,5	93,3
	$t_{RG,L}$	300	300	87,5	77,2

Tab. 6: Rauchgastemperaturen bei Verbrennung eines Modellabfalls

3.1.4 Reaktionskinetik

Gegeben sei eine einseitig gerichtete, bimolekulare Reaktion



wobei μ_i die stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktion darstellen. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Eduktes A in einem Reaktionsraum mit konstantem Volumen wird beschrieben durch das Produkt aus der Geschwindigkeitskonstanten $k_{(T)}$ und den Konzentrationen der Edukte jeweils potenziert mit ihren partiellen Reaktionsordnungen n_i /57/, /58/, /59/, /60/

$$-R_A = k_{(T)} c_A^{n_A} c_B^{n_B} \quad (32)$$

Mit Hilfe der Gleichung von Arrhenius läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k näher untersuchen

$$k_{(T)} = k_0 e^{-(E/RT)} \quad (33)$$

Da die Aktivierungsenergie E , die universelle Gaskonstante R und der Häufigkeitsfaktor k_0 temperaturunabhängig sind, nimmt mit steigender Verbrennungstemperatur die Geschwindigkeitskonstante und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit zu.

Wird reiner Sauerstoff im Reaktionsraum verwendet, so steigt wegen der entfallenden Verdünnung durch atmosphärischen Stickstoff die Eduktkonzentration von A. Gleichung (32) läßt erkennen, daß dies ebenfalls eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt.

3.1.5 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Aus der Verbrennungsrechnung für den Modellabfall treten einige Vorteile der Abfallverbrennung mit reinem Sauerstoff hervor:

1) Rauchgasvolumen:

- Für die stöchiometrische Verbrennung entsteht bei dieser Zusammensetzung eines Modellabfall 3,25 mal weniger Rauchgas als bei der Verbrennung mit Luft. Dieses Verhältnis vergrößert sich weiter zugunsten der O_2 -Verbrennung, je höher Y ist und je weniger Ballast (Feuchte, Asche) der Abfall enthält.

Folgen: Wird die Durchsatzmenge beibehalten, sind bei gleichem Bauvolumen längere Verweilzeiten denkbar. Kostengünstiger ist ein reduziertes Bauvolumen, um die Verweilzeiten beizubehalten. Werden sowohl Bauvolumen als auch Verweilzeiten nicht verändert, ist eine Durchsatzsteigerung möglich.

2) Rauchgaszusammensetzung:

- die Hauptbestandteile des Rauchgases sind CO_2 und H_2O und -abhängig vom Sauerstoffverhältnis- auch O_2 .

Folgen: Kondensiert man das Wasser aus, so läßt sich das CO_2 zur Minderung der CO_2 -Emissionen nach einer zusätzlichen Reinigung weiter nutzen. Eine rauchgasfreie (emissionslose) Abfallverbrennung wird denkbar /97/, /98/.

3) Stickoxide:

- die oxidierbare Stickstoffmasse beschränkt sich auf den durch den Abfall eingebrachten Stickstoff.

Folgen: Sonderabfälle mit großer Stickstoffbelastung können ohne Nachreinigung des Rauchgases verbrannt werden, ohne die Grenzwerte der TA-Luft zu überschreiten.

4) Verbrennungstemperatur und Zündverhalten:

- höhere Verbrennungstemperaturen können erreicht und gehalten werden.

Folgen: Dies ist insbesondere bei heizwertarmen Abfallarten von Interesse, da

mit reduziertem Einsatz der Stützbrenner die Mindesttemperaturen erreicht werden können.

5) Energienutzung:

- eine verbesserte Energieverwertung des Brennstoffs Abfall ist durch höhere energetische Wirkungsgrade bei der Dampferzeugung möglich.

6) Reaktionskinetik:

- höhere Verbrennungstemperaturen und Eduktkonzentrationen führen zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten. Hieraus ergibt sich für eine bestimmte Reaktionszeit ein höherer Umsatz, d.h. die Restkonzentrationen an Schadstoffen sind geringer.

3.2 Verfahrenstechnische Auswirkungen

Aufgrund der veränderten thermodynamischen und reaktionskinetischen Bedingungen bei einer Verbrennung mit reinem Sauerstoff, ist eine positive Auswirkung auf die im Kapitel 2.3.2 beschriebene Schadstoffproblematik bei SMVA's zu erwarten.

3.2.1 Feste Reststoffe

Schmelzschlacke:

Die entstehende Schlacke darf keine oder nur noch schwer auslaugbare Schadstoffe enthalten. Schlacken dieser Qualität sind nur bei gutem Ausbrand und in Form erstarrter glasartiger Schmelzen erreichbar /61/. Nicht ausgetriebene, hochgiftige Verbindungen von Blei, Cadmium, Arsen u.a. Schadstoffen können durch die bei hohen Temperaturen und im schmelzflüssigen Zustand stattfindenden Umwandlungsprozesse auslaugfest in der Glasmatrix verankert und damit inertisiert werden /62/. Abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Abfalls sind zur Erzeugung solcher Schmelzen Verbrennungstemperaturen zwischen 1.000 und 1500° C notwendig. Da die Verbrennung mit konzentriertem Sauerstoff bei einem höheren Temperaturniveau stattfindet, sind schmelzflüssige Schlacken leichter zu erreichen. Desweiteren werden mehr Schadstoffe in die Gasphase verflüchtigt. Eine Verwertung dieses Wertstoffes in der Bauindustrie wäre denkbar.

Flugasche:

Eine Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit in der Feuerung mindert den Ausstrom von Partikeln. Eine höhere Verbrennungstemperatur bewirkt bei gleichzeitig verringerter Rauchgasmasse dampfdruckabhängig eine Anreicherung der Schwermetalle in der Gasphase. Ihre Kondensation auf der reduzierten Flugstaubmasse führt zu einer Anreicherung dieser Elemente im Flugstaub im Vergleich zum Prozeß mit Luft. Eine daraus resultierende höhere Auslaugrate in der Naßwäsche erleichtert ein Recycling der Schwermetalle.

3.2.2 Gasförmige Reststoffe

3.2.2.1 Schwefeloxide und Halogenwasserstoffe

Betroffen sind neben Schwefel insbesondere die Halogene Chlor und Fluor. Diese Elemente und ihre im Abfall vorliegenden Verbindungen sind auch bei der Verbrennung mit reinem Sauerstoff feuerungstechnisch nicht zu beeinflussen. Ihre Siedepunkte liegen heute schon weit unterhalb der vorgeschriebenen Mindesttemperaturen.

In diesem Zusammenhang scheint nur die Nutzung der im Verhältnis zur Verbrennung mit Luft großen Wassermenge im Rauchgas geeignet, durch eine Rauchgaskondensation in der nassen Wäsche sowohl eine verbesserte Abscheidung dieser Verbindungen als auch der Feinstäube zu erreichen.

Arbeiten zu dieser Fragestellung werden im ICT durchgeführt /63/. Erste Ergebnisse zeigen ein gutes Abscheideverhalten bei Feinststäuben, wenn die Kondensation des gesättigten Rauchgases durch Besprühen mit kaltem Waschwasser eingeleitet wird.

3.2.2.2 Organische Stoffe

Denkbare Bildungsmechanismen für Dioxine und Furane sind /64/, /65/, /66/:

- 1) Dioxine / Furane sind im Abfall enthalten und werden in der Feuerung bei zu kurzer Verweilzeit und zu kleiner Verbrennungstemperatur nicht ausreichend zerstört
- 2) Dioxine / Furane werden aus im Abfall und/oder im Rauchgas enthaltenen chlorierten Kohlenwasserstoffen (C_nH_m), s.g. Precursoren (chlorierte Benzole

und Phenole, polychlorierte Biphenyle etc.) neu gebildet und

- 3) Dioxine / Furane entstehen katalytisch im Temperaturbereich von ca. 200-400° C (E-Filter, Dampferzeuger) neu aus nicht-chlorierten Kohlenwasserstoffen und anorganischen Chlorverbindungen, die am ausgetragenen Flugstaub gebunden sind.

Die Verbrennung mit reinem Sauerstoff wird mit höheren Reaktionsgeschwindigkeiten und den möglichen längeren Verweilzeiten zur besseren Umsetzung aller organischen Materialien zu CO₂ führen (Mechanismus 1). Die gasseitige (Mechanismus 2) und die katalytische Bildung (Mechanismus 3) von Dioxinen und Furanen reduziert sich ebenfalls durch niedrigere Ausgangskonzentrationen bzgl. chlorierter und nicht-chlorierter Kohlenwasserstoffe. Zusätzlich steht der katalytischen Bildung weniger aktive Oberfläche mit chlorierten anorganischen Verbindungen zur Verfügung, da die Anzahl ausgetragener Staubpartikel kleiner wird.

Von einer theoretischen Abschätzung des notwendigen Temperatur/Verweilzeit-Profiles berichtet /67/. Die Zersetzung von Tetrachlordibenzodioxin (TCDD) -einem der thermisch stabilsten organischen Spurenschadstoffe- wird unter der Annahme, daß kein Sauerstoff zur Verfügung steht und keine Temperaturspitzen im Flammenbereich vorkommen, untersucht. Bei einer vorgegebenen Anfangskonzentration von 0,1 g/m_N³ TCDD und einer Verweilzeit von 3 Sekunden ist mindestens eine Temperatur von 1.000° C notwendig, um ein Verhältnis von End- zu Anfangskonzentration von 10⁻¹⁰ zu erreichen.

Temperaturen über 1.000° C mit einer Verweilzeit des Rauchgases von mindestens 3 Sekunden sollten zur gewünschten Reduzierung aller organischen Komponenten führen.

3.2.2.3 Stickoxide

Durch Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts mit steigender Temperatur tritt Stickstoffmonoxid als Hauptkomponente des bei der Verbrennung entstehenden NO_x auf. NO kann auf dreierlei Weise gebildet werden /68/, /69/:

- Thermisches-NO: Luftstickstoff reagiert mit Sauerstoff
- Promptes-NO: Luftstickstoff wird mit Kohlenwasserstofffragmenten (CH, CH₄)

an der Flammenfront zum Zwischenprodukt HCN und anschließend mit Sauerstoff zu NO umgesetzt

- Brennstoff-NO: Stickstoffhaltiges, organisches Material zerfällt zu HCN und reagiert mit Sauerstoff zu NO.

Da die Bildungsrate des Thermischen-NO bei 1300° C ein Maximum erreicht, muß durch ein gasdichtes Feuerungssystem die Zufuhr von Luftstickstoff (Fehlluft) unterdrückt werden.

3.2.3 Zusammenfassung

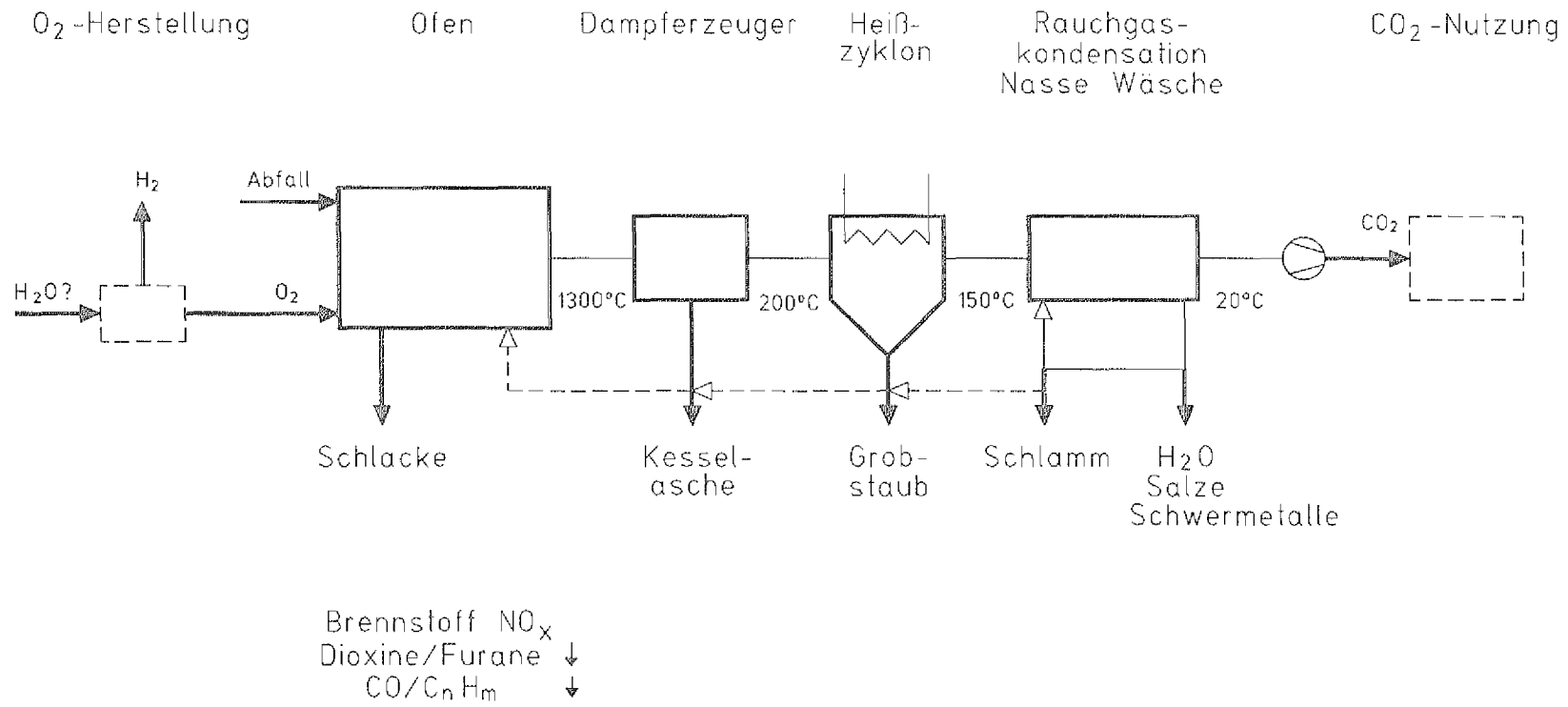
Um die zuvor dargestellten möglichen Vorteile zu erreichen, könnte das Fließbild einer Sondermüllverbrennungsanlage mit reinem Sauerstoff wie in Abbildung 3 dargestellt aussehen

Diese Anlage zeichnet sich durch folgende Merkmale aus:

- Verbrennungstemperatur mindestens 1300° C
- Verweilzeit aller Gase mindestens 3 sec
- Luftausschluß
- kein Trocken-Elektrofilter zur Vorentstaubung, sondern ein Zyklon zur Grobentstaubung
- Kondensationswäscher mit Feinststaubabscheidung und Schwermetallelution in 5° C kalter, saurer Waschflüssigkeitvorlage zur Schwermetallrückgewinnung
- Rückführung des Flugstaubs aus dem Dampferzeuger, des Grobstaubs aus dem Zyklon und des ausgelaugten Schlammes aus dem Kondensationswäscher in die Feuerung zur erneuten Verdampfung der flüchtigen Bestandteile und zum Einbinden nicht-flüchtiger Bestandteile in die Schmelzschlacke.
- Nutzung des anfallenden CO₂.

Dieses Verfahren zur thermischen Abfallbehandlung unter Zerstörung oder Abtrennung der Schadstoffe (TAZAS-Prozeß) wird in dieser Arbeit untersucht.

Abb. 3: Fließbild einer Sondermüllverbrennungsanlage mit reinem Sauerstoff (TAZAS-Prozess)



An dieser Stelle ist die Frage nach einer kostengünstigen Quelle für den benötigten Sauerstoff zu stellen. Bedenkt man, daß langfristig an die Einführung des Energieträgers Wasserstoff in unserer Industriegesellschaft gedacht wird, so würde Sauerstoff z.B. als *"Abfallprodukt"* der Wasserstoffelektrolyse mit der erforderlichen Reinheit in großen Mengen zur Verfügung stehen.

Selbst wenn diese Einführung nicht geschehen sollte, kann Sauerstoff in genügend großer Menge, ob flüssig oder gasförmig, von konventionellen Anlagen erzeugt werden.

4. Betrachtungen zur Wirtschaftlichkeit

Häufig werden als Argument gegen die Verbrennung mit konzentriertem O_2 die hohen Kosten der Sauerstoffherstellung herangezogen. Der nachfolgende Vergleich der Investitions- und Betriebskosten beider Verbrennungsprozesse zeigt, daß die Verbrennung mit reinem O_2 neben ökologischen auch ökonomische Vorteile mit sich bringen kann.

Investitionskosten:

Die Investitionskosten einer konventionellen SMVA mit 60.000 t/a Jahresdurchsatzleistung liegen 1990 bei rund 350 Mio. DM für eine komplette Anlage. 60 Prozent dieser Kosten werden zur Errichtung der gesamten Rauchgasreinigungsanlage aufgewendet. Die Entstickungsanlage ist mit etwa 10 Prozent der Gesamtinvestition zu verbuchen /70/.

Wie gezeigt, kann bei O_2 -Einsatz das Bauvolumen bei gleicher Durchsatzleistung bis auf ein Fünftel reduziert werden. Da die Investitionskosten nicht in gleichem Maße sinken wie die Baugröße, wird für ein um zwei Drittel reduziertes Bauvolumen lediglich ein Rückgang des Investitionsvolumens um 50 Prozent angenommen.

Bei der Verbrennung mit reinem Sauerstoff entfällt zwar die Entstickungsanlage in der Rauchgasreinigung, dafür wird allerdings wegen der kostengünstigen kurzen Transportwege eine on-site Anlage zur Sauerstoffproduktion notwendig.

Legt man den in Kapitel 3 vorgestellten Modellabfall und ein Sauerstoffverhältnis von 1,5 zugrunde, so ergibt sich nach Gleichung (4) für einen Jahresdurchsatz von 60.000 t/a ein Sauerstoffbedarf von 135.000 t/a. In dieser Größenordnung ist derzeit die Herstellung des Sauerstoffs in kryogenen Anlagen wirtschaftlich am interessantesten. Die Investitionskosten einer solchen Anlage mit der geforderten Jahreskapazität liegen derzeit bei rund 35 Mio. DM /71/.

Eine Gegenüberstellung der Investitionskosten für beide Prozeßvarianten zeigt Tabelle 7. Der Neubau einer Sondermüllverbrennungsanlage mit reinem, technischen Sauerstoff läßt mit 160 Mio. DM nahezu eine Halbierung der Investitionskosten im Vergleich zu konventionellen Verbrennungsanlagen erwarten.

Anlage	Verbrennung mit O ₂	Verbrennung mit Luft
Feuerung	70	140
Rauchgasreinigung:		
1) NO _x	/	35
2) Rest	90	175
Sauerstoff	35	/
Summe	193	350

Tab. 7: Gegenüberstellung der Investitionskosten in Millionen DM

Betriebskosten:

Die jährlichen Betriebskosten beider Müllverbrennungsanlagen sind etwa gleich hoch anzusetzen. Zusätzliche Betriebskosten entstehen bei der Sauerstoffproduktion.

Die benötigte Sauerstoffmasse entspricht einem Normvolumen von 100 Mio. m_N³/a. Die Betriebskosten zur Erzeugung eines Normkubikmeters Sauerstoff in einer kryogenen Anlage kann mit 0,15 DM/m_N³ angesetzt werden /71/. Es ergeben sich jährlich 15 Mio. DM Betriebskosten zur Herstellung des Sauerstoffs.

Kostenvergleich:

Eine Sondermüllverbrennungsanlage, die konzentrierten Sauerstoff zur Verbrennung nutzt, kann trotz höherer Betriebskosten etwa 11 Jahre betrieben werden, bis eine Gesamtkostenäquivalenz eintritt. Dies entspricht etwa der Hälfte der normalen Nutzungsdauer einer SMVA.

Dieser Break-even-Point von 11 Jahren verschiebt sich weiter zu längeren Zeiträumen, wenn man berücksichtigt, daß folgende Aktivposten im Kostenvergleich bisher nicht berücksichtigt wurden:

- höhere Dampfgutschriften aufgrund besserer Wirkungsgrade
- Gutschriften aus dem Verkauf von Argon und Stickstoff aus der Luftzerlegung
- Gewinne aus dem Verkauf von Flugstäuben, die mit Schwermetallen hochangereichert sind
- die notwendigen Sauerstoffüberschüsse für die vollkommene Verbrennung sind kleiner als angenommen
- wirtschaftliche Nutzung des Rauchgas-Kohlendioxids. Die derzeit diskutierte Klimaschutzsteuer für CO₂ würde dann nicht mehr anfallen und

5. Versuchsanlage zur Verbrennung von Abfällen mit reinem Sauerstoff

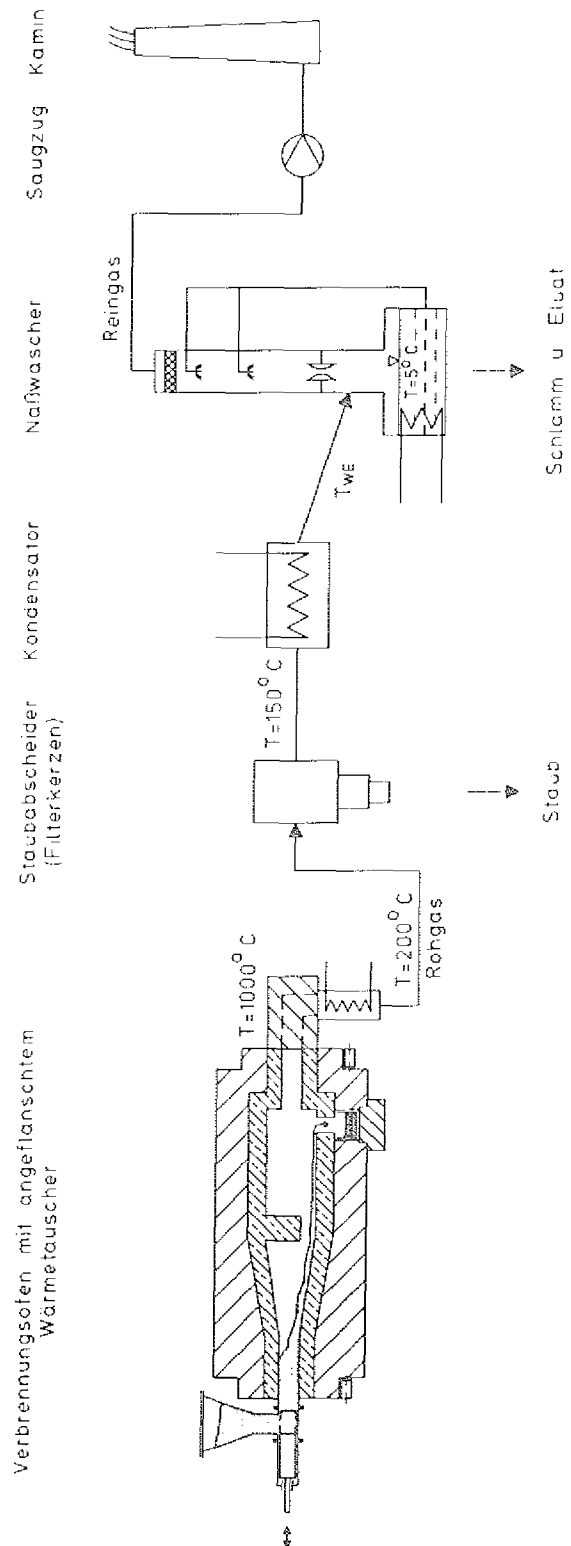


Abb. 4: Schematische Darstellung der Technikumsanlage (Schwefelkofenanlage)

5.1 Beschreibung der Technikumsanlage

In Abbildung 4 ist der Aufbau der Technikumsanlage skizziert. Folgende Anlagenteile waren bisher im Prozeß vorhanden:

- Verbrennungssofen mit angeflanschem Wärmetauscher
- Staubabscheider mit Filterkerzen der Porosität $10\ \mu\text{m}$
- Kondensator
- einstufiger Naßwäscher
- Saugzuggebläse
- Kamin

5.1.1 Verbrennungssofen

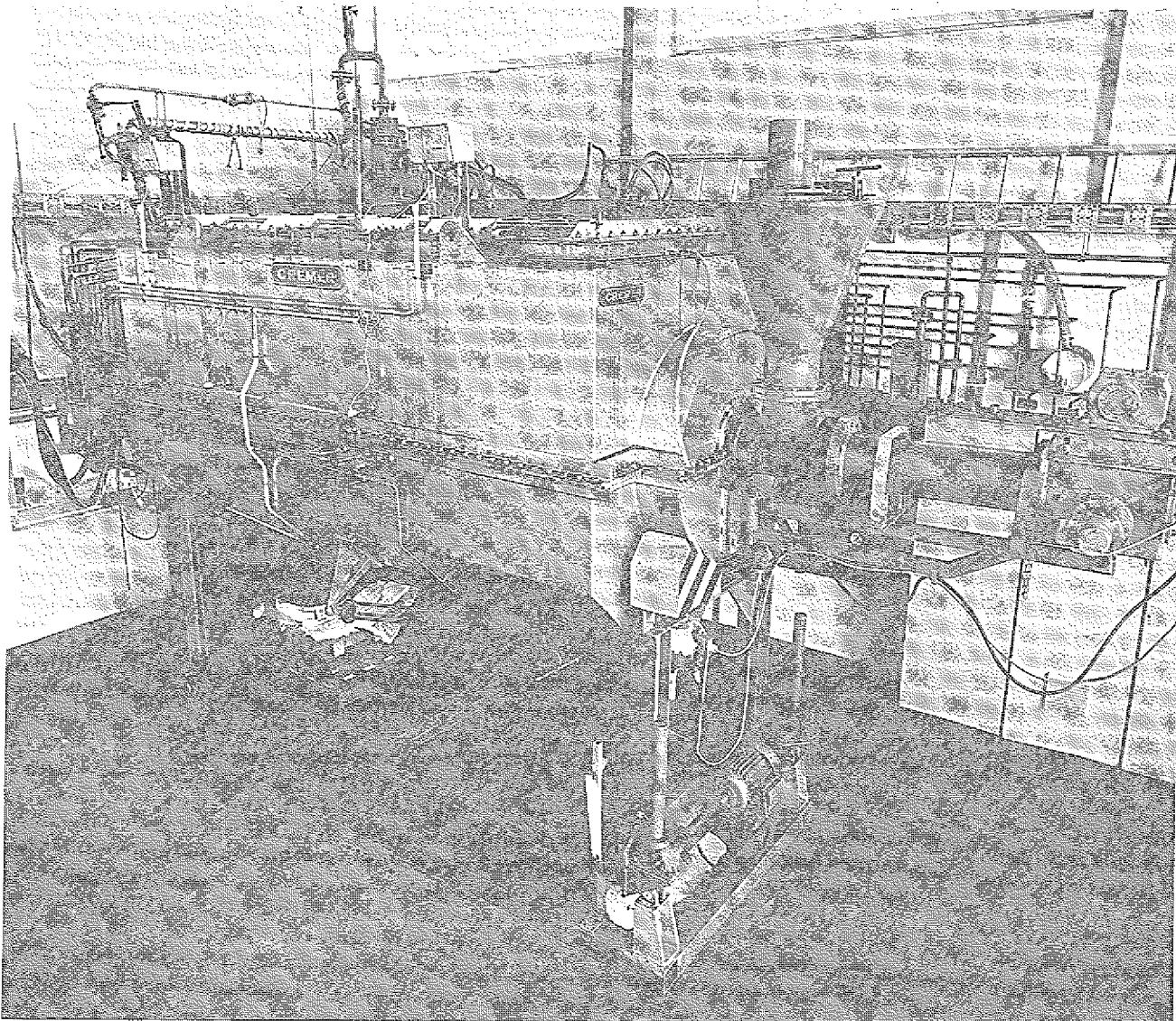
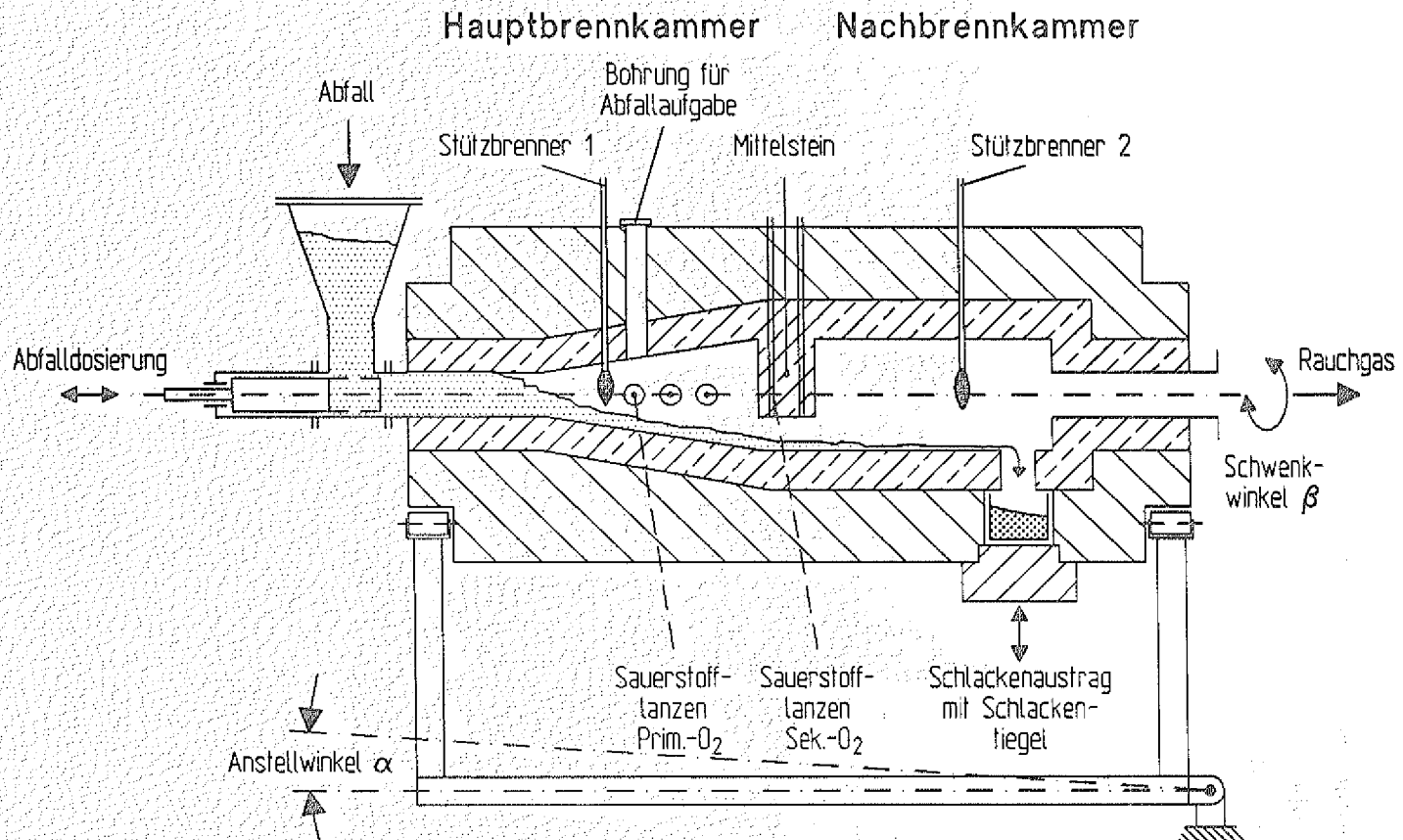


Abb. 5: Der Schwenkofen des ICT

Abb. 6: Schnittbild des Schwenkofofens



Kernstück der in Abbildung 4 dargestellten Verbrennungsanlage ist ein vom ICT in Zusammenarbeit mit einem Industriepartner entwickelter Schwenkofen. Dieser modifizierte Drehrohrföfen, ein Foto befindet sich in Abbildung 5, ist als Schnittbild in Abbildung 6 skizziert.

Ein Rohr mit 50 cm Innendurchmesser und 15 cm Wandstärke aus feuerfestem keramischem Material (Lisit: max. 1700° C in neutraler, nicht-korrosiver Atmosphäre), wird in der Mitte durch eine Trennwand -dem sogenannten Mittelstein (MS)- in zwei Kammern unterteilt, der Hauptbrennkammer (HBK) und der Nebenbrennkammer (NBK). Die HBK verjüngt sich in Richtung der Ofenaußenseite auf 20 cm Durchmesser.

An dieser Ofenseite befindet sich auch die Beschickungsvorrichtung. Diese besteht aus einem kolbenförmigen Stößel, der den aus einer Bunkereinheit herausfallenden Abfall in Richtung der Längsachse in den Ofen schiebt.

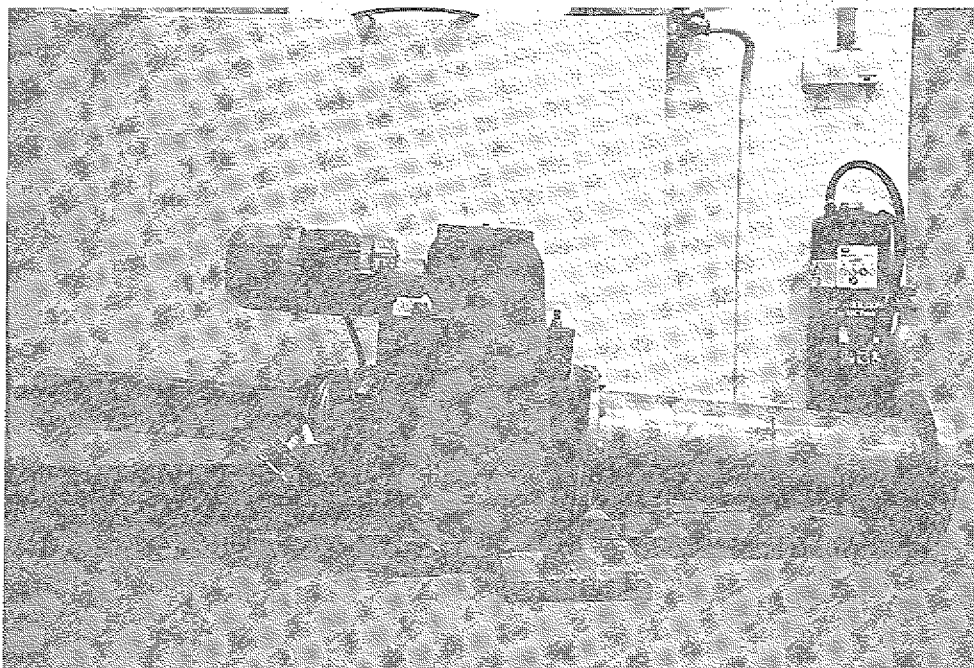


Abb. 7: Kolbenförmiger Stößel zur Beschickung des Schwenkofens

Am Ende der NBK können die schmelzflüssigen Abfallbestandteile durch eine Öffnung in einen Schlackentiegel fließen. Dieser Schlackentiegel wird elektrisch beheizt. Alternativ kann der Schlackentiegel durch einen Behälter mit einem Wasserbad ersetzt werden, welches extern gekühlt wird. Durch den beheizten Schlackentiegel läßt

sich die Schmelze so lange auf Temperatur halten, bis alle chemisch-physikalischen Vorgänge wie vollständige Oxidation und Verflüchtigung abgeschlossen sind. Im Wasserbad kann der Abkühlvorgang der Schmelzschlacke mit einem großen Temperaturgradienten erfolgen.

Primärer Sauerstoff wird dem Ofen über drei O₂-Lanzen in der HBK zugeführt. Neben der Querschnittsverengung durch die Trennwand bewirkt das Einblasen von sekundärem Sauerstoff über zwei Lanzen im MS eine Durchmischung des Rauchgases mit O₂. Alle O₂-Lanzen sind unabhängig voneinander zu betreiben.

Aufgeheizt wird der Ofen durch eine elektrische Heizung, die anstelle der schwenkbaren Beschickungseinheit in den Ofenraum eingeführt werden kann. Bei Erreichen von 800° C wird das Heizen von je einem Gas/O₂-Brenner in der HBK und der NBK übernommen, die gleichzeitig als Stützbrenner während des Versuchsbetriebs dienen. Alle Anlagenteile sind nach außen hin abgedichtet und gasdicht an den Ofenkörper angeflanscht, um den Eintrag von Fehlluft minimal zu halten.

Um die Verweilzeit der Schmelzschlacke im Ofen zu beeinflussen, kann dieser auf der Beschickungsseite bis zu einem Winkel $\alpha = 5$ grad angehoben werden. Das Umwälzen der Schmelze während des Betriebs ist durch die Möglichkeit eines Schwenkens um die Längsachse mit $\beta = \pm 23$ grad (Schwenkbereich des Schwenkofens) gewährleistet.

Leistungsmerkmale des Schwenkofens:

- Thermische Leistung	50	kW
- Durchsatz	10	kg/h
- Stützbrennerleistung (2 Stk.)	14	kW
- Sauerstofflanzen	5	(3 Stk. HBK, 1 Stk. MS, 1 Stk. NBK)
- primärer Sauerstoff	9	m _N ³ /h
- sekundärer Sauerstoff	5	m _N ³ /h
- Verweilzeit des Gases	ca. 5	sec
- Volumen HBK	96	l
- Volumen NBK	196	l
- Volumen Schlackentiegel	70	l
- Anstellwinkel	max. 5	grad
- Schwenkbereich	± 23	grad

5.1.2 Rauchgasreinigung

Das aus dem Verbrennungs-ofen austretende, staubbeladene Rohgas wird zunächst in einem angeflanschten Wärmetauscher mit zwei voneinander unabhängigen Rohrbündeln auf etwa 200° C abgekühlt. Diesen Wärmetauscher zeigt Abbildung 8. Von hier gelangt es in eine Filtereinheit mit vier Filterkerzen, in der ein Teil des Flugstaubs abgeschieden und zur Analyse gesammelt wird.

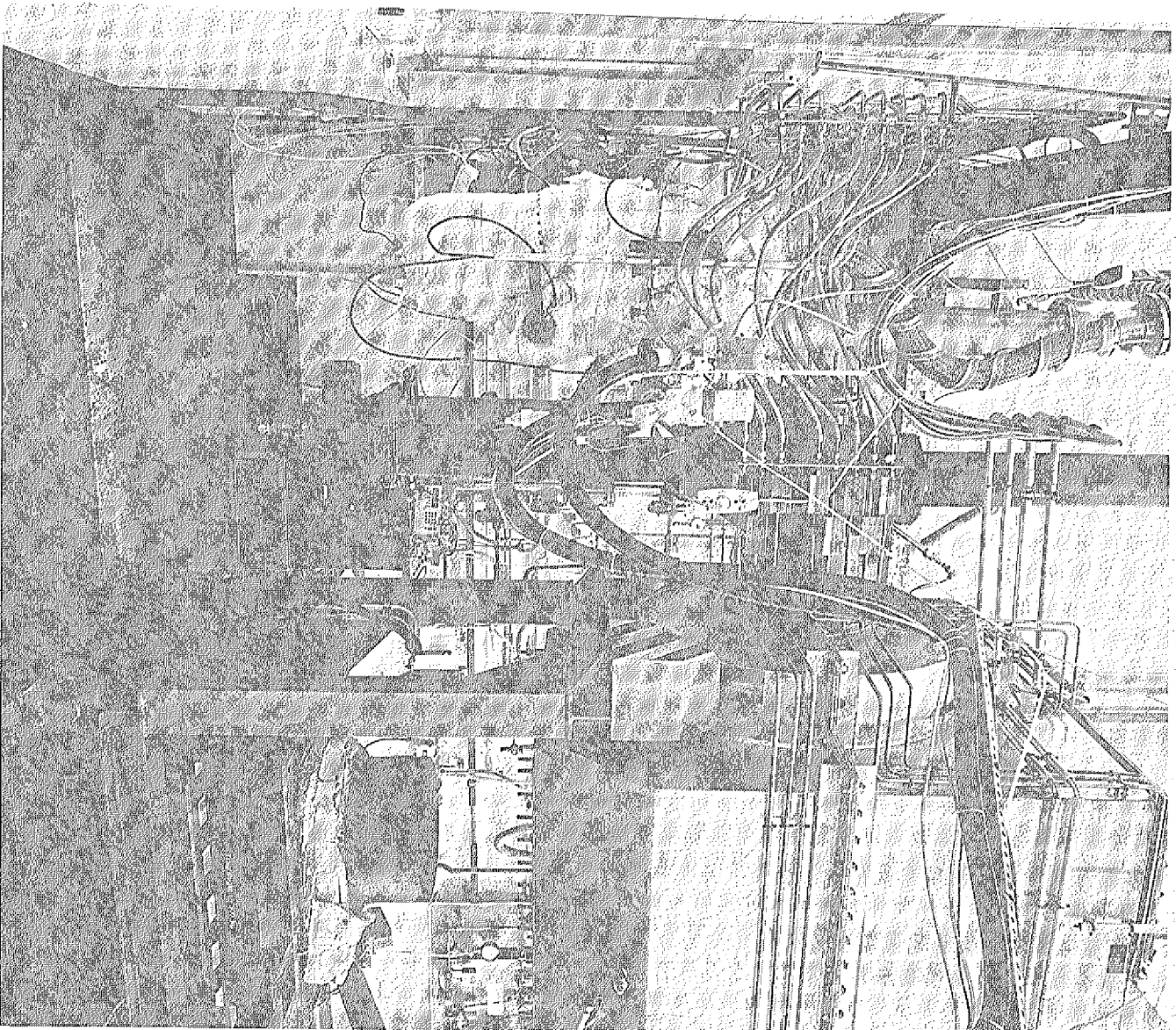


Abb. 8: Arm Schwenkofen angeflanschter Rohrbündelwärmecauscher

In einem zweiten Rohrbündelwärmetauscher (Kondensator) wird durch eine große Kontaktfläche mit dem Kühlmedium das Rauchgas auf eine konstante Betriebstemperatur unterhalb seiner Taupunkttemperatur abgekühlt. Diese Wäschereintrittstemperatur liegt zur Zeit bei 20° C. Neben Wasser kondensieren dabei die sauren Bestandteile des Rauchgases wie Cl, F und SO₂. Dieses angesäuerte Wasser fließt in die Flüssigkeitsvorlage und dient einerseits als Waschflüssigkeit zur weitergehenden Abtrennung des Flugstaubs und der sauren Bestandteile, andererseits zur Laugung des abgeschiedenen Flugstaubs. Zur Staubabscheidung wird das Rauchgas nach seinem Eintritt zunächst durch eine Venturidüse geleitet, an deren Ausgang Waschwasser auf das Rauchgas gesprüht wird. Der weitere Waschvorgang erfolgt in drei Washstufen im Gegenstrom. Das gereinigte Rauchgas verläßt den Naßwäscher über einen Tropfenabscheider und wird hinter dem Saugzuggebläse über einen Kamin an die Umgebung abgegeben.

5.2 Betriebserfahrungen

Schwenkofen

Die Beschickungsvorrichtung erwies sich nach kurzer Zeit als ungeeignet, feinkörnigen Abfall in den Ofenraum zu schieben, da dieser häufig den kolbenförmigen Stößel verklemmte.

Probleme entstanden auch bei tieferschmelzenden Abfällen. Ursprünglich sollte als Schlackenbildner Buntglas eingesetzt werden. Die Abfallschüttung vor dem Kolben verklebte allerdings so, daß die Schubkraft des Stößels nicht mehr ausreichte, um diesen Pfropfen in den Feuerraum zu schieben. Daher wurde diese Form der Abfallzugabe nur während der Versuche V5 und V11 verwendet. In den anderen Versuchen wurde der Abfall durch eine mit einem Flansch verschließbare 110 mm Bohrung auf der Ofenoberseite, die sich im ersten Drittel der Verbrennungskammer befand, in die Feuerung geschüttet. Durch diese Vorgehensweise konnte als zusätzlicher Betriebsparameter die zugeführte Abfallmasse variiert werden, die bis dahin durch das Hubvolumen des Stößels festgelegt war.

Es zeigte sich jedoch, daß diese Aufgabetechnik ebenfalls nicht für alle Abfälle geeignet war. Der niedrige Zündpunkt des verwendeten Klärschlammes führte dazu, daß die Wärmestrahlung im Feuerraum diesen bereits beim Einfüllen entflammte. Klärschlamm konnte deshalb nur in Durangefäßen abgefüllt aufgegeben werden.

Schmelzflüssige Schlacke, die beim Abfließen in den Schlackentiegel zwischen das keramische Schutzrohr und die elektrische Heizwendel gelangte, beschädigte die Wendel. Da die vorhandene Ofentemperatur ausreichte, um den Schlackenfluß aufrecht zu erhalten, wurde auf das Flüssighalten der Schlacke im Schlackentiegel durch die Heizung verzichtet.

Das Herauslösen der erstarrten Schmelzschlacke aus dem keramischen Schlackentiegel bereitete große Probleme.

In einer größeren Umbaumaßnahme wurden Heizung, Schutzrohr und Keramiktiegel durch einen unbeheizten Edelstahltiegel mit einem Volumen von 70 l ersetzt. Die Abbildung 9 zeigt diesen Edelstahltiegel mit Schmelzschlacke gefüllt.

Nur der Versuch V5 ist mit beheiztem Schlackentiegel durchgeführt worden.

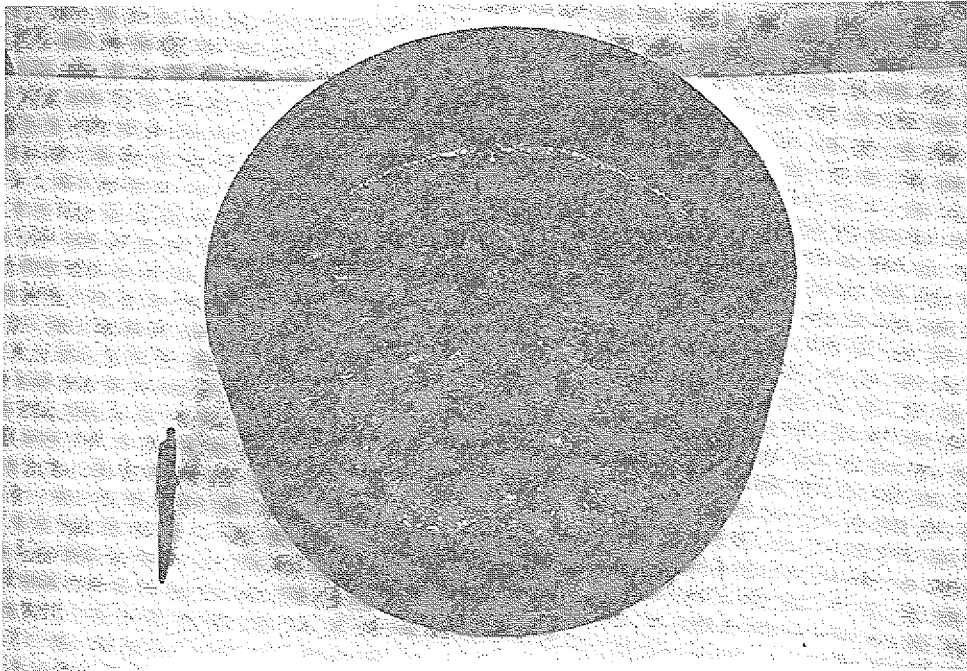


Abb. 9: Edelstahltiegel mit Schmelzschlacke

Die Erfahrungen mit dem Wasserbad als Schlackenausstrag waren positiv, obwohl verdampfendes Wasser ein deutliches Auskühlen der ablaufenden Schmelze verursachte; die Öffnung zum Schlackentiegel in der Ausmauerung verkleinerte sich während des Betriebs. Problemlösung könnte eine verbesserte wärmetechnische Auslegung sein, die eventuell das Absaugen des verdampfenden Wassers vorsieht.

Rauchgasreinigungsanlage

Der Rohrbündel-Wärmetauscher hinter dem Schwenkofen unterlag beim An- und Abfahren so großen thermischen Spannungen, daß mehrfach die Rohre an den Schweißnähten abrissen. Mehrfaches Unterschreiten des Säuretaupunktes führte zu

Korrosion des Edelstahls. Das Beheizen des Wärmetauschers mit Heizbändern war nicht ausreichend. Erst der Einsatz eines Thermostaten mit Siliconöl als Heiz- und Kühlmedium anstelle von Kühlwasser und/oder -luft brachte den gewünschten Erfolg.

Die eingeschweißten Rohrbündel mit 5 und 10 mm Innendurchmesser setzten sich in einigen Fällen bei abnormalen Verbrennungszuständen mit Flugasche zu.

Im hinter dem Wärmetauscher eingesetzten Staubfilter kamen der Reihe nach Filterkerzen mit den Porengrößen von 1, 3, 5 und 10 μm zum Einsatz, jedoch war das verwendete Saugzuggebläse nur im letzten Fall ausreichend, einen mit der Betriebsdauer zunehmenden Druckanstieg im Ofenraum zu unterbinden.

Um die Verbindung von mitschwenkendem Staubbehälter auf die an der Hallenwand befestigten Rauchgasreinigungsaggregate herzustellen, wurde ein metallischer Wellenschlauch verwendet. Dieser war jedoch den dynamischen Biege- und Torsionsbeanspruchungen nicht gewachsen und zeigte schnell Undichtigkeiten. Auf den Schwenkbetrieb wurde daher weitgehend verzichtet.

Zur Volumenstrommessung des Rohgases wurde wegen seines geringen Druckverlustes und seines großen Meßbereichs ein Wirbeldurchflußmesser [72], [73] hinter dem Staubbehälter eingesetzt. Trotz gegenteiliger Angaben des Herstellers war der Einfluß von Staubanbackungen und -verkrustungen (Korngröße des Flugstaubs ist mit 10 μm sehr hoch) auf dem Wirbelkörper groß. Während eines Versuchs waren nur kurzzeitige Einsätze möglich und ansonsten ein Umfahren über einen Bypass notwendig.

Eine kleinere Trennkorngröße in der Staubabscheidung wird hier wahrscheinlich Abhilfe schaffen können. Zu diesem Zweck wurde im Rahmen einer Diplomarbeit ein Hochtemperatur-Zyklon zur Staubabscheidung ausgelegt und konstruiert [74]. Die theoretische Trennkorngröße dieses Zyklons liegt bei 3 μm .

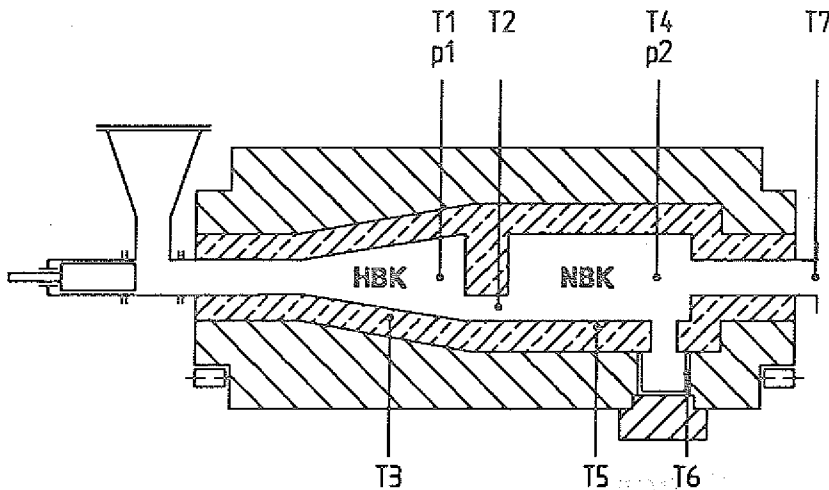
6. Datenerfassung, Probenaufbereitung und analytische Meßeinrichtungen

6.1 Meßdatenerfassung an der Technikumsanlage

Abbildung 10 zeigt die Anordnung der Temperatur- und Druckmeßstellen im Schwenkofen.

Neben diesen Daten wurden an 15 weiteren Stellen in der Abgasstrecke Meßdaten aufgenommen und auf einen Meßwertschreiber übertragen. Eine parallele Schnittstelle zu einem Personal Computer mit der notwendigen Software zur Meßdatenerfassung und -speicherung ermöglichte die Aufnahme aller Daten in Abständen von sechs Sekunden.

Die Berechnung zahlreicher anderer Größen war ebenfalls durch diese Software in



- | | | | |
|----|---------------------------------|----|--------------------------------------|
| T1 | Temperatur Gasphase HBK | T6 | Temperatur in Schmelzriegel |
| T2 | Temperatur Gasphase Mittelstein | T7 | Temperatur Gasphase am Ofenausstrich |
| T3 | Schmelzschlackentemperatur HBK | p1 | Druck HBK |
| T4 | Temperatur Gasphase NBK | p2 | Druck NBK |
| T5 | Schmelzschlackentemperatur NBK | | |

Abb. 10: Anordnung der Temperatur- und Druckmeßstellen im Schwenkofen

jedem Zyklus möglich. Das Sauerstoffverhältnis Lambda wurde nach Gleichung (14) ermittelt; die Umrechnung der Volumenanteile aus der trockenen Rauchgasanalyse $r_{i(tr)}$ auf die Volumenanteile im feuchten Rauchgas $r_{i(f)}$ erfolgte über

$$r_{i(f)} = r_{i(tr)} (1 - r_{H_2O} / 100\%) \quad (34)$$

Die Konzentrationen in mg/m_N^3 im trockenen Rauchgas normiert auf $r_{O_2(tr)} = 11 \text{ Vol\%}$ Restsauerstoff ermöglichen den Vergleich mit den Grenzwerten der TA-Luft. Die Berechnung ist mit Gleichung (35) möglich

$$c_i = \rho_N \cdot r_{i(tr)} \cdot \frac{100\% - r_{O_2(tr)}}{100\% - r_{O_2(tr)}} \quad \text{in } mg/m_N^3 \quad (35)$$

Nach jedem Versuch konnten die gespeicherten Daten mit einer Konvertierungssoftware in handelsübliche Tabellenkalkulations- und Grafikprogramme eingelesen und verarbeitet werden.

6.2 Experimentelle Analysetechniken am Schwenkofen

6.2.1 Abfälle

Alle Eingangsmaterialien wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) auf Haupt-, Neben- und Spurenelemente untersucht. Elemente unterhalb der Nachweisgrenze der RFA wurden mit der Neutronenaktivierungsanalyse bestimmt.

Weitere Analysen erfolgten nach

DIN 51718	Bestimmung des Wassergehalts
DIN 51719	Aschegehalt
DIN 51721	Bestimmung des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff
DIN 51722	Bestimmung des Gehalts an Stickstoff
DIN 51730	Schmelzprüfung
DIN 51900	Bestimmung des Brennwertes mit dem Bombenkalorimeter und Berechnung des Heizwertes

6.2.2 Rauchgas

Für die Bestimmung der Rauchgaszusammensetzung wurde ein komplettes Analysesystem handelsüblicher Geräte, die eine Zulassung für Emissionsmessungen an Müllverbrennungsanlagen hatten, erworben.

Die Probenahme erfolgte kontinuierlich nach Austritt aus dem ersten Wärmetauscher, also im Rohgaszustand. Die Probe wurde aufgeteilt und zwei getrennten Analyseschränken zugeführt.

Im trockenen Zustand bestimmten die Geräte in der "kalten Messung" bei Raumtemperatur die Volumenanteile folgender Komponenten:

Komponente	Meßbereiche	Physikalisches Messverfahren
CO ₂	0 - 50 Vol%	nicht dispersive Infrarot-Absorption
	0 - 100 Vol%	
O ₂	0 - 1 Vol%	Paramagnetismus des Sauerstoffes
	0 - 3 Vol%	
	0 - 10 Vol%	
	0 - 30 Vol%	
	0 - 100 Vol%	
NO _x	0 - 10 ppm	Chemolumineszenz
	0 - 25 ppm	
	0 - 100 ppm	
	0 - 2500 ppm	
	0 - 10000 ppm	
CO	0 - 5 Vol%	nicht dispersive Infrarot-Absorption
CO	0 - 10000 ppm	nicht dispersive Infrarot-Absorption

Da CO-Spitzen auftreten konnten, wurden zwei Geräte angeschafft, um eine Umstellung des Meßbereichs während des Betriebs zu vermeiden.

Die zweite "heiße Analyse" bestimmt bei 160° C die Komponenten

H ₂ O-Dampf	0 - 50 Vol%	nicht dispersive Infrarot-Absorption
	0 - 10 ppm	
Summe C _n H _m	0 - 30 ppm	Flammenionisationsdetektion
	0 - 100 ppm	
	0 - 300 ppm	
	0 - 1000 ppm	

Probleme: Hervorgerufen durch häufiges Ab- und Anfahren der Verbrennungsanlage und den hohen Wassergehalt im Rauchgas, führte Wasserkondensation an kalten Stellen mehrfach zum Ausfall der Analysatoren.

Beide Analysenschränke bezogen ihr Meßgas über eine Entnahmesonde. Die Leistung der beheizten Meßgaspumpe im "heißen Analysenschrank" war nicht ausreichend, so daß beim Wasserdampfanalysator häufig eine Unterversorgung festzustellen war. Die Meßgasversorgung wurde daraufhin geteilt. Der Kohlenwasserstoffanalysator bekam eine eigene Entnahmesonde mit entsprechenden Meßgasfördereinheiten (Leitungen, Meßgaspumpe und Filtereinheit, alles beheizt).

Obwohl die Analysatoren für Kohlenwasserstoffe und Wasser für Messungen an Müllverbrennungsanlagen zugelassen sind, waren dennoch Korrosionsschäden festzustellen.

6.2.3 Schmelzschlacke

6.2.3.1 Elementanalyse

Etwa 20 Prozent der Schmelzschlacke wurden zunächst im Backenbrecher auf Korngrößen bis 2 mm zerkleinert, im Probenteiler auf 60 g reduziert und anschließend in einer Scheibenschwingmühle gemahlen. 100 mg dieser Probe wurden in einer Teflonbombe zum Druckaufschluß eingewogen /75/, /76/, /77/, /78/, /79/, /80/, /81/.

Umfangreiche Testserien mit Standardproben zeigten für die im folgenden beschriebene Variation des HF/HNO₃-Druckaufschlußverfahrens die besten Wiederfindungsraten, die zwischen 98 und 102,5 Prozent lagen.

HF/HNO₃-Druckaufschlußverfahren:

- 1) 100 mg Einwaage in eine Teflonbombe
- 2) 2 ml HF (40 %), 4 ml HNO₃ (65 %)
- 3) 5 h im Trockenschrank bei 160°C
- 4) Abkühlen der Teflonbomben mit Luft auf Umgebungstemperatur (ca. 30 min)
- 5) 20 ml H₃BO₃ (4 %)
- 6) 2h im Trockenschrank bei 160°C
- 7) Abkühlen über Nacht

8) Auf 50 ml auffüllen und filtrieren

Anschließend wurde die Lösung im Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) quantitativ untersucht.

Probleme: Obwohl der HF/HNO₃-Druckaufschluß ausdrücklich für Cr geeignet ist, konnte dieses Element für die Standardproben nicht quantitativ bestimmt werden. Die Wiederfindungsrate lag zwischen 10 - 70 %, abhängig vom Standard.

Bei den Untersuchungen im ICP-AES konnten Störeinflüssen von anderen Elementen auf die Wellenlängen des Ni und Hg festgestellt werden. Diese Elemente wurden unter hohem Aufwand für jede Probe bestimmt.

6.2.3.2 Elutionsversuche

Die Elution der Schmelzschlacke wurde nach dem "Schweizer Eluattest (SET)" durchgeführt.

SET für Feststoffe:

- 1) 150 g des Probenmaterials werden auf eine Glasfritte mit möglichst wenig Auflagefläche gelegt, wobei die Oberfläche des Elutionsmittels so hoch über dem Probenkörper stehen soll, wie der Abstand vom Probenkörper links und rechts zur umgebenden Behälterwand ist
- 2) als Elutionsmittel dient deionisiertes Wasser, das zuvor mit CO₂ gesättigt wurde
- 3) Das Verhältnis der Masse des Probenmaterials zum Volumen des Elutionsmittels beträgt 1:10
- 4) Während des zweimaligen, 24-stündigen Elutionsvorganges wird das Probenmaterial kontinuierlich mit 6 l/h CO₂ von unten durch die Glasfritte angeströmt
- 5) 198 ml des Eluats werden filtriert und mit 2 ml HNO₃ versetzt
- 6) Nach der quantitativen Analyse im ICP-AES berechnet sich die normierte Eluatkonzentration E_i nach Gleichung (36) als Quotient aus dem Produkt der Summe der Konzentrationen c_i des Schadstoffes i in den Lösungen 1 und 2 mit der Masse des trockenen Probenmaterials m und dem zweifachen der Masse des Schadstoffes in der Probe $2m_i$

$$E_i = (c_{1i} + c_{2i}) m / 2 m_i \quad \text{In mg/l} \quad (36)$$

Der verwendete Elutionsbehälter ist in Abbildung 11 zu finden.

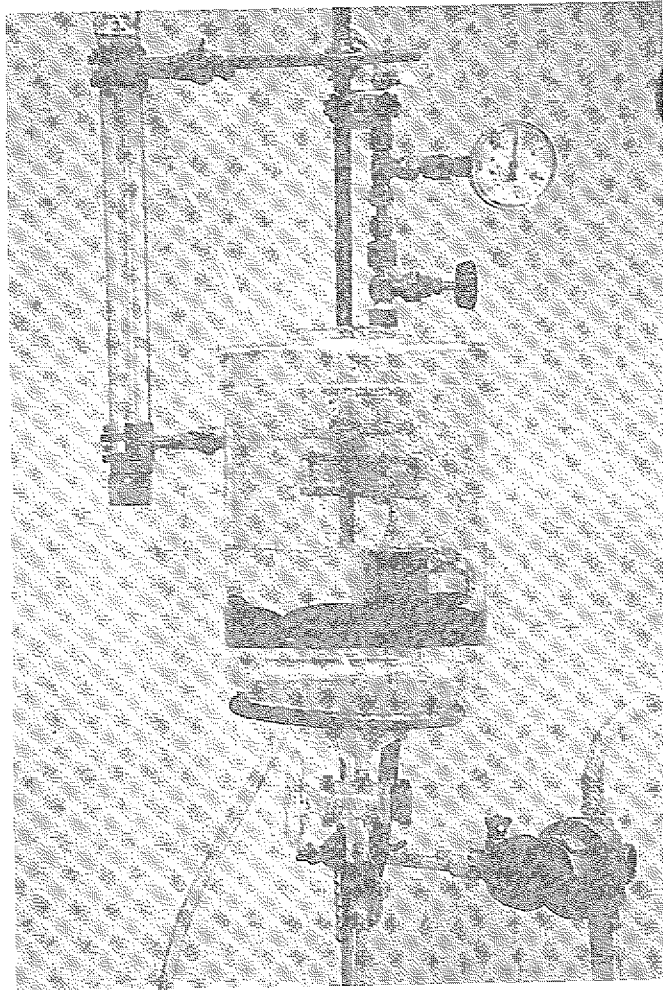


Abb. 11: Elutionsbehälter für den Schweizer Eluattest

Zum Vergleich wurden für einige Proben auch Elutionsversuche nach dem "Deutschen Einheitsverfahren-S4 (DEV-S4)" durchgeführt /82/. Die Schwermetallkonzentrationen in diesen Eluaten lagen unterhalb der Eluatkonzentrationen des SET.

Da der SET von beiden Verfahren den "worst case" darstellt, wurde auf eine Darstellung der DEV-S4-Ergebnisse verzichtet.

Die Ermittlung des Masseanteils Kohlenstoff in der Schlacke erfolgte coulometrisch mit einem handelsüblichen Kohlenstoffanalysator.

6.2.4 Flugstaub

Da nur geringe Mengen vorlagen, wurden die Stäube im Achatmörser zerkleinert, homogenisiert und nach dem zuvor beschriebenen Verfahren aufgeschlossen.

Bei den Stäuben kam im Anschluß die gleiche instrumentelle Analysetechnik zur Anwendung wie bei den Schmelzschlacken.

7. Versuchsdurchführung

Verschiedene Materialien kamen zum Einsatz

Brennstoffe: - Kohle (KO)
- Koks (KK)

Schlackebildner: - Basalt (BA)
- Duranglas (D)

Abfälle: - Gewebefilterstaub des Heizwerks der KFA Jülich (F)
- Gemisch aus Rostdurchfall + Kesselstaub einer HMVA (R)
- Klärschlamm einer kommunalen Kläranlage (KS)

Im folgenden wird für alle eingesetzten Stoffe der Einfachheit halber der Begriff "Abfall" verwendet. Damit soll nicht zum Ausdruck gebracht werden, daß z.B. Kohle ein Abfallstoff ist.

Die Elementzusammensetzung der einzelnen Abfälle ist für den trockenen Zustand im Anhang B dargestellt.

Zunächst wurden Kohle, Koks und Basalt als Gemische eingesetzt, um sowohl Erfahrungen über das feuerungstechnische Verhalten des Schwenkofens zu bekommen als auch eine Schmelzschlacke zu erzeugen. Später wurden diese Materialien durch reale Abfälle ersetzt. Bis auf den Filterstaub des Heizkraftwerks konnten Sonderabfälle aus genehmigungsrechtlichen Gründen nicht verbrannt werden.

Tabelle 8 zeigt für die durchgeführten Versuche die eingesetzten Abfälle, Abfallgemische und die wichtigsten Betriebsdaten.

Für das trockene Aufgabegut (Mischungen der Inputmaterialien) in den einzelnen Versuchen sind die Gehalte der in der Auswertung berücksichtigten Elemente im Anhang C dargestellt.

Nr.	Abfallsorte	m_{Ab}	f	w	T1	T3	T4	T5	T6	p1	p2	α
		kg	kg/min	Gew%	°C					mbar		grad
V1	BA	5	/	0	1268	1241	1352	1348	1222	-12	-15	5
V2	BA	5	/	0	1279	1232	1369	1321	1215	-9	-12	3
V3	BA	5	/	0	1277	1238	1345	1326	1208	-11	-14	5
V4	BA	5	/	0	1262	1245	1367	1385	1282	-8	-11	3
V5	KO, KK, BA	30,0	5/20	1,5	1381	1249	1264	1205	779	-1	-2	5
V6	KO, KK, BA	31,8	2/10	2,7								
V7	KO, KK, BA	38,2	3,3/10	1,9	1320	1197	1334	1300	898	-8	-10	3
V8	KO, KK, BA	30,8	2,5/15	2,0	1374	1299	1375	1374	910	-7	-9	5
V9	KO, KK, BA	32,4	1,8/10	0,4	1341	1241	1377	1375	716	-2	-5	5
V10	KO, KK, BA	20,9	1,5/15	1,8	1377	1299	1374	1369	734	-7	-12	5
V11	R	30,0	7,5/30	8,0	1289	1255	1384	1383	1046	-14	-17	5
V12	R	27,3	2,5/15	8,0	1304	1268	1360	1364	533	-16	-20	3
V13	KO, KK, F, D, BA	19,5	1,5/15	3,6	1351	1272	1342	1359	657	-7	-11	5
V14	KO, KK, F, D	17,9	1,5/15	0,2	1377	1299	1374	1369	733	-7	-12	5
V15	R, F, D	22,9	2,0/20	5,2	1361	1296	1348	1316	691	-1	-6	5
V16	KS, R, F, D	28,7	1,5/15	4,7	1312	1193	1347	1321	866	+13	-3	5

Tab. 8: Betriebsparameter der Versuche und eingesetzte Abfälle (m_{Ab} eingesetzte Abfallmasse, f Aufgabefrequenz, w Abfallfeuchte, T Temperatur, p Druck, α Anstellwinkel)

Folgende Fragestellungen wurden behandelt:

Für die Schwenkofenexperimente:

- Konzentrationen der Schadstoffe CO, C_nH_m und NO_x im Rauchgas
- Fehlluftmenge
- Einfluß der Betriebsparameter Abfallmasse m_{Ab} , Aufgabefrequenz f, Unterdruck p im Ofen und Verweilzeit τ auf die Schlackenzusammensetzung
- Flugstaubmasse und -zusammensetzung

Für die Laborexperimente:

- Elutionsverhalten der Schwermetalle im Kondensationswäscher
- Rückführung der getrockneten, festen Rückstände (Schlämme) des Kondensationswäschers in den Schwenkofen

8. Experimentelle Ergebnisse am Schwenkofen

8.1 Rauchgas

Die Meßdaten sind Ergebnisse der Versuche V10 und V16. Das Aufgabegut in beiden Versuchen enthielt einen hohen Masseanteil Kohlenstoff und organische Verbindungen. Sie können daher als repräsentativ für die Verbrennung von organischen Sonderabfällen angesehen werden.

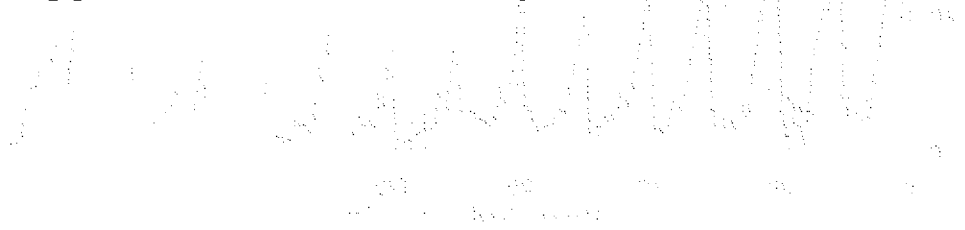
Wenn nicht anders erwähnt, beziehen sich die folgenden Aussagen immer auf das feuchte Rauchgas.

8.1.1 Wasserdampf, Kohlendioxid und Sauerstoff

Diese Hauptkomponenten des Rauchgases bei der Verbrennung mit reinem Sauerstoff sind für V10 in den Abbildungen 12 und 13 dargestellt.

Abbildung 12 zeigt den Volumenanteil des gasförmigen Wassers am gesamten Rauchgasvolumen.

Ein Absinken der Kurve von rund 9 auf 6 Vol% ist festzustellen. Da die über den Abfall eingebrachte Energie den Verbrennungsprozeß zunehmend selbst aufrecht erhielt, war es möglich, die in die HBK eingebrachte Stützbrennerleistung nach Versuchsbeginn kontinuierlich zurückzunehmen. Das insgesamt über die Brenner eingebrachte Wasservolumen von $2,5 \text{ m}_N^3/\text{h}$ am Anfang konnte um rund ein Viertel reduziert werden. Das Verhältnis des Wasservolumens aus den Stützbrennern (Verbrennungsprodukt des Erdgases) zum Wasservolumen aus dem Abfall (Feuchte und Verbrennungsprodukt des Wasserstoffs) verringerte sich von 0,36 auf 0,27.



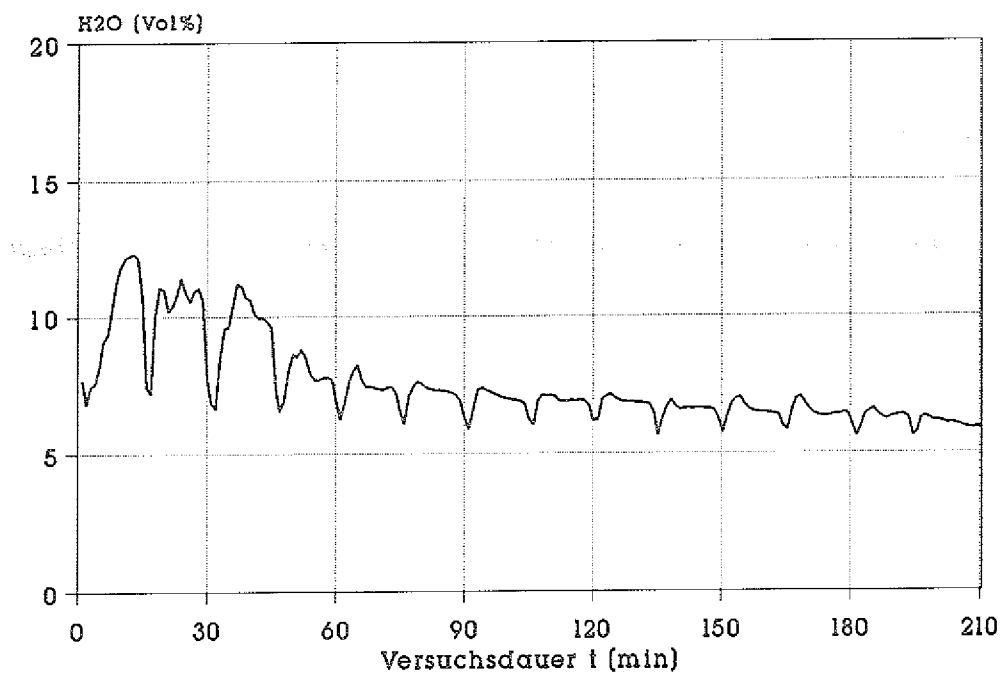


Abb. 12: Wassergehalt des Rauchgases

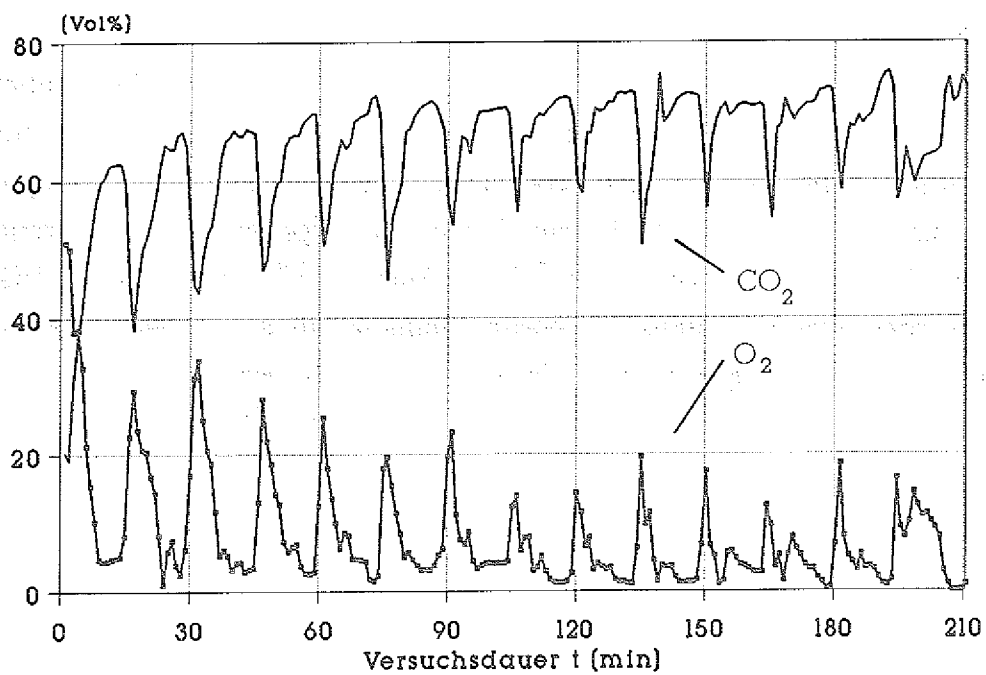


Abb. 13: Sauerstoff und Kohlendioxid im Rauchgas

In Abbildung 13 ist zu erkennen, daß der Anfangsgehalt des O_2 im Rauchgas ebenfalls im Laufe des Versuchs immer weiter durch den kombinierten Einsatz verschiedener O_2 -Lanzen reduziert werden konnte. Wenige Minuten nach der Abfallaufgabe waren Restsauerstoffgehalte von 1-2 Vol% im Rauchgas möglich.

Für die Verbrennung von Kohle mit einer Korngröße von 3 cm stellt dies einen beachtlichen Wert dar, der selbst in modernen staubbefeuerten Kohlekraftwerken nicht erreicht wird.

Da das Wasservolumen und der Restsauerstoff reduziert wurden, stieg der CO_2 -Gehalt im Rauchgas kontinuierlich an und betrug am Ende des Versuchs etwa 75 Vol%. Die Schwankungsbreiten lagen bei den durchgeführten Versuchen für

- H_2O zwischen 5 und 60 Vol% und
- CO_2 zwischen 30 und 90 Vol%.

8.1.2 Stickoxide und Fehlluftvolumen

8.1.3 Stickoxidbildung in Abhängigkeit vom Druck im Schwenkofen

Während des Versuchs V16 wurde der Druck im Schwenkofen kontinuierlich angehoben. Abbildung 14 zeigt sowohl die Stickoxidkonzentration $NO_{x(f)}$ als auch die Drücke p_1 in der HBK und p_2 in der NBK.

Stiegen beide Drücke auf einen Wert über 0 mbar an, so sank die Stickoxidbildung stark ab. In der 115-ten Versuchsminute wird sogar ein Wert von nur 100 ppm $NO_{x(f)}$ im Rohgas erreicht.

Diese Abhängigkeit läßt den Schluß zu, daß bei Unterdrücken in den Brennkammern Umgebungsluft in den Schwenkofen gesogen wird und damit das NO_x aus dem N_2 der Fehlluft entsteht.

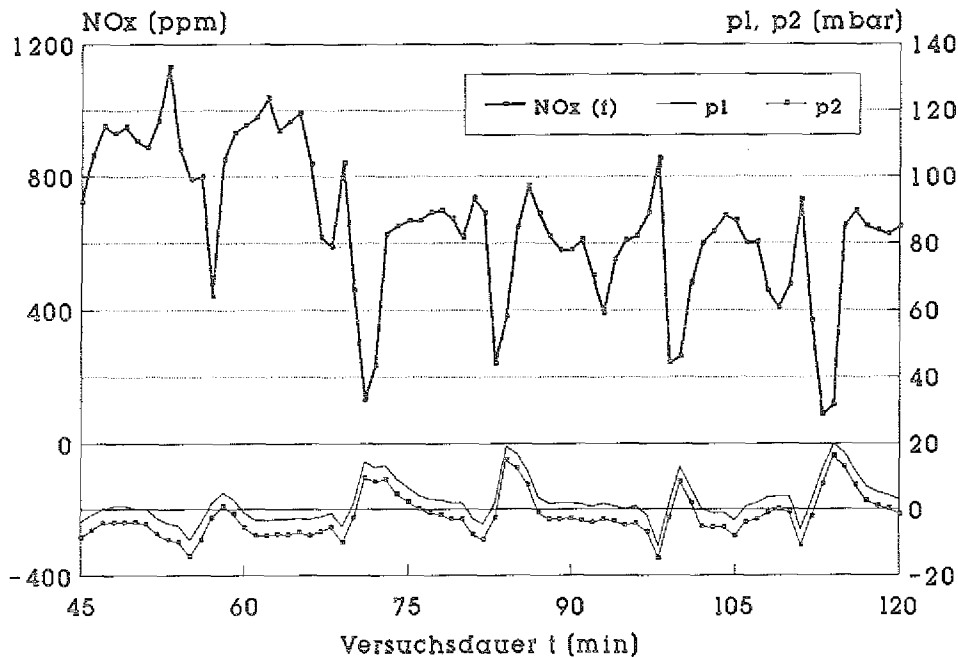


Abb. 14: Stickoxidbildung in Abhängigkeit vom Druck im Ofen

8.1.4 Ermittlung des Fehlluftvolumens im Rauchgas

Abbildung 15 zeigt die Summe der Volumenanteile aller analysierten Rauchgas-komponenten während des Versuchs V10. Dies sind neben den Hauptbestandteilen $\text{CO}_2(t)$, $\text{O}_2(t)$ und H_2O die Spuren von $\text{CO}(t)$ und $\text{NO}_x(t)$. Molekularer Stickstoff wurde nicht bestimmt. Sein Anteil ergibt sich näherungsweise aus der Differenz zwischen 100 Vol% und dem Ordinatenwert der Summenkurve.

Die zyklischen Schwankungen dieser und der nachfolgenden Kurven spiegeln deutlich die Versuchsdurchführung wieder. Kurz vor der Abfallaufgabe wurde der Unterdruck im Ofenraum erhöht, um der einsetzenden Entgasung des Abfalls entgegenzuwirken. Das anschließende Öffnen des Flansches auf der Ofenoberseite um Abfall einzufüllen, bewirkte ein zusätzliches Eindringen von Fehlluft in den Ofenraum. Die Summenkurve zeigte demzufolge einen Ausschlag nach unten. Zusätzlich wurde im gleichen Moment der Unterdruck auf Umgebungsniveau angehoben und nach Verschließen des Flansches auf etwa -1 mbar eingestellt. Die Summenkurve pendelte sich

daraufhin bei ca. 80 Vol% ein.

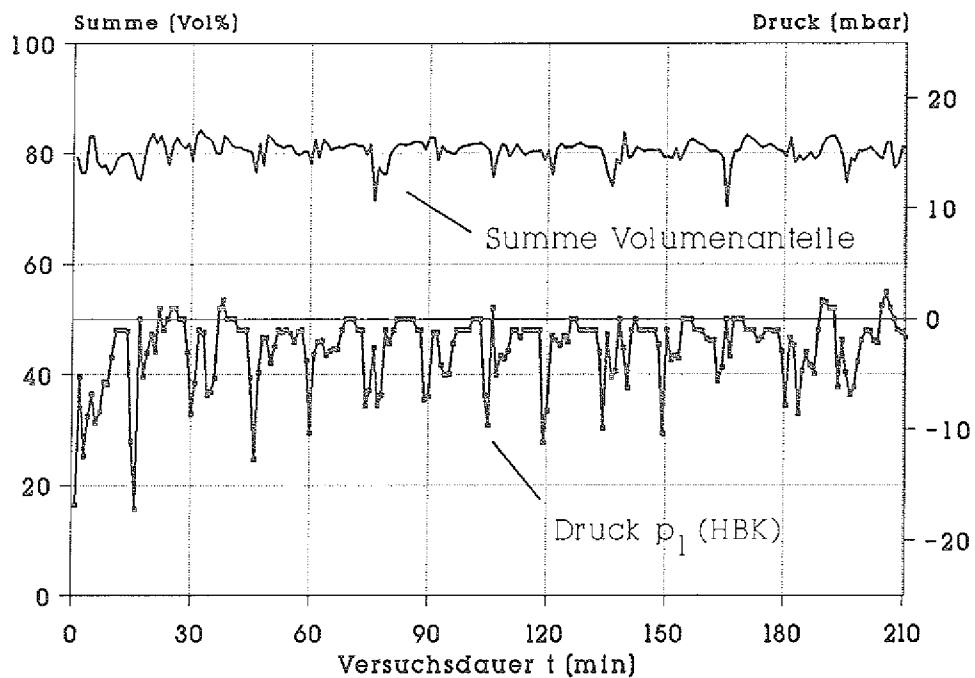


Abb. 15: Summe der Volumenanteile aller analysierten Rauchgaskomponenten

Die Mittelwerte zwischen der 90-ten und 180-ten Versuchsminute betragen:

p_1 :	-2 mbar
p_2 :	-6 mbar
Summe:	78 Vol%
N_2 :	22 Vol%

Daraus folgt: Fehlluft ca. 25 Vol%, wobei ein Teil des Sauerstoffs zur Verbrennung genutzt wurde.

8.1.5 Stickoxidbildung in Abhängigkeit vom Sauerstoffüberschuß

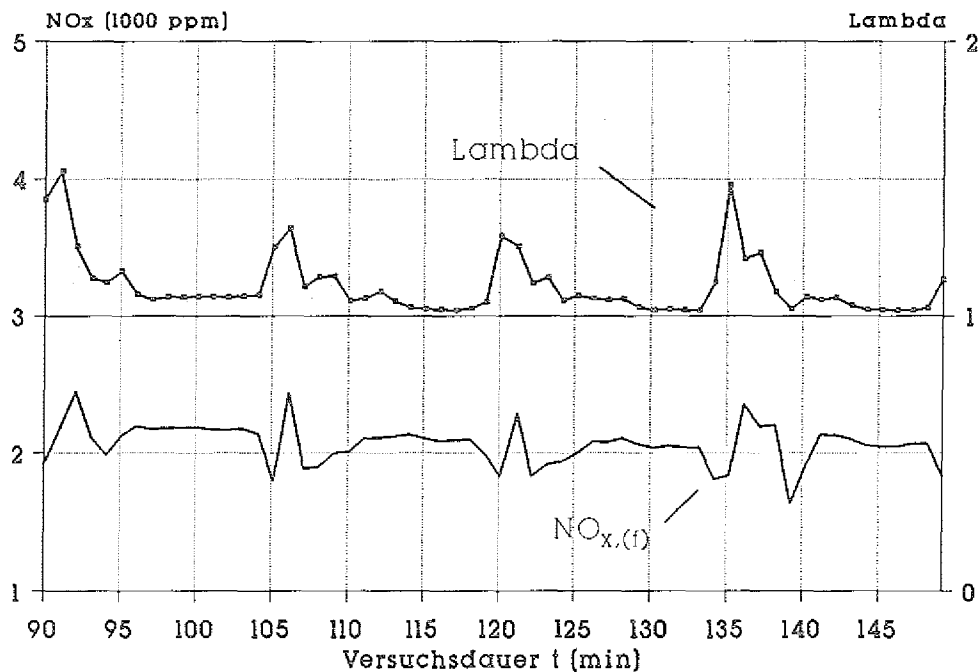


Abb. 16: Stickoxidbildung in Abhängigkeit vom Sauerstoffüberschuß

Für die genannten Betriebsbedingungen des Versuchs V10 ergab sich zwischen der 90-igsten und der 150-igsten Versuchsminute die in Abbildung 16 dargestellte Stickoxidkonzentration $\text{NO}_{x(t)}$.

Zum Zeitpunkt der Abfallaufgabe wurden wegen des hohen Sauerstoffüberschusses vermehrt Stickoxide gebildet. Nach der Aufgabe sank während des Verbrennungsvorgangs der NO_x -Gehalt im Rauchgas wegen des geringeren O_2 -Angebots.

Bezieht man diese Stickoxidkonzentration auf ein trockenes Rauchgas mit 11% O_2 (Abbildung 17), so ergab sich für die Schwenkofenanlage eine Überschreitung des aktuellen Grenzwertes der TA-Luft (500 mg/m_N^3) um den Faktor 6. Der Vergleich mit der SMVA Biebesheim fiel noch schlechter aus. Die NO_x -Konzentration des Schwenkofens lag um das 38-fache über deren Rohgaskonzentration /33/.

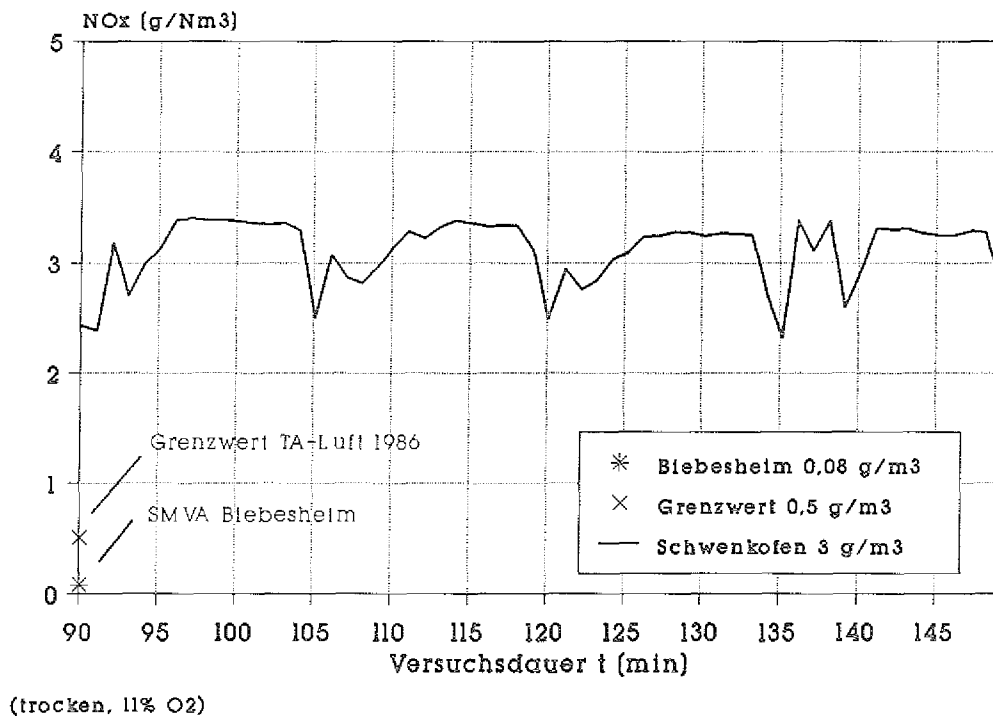


Abb. 17: NO_x-Konzentration im Vergleich zum Grenzwert der TA-Luft

8.1.6 Kohlenmonoxid

Wesentlich bessere Ergebnisse wurden für den CO-Gehalt im Rohgas erzielt, dessen Verlauf für den gleichen Versuchszeitraum in Abbildung 18 dargestellt ist. Der Mittelwert betrug ca. 30 ppm.

Die mittlere CO-Konzentration im trockenen Rohgas normiert auf 11% Sauerstoff lag (Abbildung 19) bei 40 mg/m_N³ und damit im Bereich der mittleren Konzentration der SMVA Biebesheim von 43 mg/m_N³ /33/ und eindeutig unter dem Grenzwert von 100 mg/m_N³.

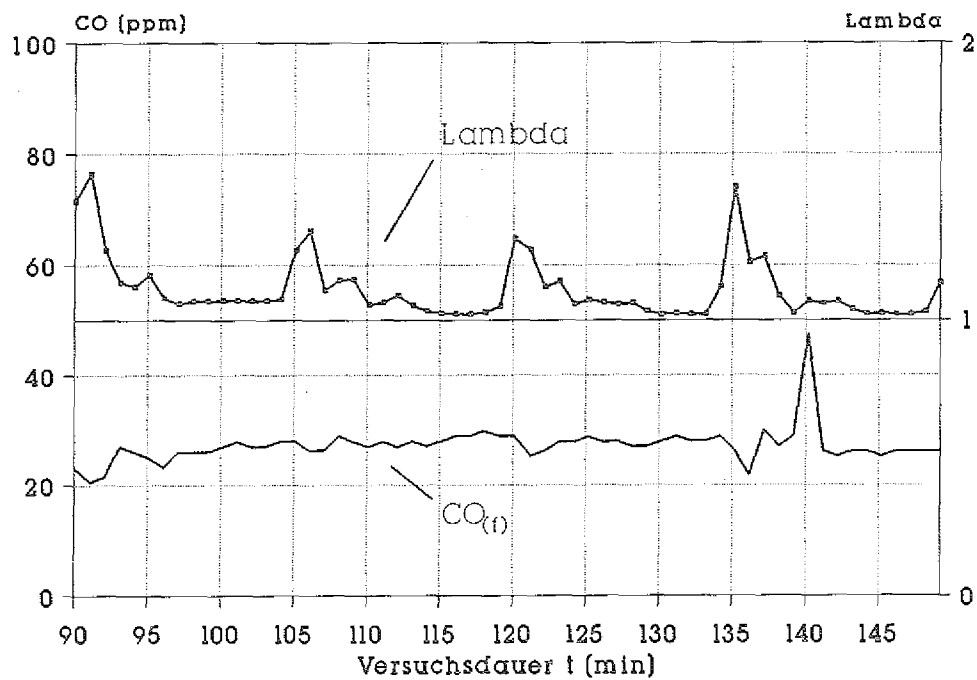
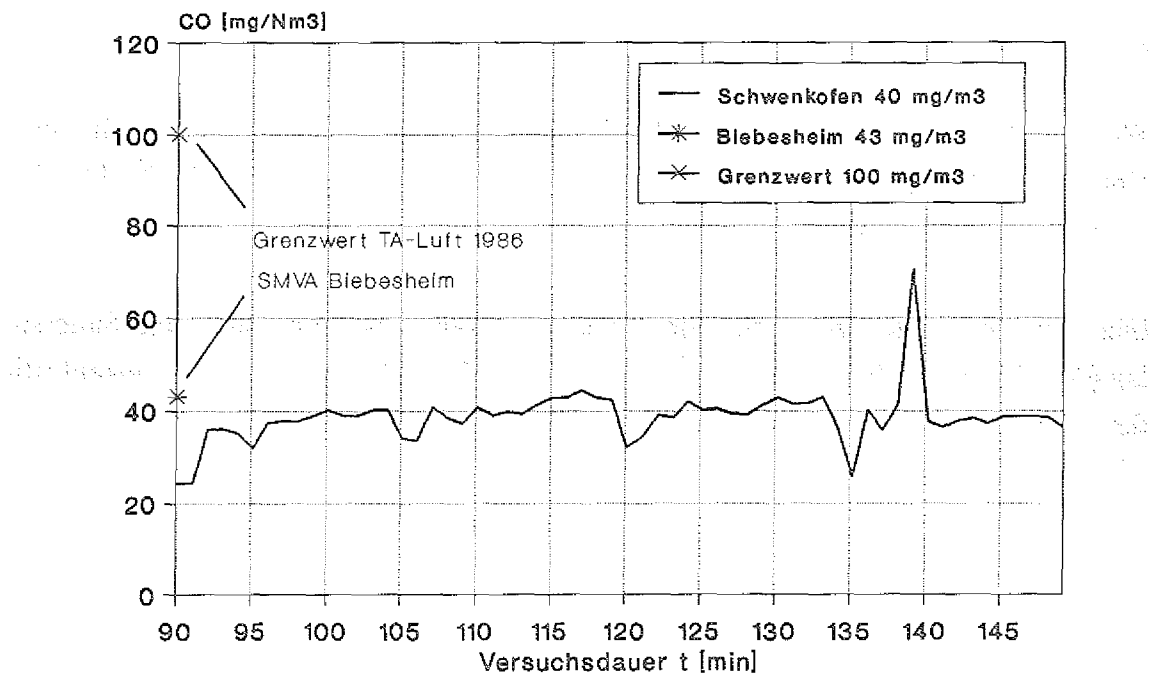


Abb. 18: CO-Gehalt im feuchten Rauchgas



(trocken, 11% O₂)

Abb. 19: CO-Konzentration im Vergleich zum Grenzwert der TA-Luft

8.1.7 Gesamtsumme der Kohlenwasserstoffe

Auch die Gesamtsumme der Kohlenwasserstoffe spricht für die Verbrennung mit reinem Sauerstoff. Der mittlere Wert im Rohgas lag, wie in den Abbildungen 20 und 21 zu sehen, bei 7 ppm, als Konzentration bezogen auf 11% O₂ bei ca. 7 mg/m_N³. Diese Werte sind also durchaus vergleichbar mit den Rohgaskonzentrationen der SMVA Biebesheim /33/ und lagen weit unterhalb des Emissionsgrenzwertes.

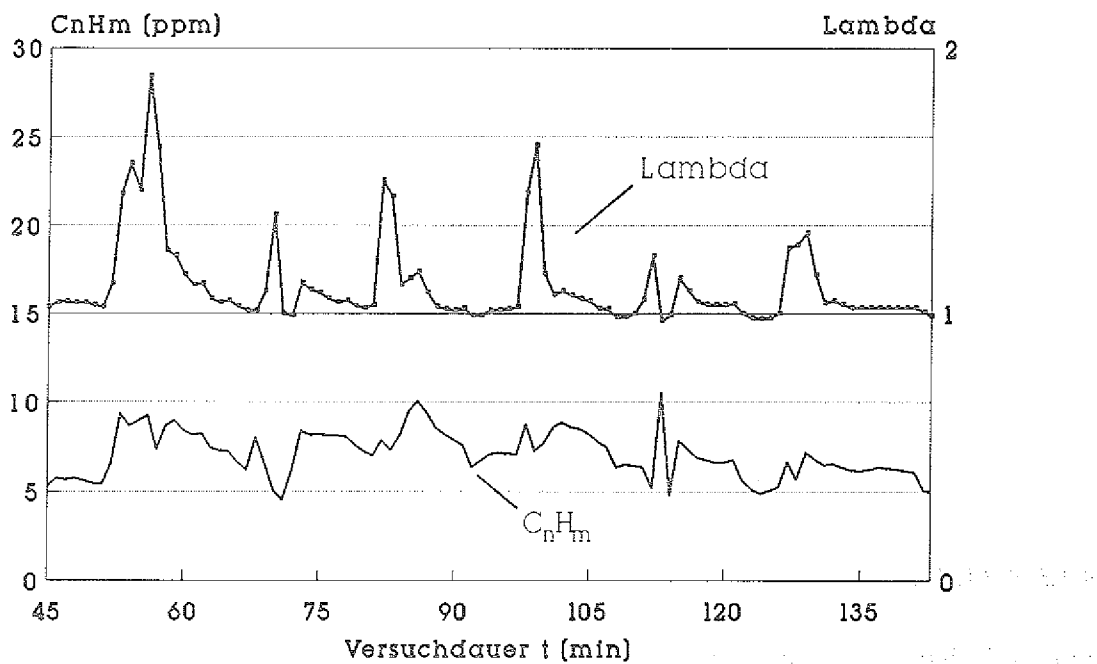


Abb. 20: Gesamtsumme der Kohlenwasserstoffe

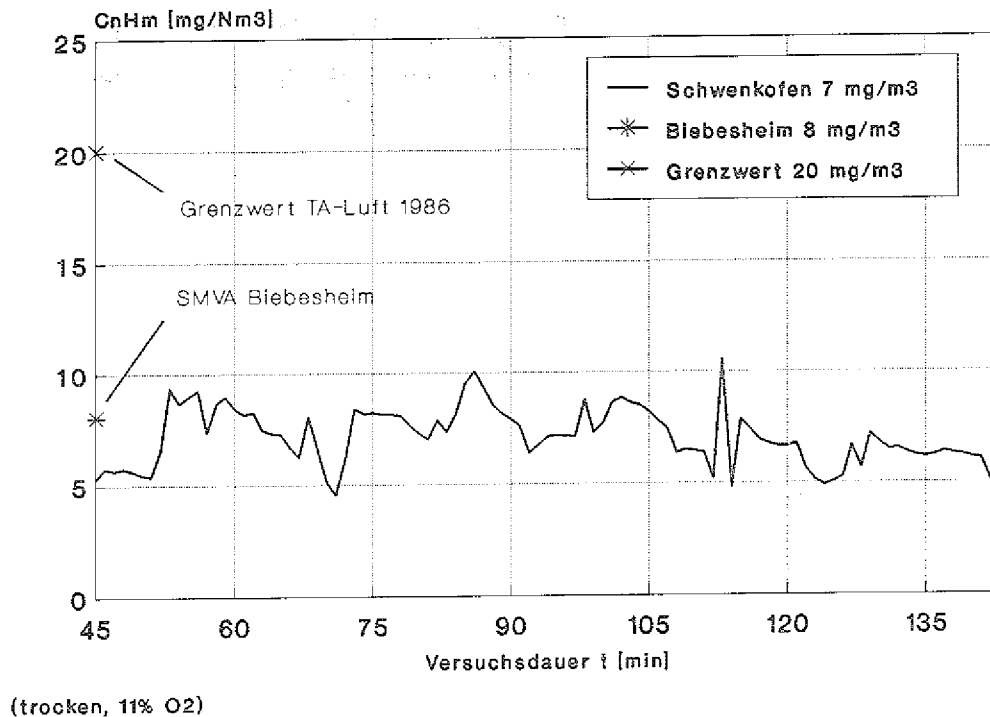


Abb. 21: Kohlenwasserstoffkonzentration im Vergleich zum Grenzwert der TA-Luft

8.1.8 Schlußfolgerungen

Die NO_x-Konzentration überschreiten die erwarteten Werte durch Oxidation von Luftstickstoff bei weitem.

Eine wesentliche NO_x-Reduzierung in der nassen Rauchgaswäsche ist wegen der Wasserunlöslichkeit des bei den herrschenden Verbrennungstemperaturen bevorzugt gebildeten Oxids NO nicht zu erwarten.

Da einer der entscheidenden Vorzüge der Verbrennung mit reinem Sauerstoff die geringe Menge molekularen Stickstoffs in der Feuerung sein soll, sind folgende Maßnahmen zum Ausschluß der Fehlluft aus dem Schwenkofen und zur Stickoxidminderung notwendig:

- höhere Dichtigkeit des Schwenkofens während des Normalbetriebs
- gasdichte Abfallaufgabe über ein Schleusensystem

- Ersetzen des stickstoffhaltigen Erdgases z.B. durch Altöl/O₂-Brenner und
- Optimierung der Feuerungstechnik hinsichtlich der NO_x-Bildung.

Die Rohgasemissionen von CO und C_nH_m am Schwenkofen, dessen Feuerung bisher überhaupt nicht optimiert wurde, lassen für die Zukunft noch ein Potential zur weiteren Reduzierung erwarten.

8.2 Schmelzschlacke

8.2.1 Verweilzeitbestimmung schmelzflüssiger Bestandteile im Schwenkofen

Grundsätzlich lassen sich Verweilzeiten über radioaktive Tracer bestimmen. Neben dem hohen zeitlichen und apparativen Aufwand sprach gegen diese Methode die große Flüchtigkeit der üblichen Isotope bei den herrschenden Prozeßtemperaturen. Daher wurde die Verweilzeit näherungsweise durch Schmelzversuche ermittelt.

Grundlage war die in /83/ und /84/ genannte Abschätzung der Viskosität flüssiger Gemische

$$\ln \eta_M = \sum (x_i \ln \eta_i) \quad (37)$$

Hieraus folgt, daß die Viskosität einer Mischung immer größer ist als die des Abfalls mit der geringsten Viskosität.

Aus Tabelle 9 sind für einige der eingesetzten Abfälle die Temperaturen der charakteristischen Schmelzpunkte zu entnehmen. Von den verwendeten Materialien hat Basalt gegenüber dem Rostabwurf -als dem Abfall mit dem niedrigsten Fließpunkt- den Vorteil homogen zu sein und wurde daher zu Ermittlung der Verweilzeit eingesetzt.

Für diese Versuche wurde der beheizte Schlackentiegel durch einen Behälter mit Wasserbad ersetzt. Über den Stößel wurde einmal 5 kg Basalt in die HBK geschoben.

Abfallart	Erweichungspunkt [°C]	Halbkugelpunkt [°C]	Fließpunkt [°C]
Koks	1200	1390	1440
Filterstaub	940	1220	1340
Basalt	1200	1250	1260
Rostabwurf	1100	1190	1220
Klärschlamm	1180	1260	1310

Tab. 9: Charakteristische Schmelzpunkte der eingesetzten Abfälle

Ein Schauglas ermöglichte die Bestimmung der Zeit t_1 , die der Basalt nach Aufgabe in den Schwenkofen benötigte, um das Wasserbad am Schlackenaustritt zu erreichen.

Die Verweilzeit t_2 stellt den Zeitpunkt dar, bei dem zum letzten mal Schmelzschlacke in das Wasserbad tropfte. Die mittlere Verweilzeit ergibt sich dann als das arithmetische Mittel aus t_1 und t_2 .

Tabelle 10 zeigt die mittlere Verweilzeit der Basaltschmelze mit und ohne Schwenkbetrieb bei 5 und 3 grd Anstellwinkel des Schwenkofens.

Versuch	Anstellwinkel [grd]	Schwenkbetrieb	Verweilzeit t_1 [min]	Verweilzeit t_2 [min]	mittlere Verweilzeit $t = \frac{1}{2} (t_1 + t_2)$ [min]
V1	5	nein	16	53	34
V2	5	ja	15	50	32
V3	3	nein	18	55	37
V4	3	ja	17	53	35

Tab. 10: Mittlere Verweilzeit der Schmelzschlacke von Basalt im Schwenkofen

Die kürzeste Verweildauer wurde mit Schwenken und einem Anstellwinkel des Ofens von 5 grd erreicht und beträgt 32 Minuten. Ohne Schwenken verlängerte sich die Verweildauer der Schmelze sowohl bei 5 grd als auch bei 3 grd Anstellwinkel um 2 Minuten. Die Basaltschmelze verweilte mit 37 Minuten am längsten in der Feuerung bei einem Anstellwinkel von 3 grd und schwenklosem Betrieb.

Beobachtungen an Gemischen aus Koks, Kohle und Basalt ließen auf Verweilzeiten t_2 schließen, die zwischen 2 und 3 Stunden lagen. Dies bestätigt zwar die Schlußfolgerungen aus Gleichung (37), zeigt aber auch, daß die mittlere Verweilzeit des Basalts im Schwenkofen nur als Orientierungspunkt gelten kann.

8.2.2 Zusammensetzung der Schmelzschlacken und Abhängigkeiten von den Betriebsparametern

Die Abbildungen 22 und 23 zeigen zwei Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Schmelzschlacke. Bei 25-facher Vergrößerung ist die für Schmelzen charakteristische kugelförmige Ausbildung zu erkennen; 10000-fache Vergrößerung läßt einen kristallinen Aufbau der Schlacke vermuten. Eine Bestimmung der Struktur kann über ein

Röntgendiffraktometer erfolgen. Ein solches Gerät stand allerdings nicht zur Verfügung.

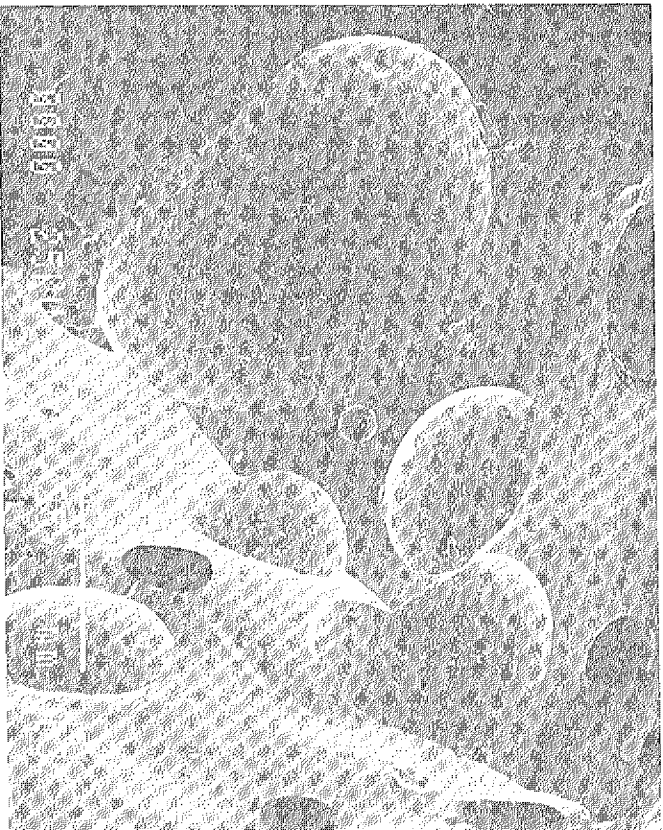


Abb. 22: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Schmelzschlacke

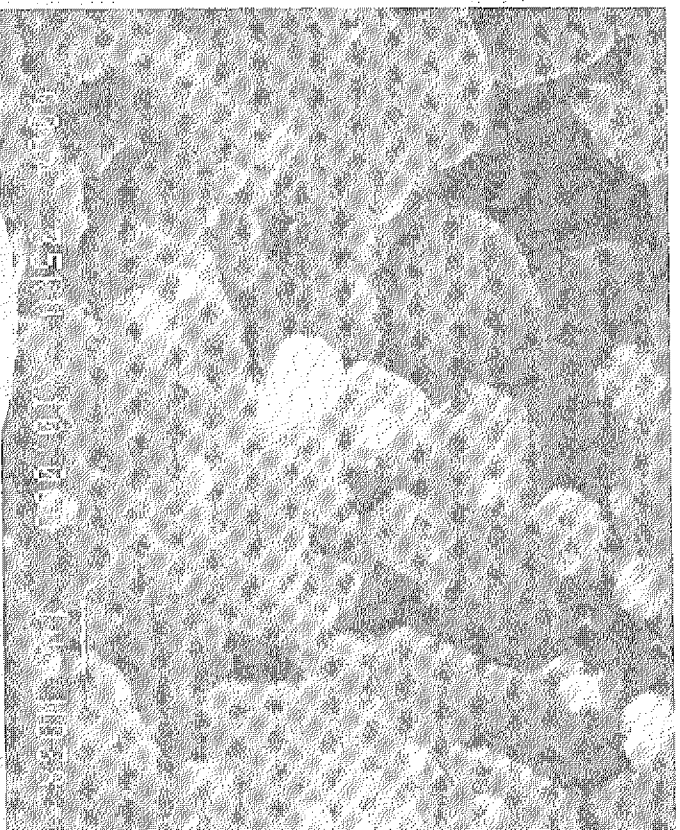


Abb. 23: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Schmelzschlacke

Die Schmelzschlacken hatten die in Tabelle 11 zusammengefaßte mittlere Zusammensetzung.

	KO/KK/BA	KO/KK/BA/F	R	R/D/F	KS/R/D/F
Element	V5-V10 [mg/kg]	V11-V12 [mg/kg]	V13-V14 [mg/kg]	V15 [mg/kg]	V16 [mg/kg]
Zn	698	562	904	1204	947
Pb	207	158	275	529	409
Cu	599	803	3268	2047	1280
Cd	7	0	10	18	16
As	11	14	63	22	50
Ni	373	364	772	361	496
Fe	81960	93808	84317	78845	71904
Al	95025	94925	117157	78395	68848
Si	185014	263677	165708	79301	12201
S	375	448	665	1087	933
C	21	22	24	16	18

Tab. 11: Mittlere Schlackenzusammensetzung der Versuchsreihen

Insbesondere der niedrige Restkohlenstoff in den Schlacken spricht für die hohe Qualität der Verbrennung mit reinem Sauerstoff.

Folgende Betriebsparameter wurden während der einzelnen Versuchsreihen variiert:

- Abfallsorte
- Durchsatzmenge
- Aufgabefrequenz der Abfälle
- Temperatur
- Druck

Aus den Ergebnissen der Einzelanalysen der Schmelzschlacken ließen sich keine Rückschlüsse auf Abhängigkeiten der Elementkonzentrationen von den Betriebsparametern ziehen.

Gründe hierfür sind:

1. Im Schwenkofen befanden sich Schlackenreste vorhergehender Versuche
2. Der diskontinuierliche Schlackenabzug über den Schlackentiegel hat unter-

schiedliche Verweilzeiten der Schmelzschlacke zur Folge

3. Während des Versuchsbetriebs konnten neben den Einflußparametern Restsauerstoff und Wassergehalt im Rauchgas die Betriebsbedingungen wie Temperatur und Druck nicht immer konstant gehalten werden.

Daher ist neben einer Sauerstoff- und Druckregelung eine Umwandlung des diskontinuierlichen Betriebs in einen kontinuierlichen Prozeß notwendig. Auf diese Weise ließen sich Schlackenreste sicher aus dem Ofen herausbefördern. Im Anschluß daran wären statistische Aussagen über die Zusammensetzung der Schmelzschlacke bei gleichbleibender Verweilzeit in Abhängigkeit von den Betriebsparametern möglich.

8.2.3 Auslaugfestigkeit nach dem Schweizer Eluattest

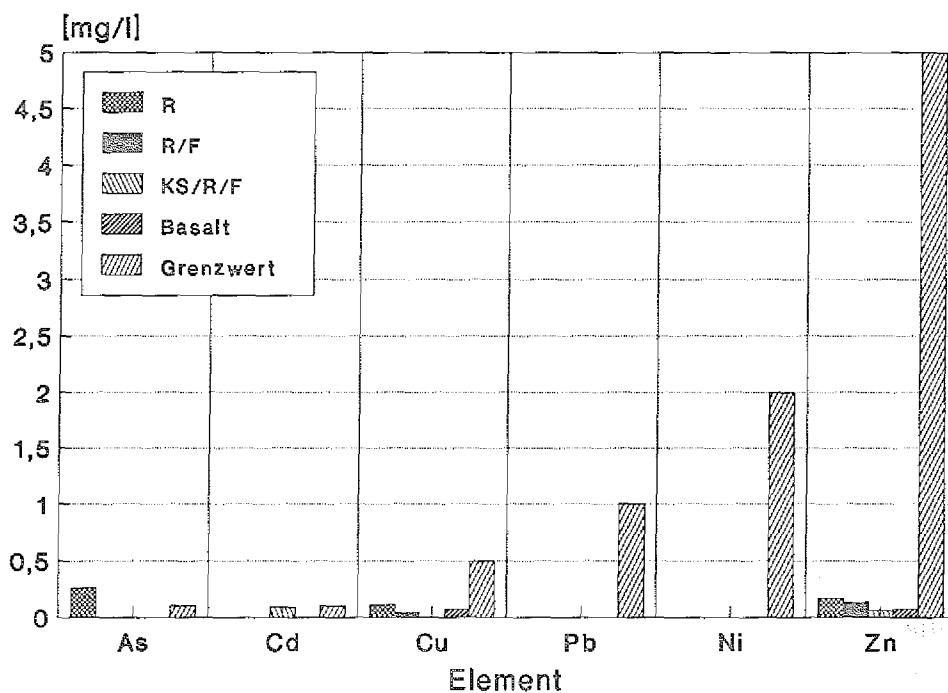


Abb. 24: Schmelzschlackenelution nach dem Schweizer Eluattest

Alle erzeugten Schlacken wurden mit dem Schweizer Eluattest auf ihre Auslaugfestigkeit bzgl. der Elemente As, Cd, Cu, Pb, Ni, Zn, Cr und Al hin untersucht. In Ab-

bildung 24 sind die Resultate der Schlacken aus Versuchen mit realen Abfällen (Mittelwert V11/V12, V15, V16) dargestellt.

Nur in einem einzigen Fall -beim Element As des Versuchs V11- wurde der Grenzwert überschritten. Dies galt auch für die Schlacken aus Kohle, Koks und Basalt und für die nicht dargestellten Elemente Cr und Al.

Zum Vergleich sind die SET-Werte des Schlackenbildners Basalt mit aufgeführt. Zwischen dem magmatischen Gestein und den Schmelzschlacken war von der Elutionsfestigkeit der Schwermetalle her kein Unterschied festzustellen. Das Einsetzen dieser Schmelzschlacken als Baumaterial im Straßen- und Gleisbau ist daher denkbar.

8.3 Flugstaub

8.3.1 Staubkonzentration im Rohgas

Zur Ermittlung der Staubkonzentration wurde der gesamte Rauchgasstrom über einen Staubbehälter mit Filterkerzen der Porengröße $10\ \mu\text{m}$ geführt. Aus der aufgefundenen Staubmasse m_{St} , dem mittlerem Rauchgasvolumen V_{RG}^* und der Filterzeit t konnte die mittlere Staubkonzentration c_{St} im Rohgas nach der Gleichung

$$c_{\text{St}} = m_{\text{St}} / (t \cdot V_{\text{RG}}^*) \quad (38)$$

ermittelt werden.

Der Mittelwert der Staubkonzentrationen der Versuche V8 bis V15 im Vergleich zu anderen SMVA's stellt sich folgendermaßen dar

- Schwenkofen $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ g/m}_N^3$
- SMVA Biebesheim $1,1 \text{ g/m}_N^3$
- SMVA Ebenhausen $9,0 \text{ g/m}_N^3$

Diese Staubkonzentration liegt weit unterhalb der Konzentrationen in realen SMVA's und entspricht größenordnungsmäßig der Staubkonzentration in Reinaluft. Es

ist bei der kleinen Gasgeschwindigkeit von rund 0,5 m/s (bei einem Normvolumenstrom von $35 \text{ m}_N^3/\text{h}$) in den Brennkammern und einem Strömungsweg von 2 Meter im Schwenkofen durchaus denkbar, daß Partikel dieser Trennkorngröße bereits im Schwenkofen sedimentieren.

Klärung über die Korngrößenverteilung der Staubpartikel im Rauchgas kann eine Streulichtmessung bringen.

8.3.2 Elementare Zusammensetzung

Schwermetalle

Tabelle 12 zeigt die Masseanteile einiger Elemente im Flugstaub des Schwenkofens, im Kesselstaub aus Biebesheim und im Staub des Trocken-Elektrofilters in Ebenhausen. Die angegebenen Werte für Biebesheim wurden aus /33/ für einen repräsentativen Betriebszustand errechnet. Den Daten des Ebenhausener Staubes liegen eigene Analysen zugrunde.

Element	Masseanteil in mg/kg				
	Schwenkofen			Biebesheim	Ebenhausen
	Min	Max	Mittel		
Ni	8200	42305	18196	-	973
Zn	1200	13625	10305	8093	77500
Pb	271	8912	5327	26492	28980
Cd	74	129	100	610	186
Cu	248	2433	1689	-	5430
Fe	160100	353082	216195	-	42100
As	308	3771	1193	-	577
Al	8000	47341	39628	-	-
Si	17926	209600	110195	-	30000

Tab. 12: Masseanteile verschiedener Elemente im Flugstaub

Nur die Masseanteile der Matrixelemente Si und Fe im Staub des Schwenkofens lagen oberhalb der Werte aus Ebenhausen.

Die für einen wirtschaftlichen Recyclingprozeß erforderliche Steigerung der Schwermetallgehalte im Flugstaub soll bei der Verbrennung mit reinem Sauerstoff durch eine

- Verkleinerung der Rauchgasmasse

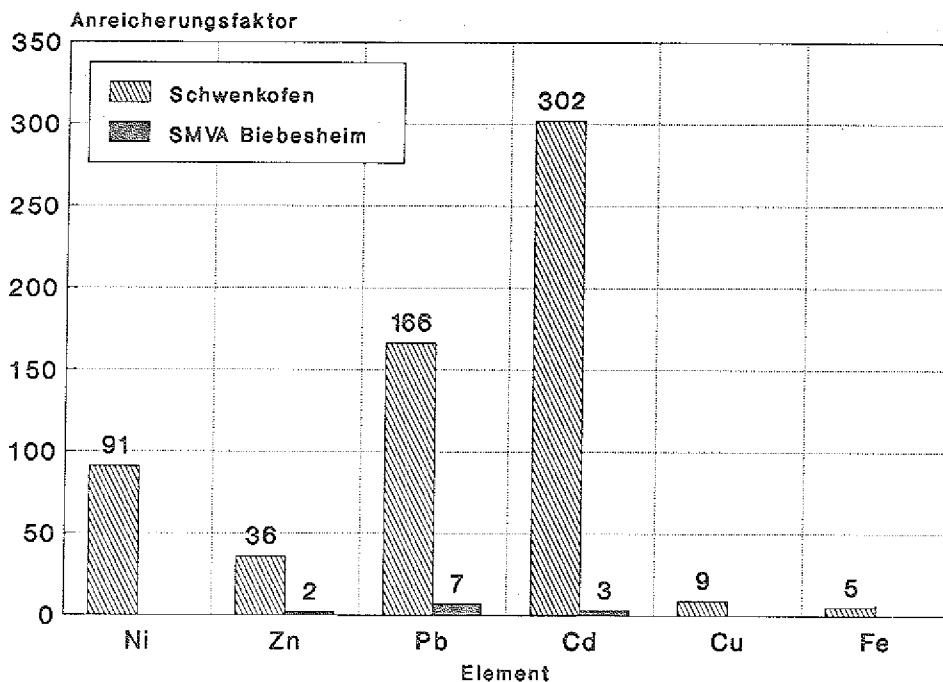


Abb. 25: Anreicherungs faktoren der Schwermetalle im Flugstaub des Schwenkofens bezogen auf das Aufgabegut

- Reduzierung der Kondensationskeime durch weniger Flugstaub
- zusätzliche Verflüchtigung von Schwermetallen durch Temperatursteigerung

erreicht werden.

In Abbildung 25 sind die mittleren Anreicherungs faktoren verschiedener Elemente im Flugstaub bezogen auf das Aufgabegut aufgetragen.

Für die SMVA Biebesheim wurden diese für die Elemente Zn, Pb und Cd ebenfalls für einen repräsentativen Betriebszustand berechnet. Obwohl die Masseanteile dieser Elemente im Aufgabegut von Biebesheim wesentlich höher sind, werden sie im Schwenkofen durch die höheren Verbrennungstemperaturen in weit stärkerem Maße in die Gasphase verflüchtigt und auf einer geringeren Staubmenge kondensiert. Es bestätigt sich die vermutete Anreicherung der Schwermetalle auf dem Flugstaub

8.4 Stoffbilanz

Element	Summe %	Schlacke %	Staub %	Ergebnisse für Schlacke aus /52/
Zn	76,28	76,11	0,17	82,7
Pb	43,44	42,93	0,51	42,2
As	48,20	41,58	6,82	-
Cd	18,21	16,60	1,61	43,5
Cu	175,30	175,23	0,07	62,5
Fe	103,08	103,04	0,05	-
Ni	108,33	107,13	1,20	-
Al	141,28	141,26	0,02	-
Si	79,04	79,03	0,01	-

Tab. 13: Mittlere Verteilung verschiedener Elemente auf Schmelzschlacke und Flugstaub

Die Tabelle 13 zeigt die mittlere Verteilung verschiedener Elemente auf Schmelzschlacke und Staub. Dieser erste Versuch einer Stoffbilanzierung unterlag folgenden Fehlerquellen:

- nur Flugstaub oberhalb von $10\ \mu\text{m}$ wurde aufgefangen
- im Schwenkofen verblieb Schmelzschlacke aus vorherigen Versuchen
- Probenahmefehler bei den heterogenen Abfällen
- geringe Anzahl von Versuchen

Trotzdem entsprachen die Ergebnisse der Bilanzierung bis auf die Elemente Cu und Al den Erwartungen.

Die Überschüsse an Ni und Fe sind wahrscheinlich auf Diffusionsvorgänge zwischen Schmelzschlacke und metallischem Schlackentiegel zurückzuführen.

Die leichtflüchtigen Elemente As und Cd fanden sich nur in geringem Maße wieder, da sie über das Rauchgas ausgetragen wurden.

Die Ergebnisse am Schwenkofen zeigten für Pb und Zn eine gute Übereinstimmung mit den Resultaten der Laboranlage /52/. Cd war stärker flüchtig, über Cu konnte keine Aussage gemacht werden.

9. Ergebnisse aus den Laborexperimenten

Da die Verbrennung im Schwenkofen nicht unter gleichbleibend konstanten Betriebsbedingungen möglich war, schwankten Rauchgaszusammensetzung, -temperatur und -staubgehalt stark.

Wegen des undefinierten Ausgangszustandes wurden die Elutionsraten der auf den Flugstäuben kondensierten Schwermetalle nicht in der Flüssigkeitsvorlage des Kondensationswäschers an der Schwenkofenanlage, sondern im Labor mit einer Glasapparatur bestimmt.

Um die Möglichkeit einer Rückführung der eluierten Schlämme aus der nassen Rauchgaswäsche in den Schwenkofen zu untersuchen, wurden die Elutionsrückstände der zuvor beschriebenen Elutionsversuche in einer Sauerstoffatmosphäre bei 1250° C in einem Laborofen eingeschmolzen. Die Flüchtigkeit verschiedener Schwermetalle wurde ermittelt.

9.1 Elutionsverhalten der Elemente Zn, Cu, Cd, Pb, Fe und Ni im Kondensationswäscher

Da zur Rauchgaskondensation mit Feinstaubabscheidung im Kondensationswäscher die Waschflüssigkeit auf 5° C gekühlt wird, ist eine Änderung des Elutionsverhaltens des abgeschiedenen Flugstaubs gegenüber konventionellen Naßwäschern zu erwarten, deren Waschflüssigkeiten Temperaturen von $60 \pm 10^\circ$ C haben.

Veränderungen der Elutionsraten sind jedoch von Bedeutung, wenn der Kondensationswäscher wie geplant als Senke für die genannten Elemente im Prozeß und sein Washwasser zur Schwermetallrückgewinnung dienen sollen.

Ziel der Untersuchung war es, für ein breites Spektrum von Schwermetallverbindungen unterschiedlicher Herkunft festzustellen, ob eine Verschlechterung der Elution bei Einsatz eines Kondensationswäschers anstelle eines konventionellen Naßwäschers zu erwarten ist.

Da nicht genügend Flugstaub aus dem Schwenkofen zur Verfügung stand, wurden stattdessen Elektrofilterstäube der SMVA Ebenhausen (Eb) und der HMVA Bamberg (Ba) verwendet.

Diese wurden in ein Becherglas eingewogen, mit einem Elutionsmittel versetzt, anschließend über eine Nutsche filtriert und zurückgewogen. Das Gewichtsverhältnis von Staub zu Flüssigkeit betrug 1:10.

Die Originalstäube und die Filtrerrückstände wurden mit der RFA auf ihren Gehalt an Spurenelementen untersucht.

Für beide Stäube wurden Elutionen bei 5° C (T5) und 60° C (T60) mit einem pH-Wert von eins durchgeführt.

Wegen der Alkalität der Flugstäube war während des Elutionsvorgangs die kontinuierliche Zugabe von Säure notwendig, um diesen pH-Wert konstant halten zu können.

Die Elution dauerte üblicherweise 5 Minuten. Die Zeit zum Abfiltrieren des festen Rückstands lag zwischen 17 und 20 Minuten.

Zwei Versuchsvarianten wurden durchgeführt. Im ersten Fall wurde jeweils bei 5° und bei 60° C reine 0,1 n HCl verwendet.

Wegen der höheren Schwermetallanreicherung auf dem Flugstaub des Schwenkofens sind auch höhere Elutionsraten in der Flüssigkeitsvorlage zu erwarten. Da das Volumen der Waschflüssigkeit unverändert bleibt, bewirkt die Schwermetallanreicherung im Flugstaub auch höhere Schwermetallkonzentrationen in der Waschflüssigkeit des Kondensationswäschers.

Im zweiten Fall wurde daher als Elutionsmittel eine Mischung der Eluate der Variante 1 benutzt. Diese Versuchsreihe sollte den Vergleich der Elutionsraten in unbelasteter, reiner Waschflüssigkeit und in schwermetallbelastetem Washwasser ermöglichen.

Da der pH-Wert temperaturabhängig ist, mußte das Eluatgemisch für die Versuche bei T5 und T60 mit unterschiedlichen Mengen Wasser bzw. Säure versetzt werden. Es ergaben sich zwei neue Elutionsmittel, die mit ET5 für die Versuche bei 5° C und mit ET60 für die Versuche bei 60° C bezeichnet sind.

Element	Waschwasser SMVA Ebenhausen [mg/l]	Waschwasser HMVA Bamberg [mg/l]	Elutions- mittel ET5 [mg/l]	Elutions- mittel ET60 [mg/l]
Zn	7,04	14,10	1533,00	1413,00
Pb	6,95	6,80	5,87	5,31
Cd	1,26	0,46	7,21	7,28
Cu	1,10	1,28	75,49	68,57
Fe	1,07	3,70	22,84	19,79
Ni	0,50	3,70	2,45	2,51

Tab. 14: Schwermetallgehalt der Elutionsmittel im Vergleich zu realen Waschwässern

Tabelle 14 zeigt sowohl die durchschnittlichen Schwermetallkonzentrationen der Waschwässer in den Rauchgasreinigungsanlagen von Bamberg /39/ und Ebenhausen /42/ als auch die Konzentrationen der belasteten Elutionsmittel ET5 und ET60. Bis auf die Bleikonzentration liegen alle anderen Elementkonzentrationen in den Elutionsmitteln über denen der realen Waschwässer aus Ebenhausen und Bamberg.

Element	Verhältnis Ba/ET5	Verhältnis Ba/ET60	Verhältnis Eb/ET5	Verhältnis Eb/ET60
Zn	7,4	8,0	50,6	54,8
Pb	2419,1	2674,2	4923,0	5457,6
Cd	44,8	44,4	25,8	25,5
Cu	21,5	23,6	71,9	79,2
Fe	1107,7	1311,6	1843,3	2127,3
Ni	62,9	61,4	397,1	387,6

Tab. 15: Verhältnis der Elementkonzentrationen in den E-Filterstäuben zu den Konzentrationen im Elutionsmittel

Das Verhältnis aus Schwermetallkonzentrationen in den Originalstäuben und den Konzentrationen in den Elutionsmitteln ET5 und ET60 ist Tabelle 15 zu entnehmen. Die Schwermetallkonzentrationen in den E-Filterstäuben liegen um einem Faktor 7,4 (Zn Staub Bamberg) und einem Faktor 5457,6 (Pb Staub Ebenhausen) über den Konzentrationen im Elutionsmittel. Es ist daher auszuschließen, daß der Staub aus der Flüssigkeit Schwermetalle aufnimmt.

Die Elutionsrate E_i wurde aus der Massendifferenz der Komponente i im Staub vor (Index 0) und nach (Index 1) der Elution bezogen auf die Ausgangsmasse in Prozent errechnet

$$E_i = \frac{m_0 x_{i0} - m_1 x_{i1}}{m_0 x_{i0}} * 100\%$$

mit $i = \{Zn, Cu, Cd, Pb, Fe, Ni\}$

(39)

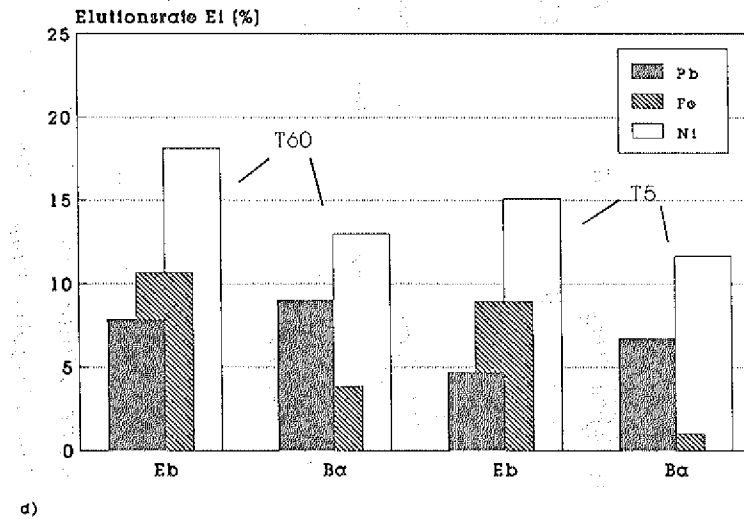
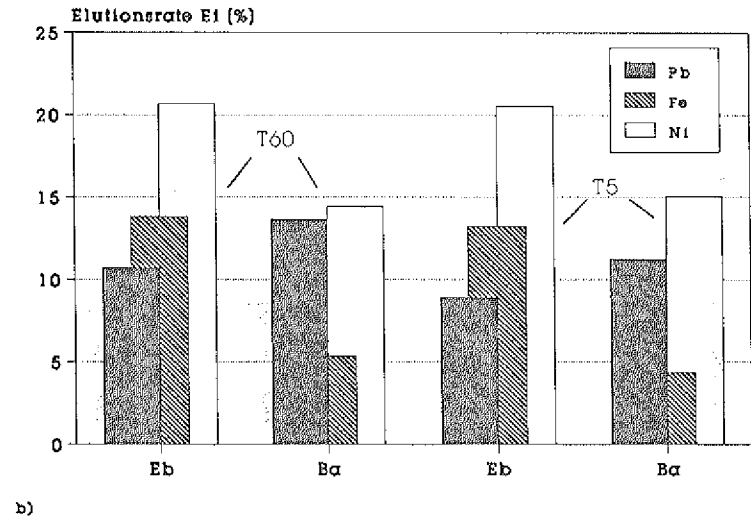
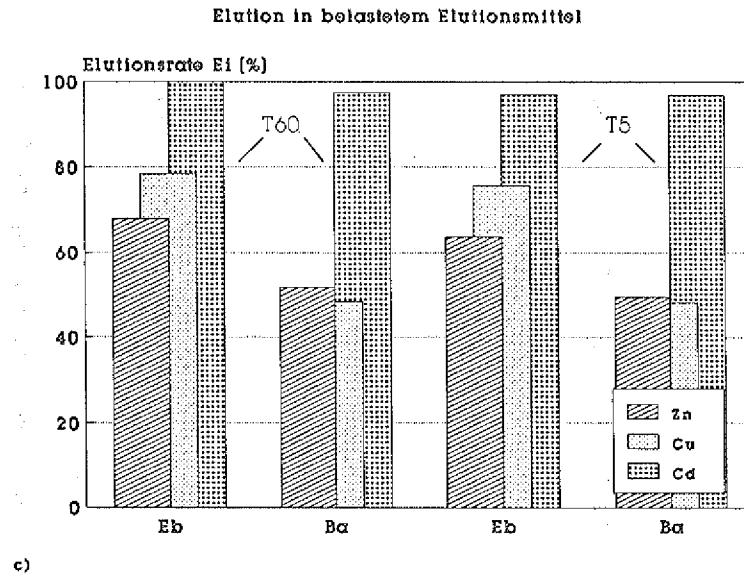
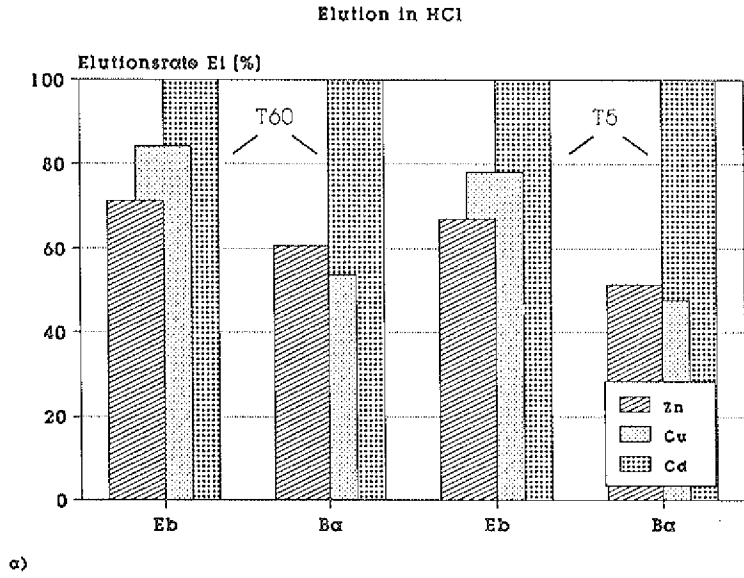
In Abbildung 26 sind für beide E-Filterstäube die Elutionsraten E_i bei T5 und bei T60 sowohl für die Elution in HCl (Bilder a) und b)) als auch in belastetem Elutionsmittel (Bilder c) und d)) dargestellt.

Die Elutionsraten der verschiedenen Elemente wichen aufgrund unterschiedlicher chemischer Verbindung in den verwendeten Stäuben stark voneinander ab. Sie reichten von einer 100%-igen Cd-Elution beim Ebenhausener Staub bis zu einer Elutionsrate von 1,3% beim Fe des Bamberger Staubs.

Es ergab sich für den Ebenhausener Staub bei T60 folgende Auslaugbarkeit der Elemente in fallender Reihenfolge: Cd, Cu, Zn, Ni, Fe und Pb. Diese Reihenfolge blieb bei der Elutionstemperatur von T5 erhalten.

Eine gleichbleibende Reihenfolge der Eluierbarkeit ergab sich ebenfalls für beide Versuchstemperaturen beim Bamberger Staub. Allerdings war die Rangfolge der Elemente im Vergleich zum Ebenhausener Staub verändert. Wieder in fallender Reihenfolge war die Eluierbarkeit: Cd, Zn, Cu, Ni, Pb und Fe.

Abb. 26: Elutionsraten bei 5° und 60° C



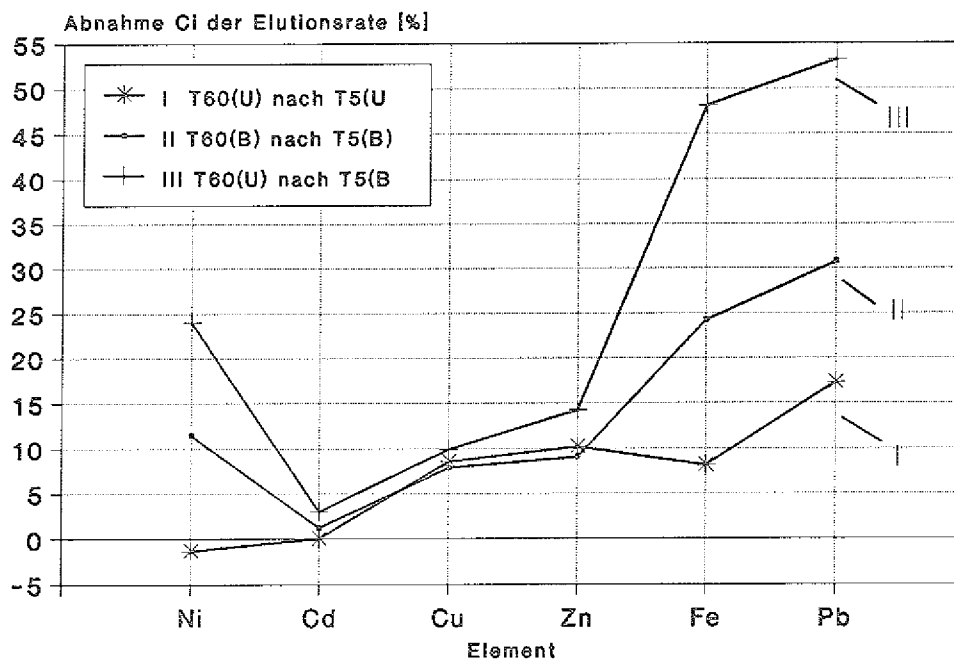


Abb. 27: Mittlere prozentuale Abnahme der Elutionsraten C_i

Weiterhin wurden die möglichen Verfahrensvarianten untersucht, wenn anstelle eines konventionellen Naßwäscher ein Kondensationswäscher eingesetzt wird. Diese Varianten sind:

- 1) Übergang von einem Naßwäscher mit 60° C heißem, unbelastetem Washwasser auf einen Kondensationswäscher mit 5° C kaltem, unbelastetem Washwasser {T60 (U) nach T5 (U)}
- 2) Übergang von einem Naßwäscher mit 60° C heißem, belastetem Washwasser auf einen Kondensationswäscher mit 5° C kaltem, belastetem Washwasser {T60 (B) nach T5 (B)}
- 3) Übergang von einem Naßwäscher mit 60° C heißem, unbelastetem Washwasser auf einen Kondensationswäscher mit 5° C kaltem, belastetem Washwasser {T60 (U) nach T5 (B)}

In Abbildung 27 sind die prozentualen Änderungen C_i der Elutionsraten E_i für diese

drei Varianten aufgeführt. Die prozentuale Änderung C_i berechnet sich dabei aus der Differenz der über Ebenhausen und Bamberg gemittelten Elutionsrate E_i bei T60 in HCl und der gemittelten Elutionsrate E_i bei T5, bezogen auf die Konzentration bei T60 in Prozent.

Es ist festzustellen, daß

- sich bis auf Zn und Cu der Übergang von 60 auf 5° C in belastetem Elutionsmittel stärker bemerkbar machte als in unbelastetem (Kurve II liegt über Kurve I) und
- der Einsatz von belastetem Elutionsmittel bei 5° C die Elution im Vergleich zum unbelastetem bei 60° C für alle Elemente weiter verschlechterte (Kurve III).

Da im Vergleich zu einer realen SMVA der Einsatz eines Kondensationswäschers nach Variante 3) erfolgt, ist mit einer Abnahme der Elutionsraten im Kondensationswäscher der Schwenkofenanlage zu rechnen. Diese Verschlechterung der Elution liegt etwa bei Cd 3%, Cu 10%, Zn 14%, Ni 24%, Fe 48%, Pb 53%.

Der Feststoffverlust stieg beim Einsatz von belastetem Elutionsmittel um 15% gegenüber dem unbelasteten an.

9.2 Rückführung der eluierten Feststoffe aus der Kondensationswäsche in den Schwenkofen

Der Verbrennungsprozeß mit reinem Sauerstoff am ICT sieht eine Rückführung der eluierten Flugstäube (Schlämme) aus dem Kondensationswäscher in den Schwenkofen vor.

Um die Flüchtigkeit der nicht eluierten Schwermetalle zu ermitteln, wurden die getrockneten Filtrerrückstände aus den Elutionstests (siehe Kapitel 9.1) bei 1250° C in einer Sauerstoffatmosphäre eingeschmolzen. Es fanden nur die Filtrate des Ebenhausener Staubs aus den Versuchen bei T5 in belasteter (Elutionsrückstand (B)) und unbelasteter Säure (Elutionsrückstand (U)) Verwendung.

Für diese Experimente war ein Laborofen vorhanden, der in /52/ ausführlich beschrieben ist. An dieser Stelle sei nur der prinzipielle Aufbau dargelegt. Eine schematische Skizze ist in Abbildung 28 zu finden.

9.2.1 Beschreibung des Laborofens

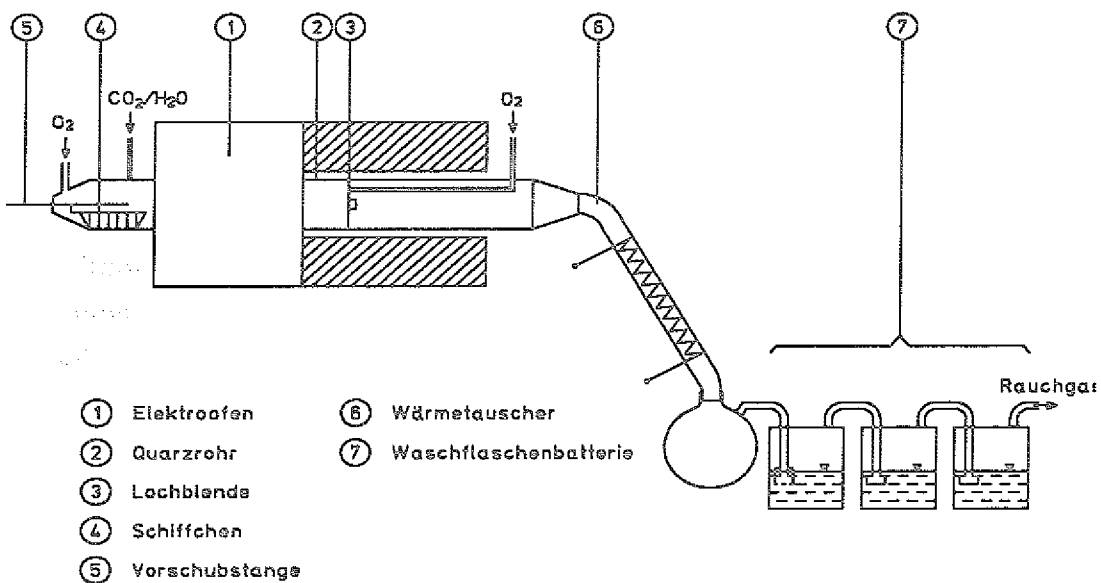


Abb. 28: Laborofen mit Rauchgasreinigung

In einem Elektroofen (1) befindet sich ein Quarzrohr von 1300 mm Länge und einem

Durchmesser von 70 mm. Eine Lochblende (3) unterteilt 500 mm vom hinteren Ende aus gesehen das Rohr in eine Haupt- und in eine Nachbrennkammer. In beide Kammern kann Sauerstoff eingeleitet werden. Die Probe wird in einem Schiffchen (4) mittels einer Vorschubstange (5) in den Ofenraum eingeführt. In dieser Vorschubstange befindet sich ein Thermoelement, das die Temperatur über der Schiffchenmitte mißt. Weitere Temperaturmeßstellen befinden sich in der Nachbrennkammer kurz hinter der Lochblende und am Ausgang des Quarzrohres.

Das Rauchgas wird in einem Wärmetauscher hinter dem Ofen auf $t = 20^\circ \text{C}$ abgekühlt. Anschließend gelangt es über eine Waschflaschenbatterie in den Abzug.

9.2.2 Schmelzversuche

Bestimmt wurde der prozentuale Austrag A_i des Elements i nach der Formel

$$A_i = \left(1 - \frac{m_{i\text{Schlacke}}}{m_{\text{IST}}} \right) * 100\% \quad (40)$$

Abbildung 29 zeigt den Austrag A_i der Schwermetalle aus den Rückständen (B) und (U) in reiner Sauerstoffatmosphäre. Die verminderte Elution aller Elemente bei 5°C im Kondensationswäscher kann zum Teil wieder durch einen größeren Austrag beim Schmelzen in reiner Sauerstoffatmosphäre aufgewogen werden. In der Reihenfolge steigender Flüchtigkeit traten die Elemente Ni, Fe, Zn, Cu und Pb aus.

Da im Schwenkofen weder eine reine Sauerstoffatmosphäre vorhanden ist, noch kohlenstoffarme Abfälle eingesetzt werden sollen, wurden die Elutionsrückstände (B) für eine weitere Versuchsreihe mit Polyethylen im Gewichtsverhältnis 2:3 gemischt und in einer $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2$ -Atmosphäre mit dem Volumenverhältnis 30:40:30 eingeschmolzen. Das zugeführte Sauerstoffvolumen war mit $Y_{\text{O}_2} = 1,5$ überstöchiometrisch gewählt.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind ebenfalls Abbildung 29 zu entnehmen.

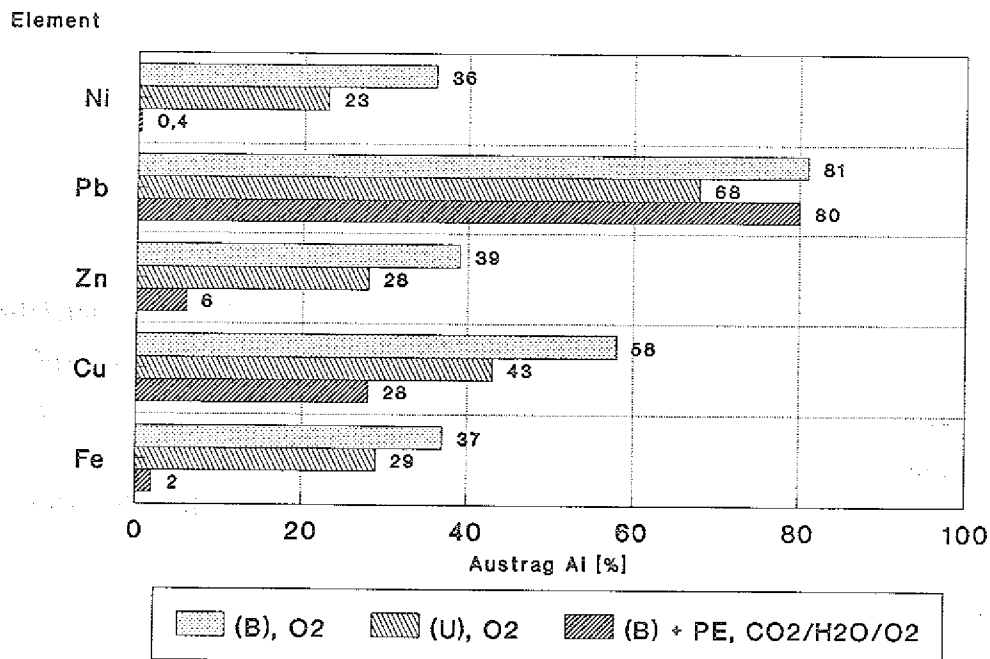


Abb. 29: Mittlerer Austrag A_i beim Schmelzen der Elutionsrückstände

Die Reihenfolge der Flüchtigkeiten der Elemente änderte sich nicht. Bis auf Pb ist allerdings bei den anderen Elementen ein drastischer Rückgang der Flüchtigkeiten festzustellen. Dieser Rückgang steht im Gegensatz zu vergleichbaren Laborversuchen mit originalen E-Filterstäuben /52/, bei denen keine wesentlichen Veränderungen bzgl. des Austrags der Elemente festzustellen waren.

Eine Rückführung der Feststoffe aus dem Kondensationswäscher erscheint deshalb nur sinnvoll, wenn die Auslaugbarkeit der Schmelzschlacke nicht beeinträchtigt wird. Weitergehende Aussagen hierzu könnten Versuche an der Schwenkofenanlage unter Betriebsbedingungen ermöglichen.

10. Anlagen- und Prozeßverbesserungen

10.1 Verbrennungsöfen

Kontinuierlicher Betrieb

Derzeit kann die Anlage nur diskontinuierlich betrieben werden. Die Betriebsdauer ist durch das Volumen des Schlackentiegels und die stündlich zugeführte Abfallmasse von ca. 6 kg auf etwa 4 - 5 h begrenzt und reicht nicht aus, um einen stationären Prozeß zu erreichen.

Für einen Betrieb über einen längeren Zeitraum ist eine kontinuierliche Abfallzufuhr aus einem gasdichten Bunker und ein kontinuierlicher Schlackenabzug notwendig. Beide Systeme müssen gasdicht sein, um den Eintrag von Fehlluft zu vermeiden. Da sich die Stößeltechnik nicht bewährt hat, muß auf ein Schleusensystem zurückgegriffen werden, bei dem der Abfall von oben in den Ofen fällt.

Verweilzeit der Schmelzschlacke

Zur stärkeren Beeinflussung von Umwälzung und Verweilzeit der Schmelzschlacken im Schwenkofen ist die Wiederaufnahme des Schwenkbetriebes notwendig. Der Schwenkbereich von derzeit 23 grd muß erweitert werden. Zusätzlich kann die Umwälzung und Durchmischung der Schmelze mit einer veränderten Ofenraumgestaltung weiter verbessert werden. Die bisher runde Form der feuerfesten Unterschale kann beispielsweise durch eine Ausmauerung mit flachem Boden ersetzt werden.

10.2 Verfahrenstechnik

Betriebsweise

Zur Realisierung konstanter Betriebsbedingungen im Ofenraum ist auf der Grundlage des vorhandenen Meßdatenerfassungssystems eine Steuerung und Regelung des O₂-Gehalts im Rauchgas und des Unter-/Überdrucks im Ofenraum notwendig. Dazu müssen die Handventile der Brenner und der Sauerstoffanlagen durch elektronische Regelventile ersetzt werden. Zur Druckregelung ist ein Saugzuggebläse notwendig, dessen Leistung ebenfalls elektronisch regelbar ist.

Stützbrenner

Um die Eignung des Verfahrens auch für die Entsorgung flüssiger Sonderabfälle zu zeigen, sind die O_2/CH_4 -Brenner durch Flüssigkeits/ O_2 -Brenner zu ergänzen. Für die Aufheizphase könnten dann die Erdgasbrenner benutzt werden, während die Flüssigkeitsbrenner als Stützbrenner im Betriebszustand fungieren.

Zusätzlich können Lanzen vorgesehen werden, über die pastöse Abfälle in den Ofenraum gepumpt werden.

Staubabscheidung und -rückführung

Wegen des geringen Druckverlustes und des geringen Platzbedarfs eignet sich zur simultanen Kühlung und Staubabscheidung des Rauchgases ein sogenannter Heißzyklon besonders gut.

Zusätzlich läßt sich über eine pneumatische Förderung, z.B. mit einem CO_2 -Teilstrom aus dem Rauchgas hinter dem Wäscher, eine Staubrückführung in den Ofen realisieren. Sowohl die wärmetechnisch-konstruktiven Grundlagen des Zyklons, als auch die Staubrückführung wurden in einer Diplomarbeit behandelt und für den Schwenkofen berechnet /74/.

Kondensationswäscher

Wie aus Abbildung 6 zu entnehmen ist, wurden bisher ein Kondensator und ein Naßwäscher nebeneinander zur Rauchgasreinigung betrieben. Beide müssen nach Abschluß der Laborexperimente zu diesem Thema auf einen optimalen Betriebspunkt eingestellt werden.

10.3 Analytik

Gasanalytik

Mittelfristig ist der Aufbau einer Meßtechnik für gasförmige Dioxine und Furane notwendig, um den Nachweis einer Reduzierung beim Verbrennen mit O_2 im Vergleich zu konventionellen Anlagen zu erbringen.

Die Probenahme für eine solche Messung könnte sowohl im Rohgas vor und hinter dem Heißzyklon als auch im Reingas hinter dem Kondensationswäscher erfolgen.

Dort ist zusätzlich eine konventionelle Analyse von CO , O_2 , SO_2 , NO_x zur Überprüfung der TA-Luft im Reingas notwendig.

Staubanalyse

Zur kontinuierlichen Messung der Staubmenge und deren Partikelgrößenverteilung ist am Ein- und Ausgang des Kondensationswäschers die Installation eines Meßsystems z.B. nach dem Streulichtverfahren erforderlich.

Auf dem Flugstaub kondensierte Dioxine und Furane können quantitativ nur über eine isokinetische Staubentnahme ermittelt werden /86/. Geeignete Probenahmestellen liegen wieder vor und hinter dem Heißzyklon.

Zusätzlich kann am Ein- und Ausgang des Kondensationswäschers gemessen werden.

11. Zusammenfassung

Änderungen gesetzlicher Bestimmungen, nach denen sich sowohl die Anzahl der als Sonderabfall klassifizierten Stoffe als auch die anfallende Jahrestonnage sprunghaft erhöhen, erfordern eine Verdreifachung der Verbrennungskapazitäten für diese Abfälle in den nächsten Jahren.

Eine sinkende Akzeptanz in der Bevölkerung bzgl. der Umweltbelastung durch Reststoffe aus Müllverbrennungsanlagen (Flugstaub, Schlacken und Aschen, Rauchgas) und die geplante Verschärfung der gesetzlich festgelegten Emissionsgrenzwerte für Großfeuerungsanlagen stehen dem gegenüber und stellen eine große wissenschaftlich-technische Herausforderung dar.

Als Alternative zur Sondermüllverbrennung mit Luft bietet die Verbrennung mit reinem Sauerstoff, neben einem möglichen wirtschaftlichen Vorteil, folgende Vorzüge bei der Qualität der Reststoffe:

- geringere NO_x -Emissionen können erwartet werden
- geringere Konzentrationen der Produkte aus unvollständiger Verbrennung (z.B. Dioxine/Furane)
- weniger Flugstaub, der aber mit Schwermetallen hoch angereichert ist und ein Recycling dieser Elemente lohnend machen kann
- verbesserte Feinstaubabscheidung durch Rauchgaskondensation
- die Erzeugung einer auslaugfesten, glasartigen Schmelzschlacken wird erleichtert.

Zur Überprüfung dieser erwarteten Vorteile wurden verschiedene Experimente in einer halb-technischen Anlage ausgeführt.

Es ergaben sich folgende mittlere Rauchgaskonzentrationen für die Schadstoffe:

- Gesamtsumme Kohlenwasserstoffe C_nH_m :	7 $\text{mg}/\text{m}_\text{N}^3$
- Kohlendioxid CO :	40 $\text{mg}/\text{m}_\text{N}^3$
- NO_x :	3000 $\text{mg}/\text{m}_\text{N}^3$

Für C_nH_m und CO sind damit bereits bei diesen ersten Versuchen sehr gute Ergebnisse erzielt worden.

Die vermuteten geringen NO_x -Konzentrationen im Rauchgas bestätigten sich nicht. In Zukunft wird es für den Prozeß mit konzentriertem Sauerstoff entscheidend sein, ob es gelingt, das Fehlluftvolumen von 25 Vol% aus dem Schwenkofen auszuschließen.

Mit 1,7 Gew% Restkohlenstoff zeigte der Flugstaub eine hohe Qualität bezüglich des Ausbrands.

Die mittlere Staubkonzentration im Rauchgas lag bei $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ g/m}_N^3$ für die Staubpartikel oberhalb von $10 \mu\text{m}$. Aufgrund versuchstechnischer Gegebenheiten konnte der Staubmenge unterhalb dieser Korngröße nicht bestimmt werden. Diese mit der Staubbelastung von Reinluft vergleichbare Wert läßt die Vermutung zu, daß Partikel dieser Korngröße bereits im Schwenkofen sedimentieren und nicht mit dem Rauchgas ausgetragen werden. Die üblichen Staubkonzentrationen im Rohgas von Sondermüllverbrennungsanlagen liegen zwischen 5 und 15 g/m_N^3 .

Die mittleren Anreicherungsfaktoren der Schwermetalle im Flugstaub bezogen auf den eingesetzten Abfall betragen: Cd 302, Pb 166, Ni 91, Zn 36, Cu 9, und Fe 5. Die Anreicherung dieser Elemente im Flugstaub lag damit um ein Vielfaches über den vergleichbaren Werten der SMVA Biebesheim.

Eine Abhängigkeit der Zusammensetzung der Schmelzschlacke von den Betriebsparametern Druck in der Feuerung, Aufgabefrequenz des Abfalls, Aufgabemenge, Verbrennungstemperatur und Verweilzeit konnte nicht festgestellt werden.

Die Stoffbilanzierung fiel sehr unterschiedlich aus. Die Wiederfindungsrate überschritt für die Elemente Cu, Al, Ni und Fe die 100 Gew%-Grenze um 3 bis 75%. Hingegen konnte für Pb und Zn eine gute Übereinstimmung der Flüchtigkeit mit Laborversuchen festgestellt werden /52/. Cd wich von diesen Ergebnissen mit 17% stark ab.

Die erzeugten Schmelzschlacken zeigten sich nach dem Schweizer Eluattest als sehr auslaugfest. Die Konzentrationen der Elemente As, Cd, Cu, Pb, Ni, Zn in den Eluatlagen lagen unterhalb von $0,2 \text{ mg/l}$. Nur in einem Versuch überschritt die As-Konzentration den Grenzwert zur Deponierung. Die Elutionsraten waren auch für andere Elemente vergleichbar mit denen von Basalt. Ein Einsatz der Schmelzschlacke als Baumaterial scheint daher möglich und zur Entlastung der Deponien sinnvoll.

Die Änderung des Elutionsverhaltens in der sauren, 5°C kalten Flüssigkeitsvorlage des Kondensationswäschers gegenüber der Betriebstemperatur von 60°C in konventionellen Naßwäschern wurde im Labormaßstab bestimmt. Beim Einsatz eines Kondensationswäschers muß mit einem Rückgang der Elutionsraten gerechnet werden. Die prozentuale Abnahme der Elutionsrate im Vergleich zu konventionellen Wäschern betrug Pb 53%, Fe 48%, Ni 24%, Zn 14%, Cu 10% und Cd 3%.

Die Rückführung der Schlämme aus dem Kondensationswäscher in den Schwenkofen wurde in einem Laborofen untersucht. Dies geschah durch Einschmelzen der getrockneten Rückstände aus den Elutionsversuchen. Die im Feststoff verblieben Verbindungen von Ni, Cu, Zn, Pb und Fe zeigten in einer CO₂-H₂O-O₂-Atmosphäre und der Anwesenheit von organischem Material (Polyethylen) eine geringere Flüchtigkeit als in einer reinen Sauerstoffatmosphäre. Der Austrag der Elemente in fallender Reihenfolge war Pb 80%, Cu 28%, Zn 6%, Fe 2% und Ni 0,4%.

Eine erneute Verflüchtigung der Schwermetalle aus den Schlämmen des Kondensationswäschers gelang nur teilweise. Der Austrag lag bei Pb und Cu über der Menge, die durch die verminderte Elution im Schlamm zusätzlich verblieb. Für Zn, Ni und Fe lag sie unterhalb dieser Menge.

Eine Rückführung der Schlämme ist folglich nur sinnvoll, wenn sie auslaugfest in die Schmelzschlacke eingebunden werden können.

12. Literaturverzeichnis

- /1/ D. Ruchay: Vortrag anlässlich der Fachtagung: Reststoffe aus der thermischen Abfallbehandlung; Kernforschungsanlage Jülich, 15. bis 16. März 1989, Jülich.
- /2/ R. Flöhl: Die Technik der Müllverbrennung ist erheblich verbessert worden; Frankfurter Allgemeine Zeitung vom 14. 9. 89.
- /3/ Ohne Autor: Scharfe Grenzwerte erzwingen neue Wege; Die Welt vom 16. 7. 89.
- /4/ K. J. Thome'-Kozmiensky: Forschungs- und Entwicklungsbedarf bei Müllverbrennungsanlagen; Vortrag auf dem Deutschen Ingenieurtag, Aachen 1989, Technik zum Schutz der Umwelt.
- /5/ R. Eickeler: Instrument der Umweltpolitik (VII): TA-Sonderabfall; Handelsblatt, 28. 8. 89.
- /6/ Ch. Friedl: Die Praxis ist nicht vorbereitet; VDI-Nachrichten vom 28. 9. 1990.
- /7/ D. Guratzsch: Wenn Sondermüll dreimal mehr und vielfach teurer wird; Welt vom 1. 7. 89.
- /8/ J. Gehlhoff: Strukturwandel in der Entsorgung; Welt vom 10. 4. 89.
- /9/ P. Kunz: Wesentliche Merkmale der novellierten Gesetze zur Wasserreinigung und Abfallvermeidung; Chemie-Technik, 18 Jhg. 1989, Nr.9, S. 162.
- /10/ Ch. Friedl: Giftmüll macht sich auf den richtigen Weg; VDI-Nachrichten vom 7. 4. 89.
- /11/ H. Seifert, W. Hasberg, I. Dorn: Planung einer Verbrennungsanlage für industrielle Rückstände; Chem.-Ing.-Technik 61 (1989) Nr. 4, S. 300-308.
- /12/ W. Hüning, P. Reher: Verbrennungstechnik für den Umweltschutz; Chem.-Ing.-Technik 61 (1989) Nr. 1, S. 26-36.
- /13/ Firmenschrift: Deutsche Babcock Anlagen Aktiengesellschaft: Verbrennung von Sonderabfällen mit Drehrohrtechnik, 1988.
- /14/ A. Heitmann: Thermische Behandlung von Sonderabfällen; Chem.-Ing.-Technik 55(1983) Nr. 5, S. 335-341.
- /15/ R. Kubisa, H. Pollak: Der Entwicklungsstand der Hochtemperatur-Verbrennung und Rauchgasreinigungstechnik-dargestellt an zwei laufenden Bauvorhaben; Chem.-Ing.-Technik 61 (1989) Nr. 4, S. 282-287.
- /16/ H. Hämmerli: Grundlagen zur Berechnung von Müllfeuerungen; In: K. J. Thome'-Kozmiensky: Müllverbrennung und Rauchgasreinigung; E. Freitag Verlag für Umwelttechnik 1983.
- /17/ K. Kijewski: Rauchgas-Reinigungs-Verfahren; in: K.J. Thome-Kozmiensky: Müllverbrennung und Umwelt, EF-Verlag 1985, in: S. 107-117.
- /18/ M. Horvay: Vergleichende Darstellung von trockenen- und quasi-trockenen

- Verfahren zur Rauchgasreinigung; Vortrag auf dem VDI-Seminar: Kombinierte, zukunftsweisende Rauchgastechnik, 14.-15. Sept. 1988, Düsseldorf.
- /19/ D. Holl: Emissionen nach unterschiedlichen Rauchgasreinigungsverfahren; Vortrag auf dem VDI-Seminar: Kombinierte, zukunftsweisende Rauchgastechnik, 14.-15. Sept. 1988, Düsseldorf.
- /20/ D.O. Reimann: Nassverfahren für die Rauchgasreinigung; Vortrag auf dem VDI-Seminar: Kombinierte, zukunftsweisende Rauchgastechnik, 14.-15. September. 1988, Düsseldorf.
- /21/ M. Haji-Javad, W. Rühle: Möglichkeiten der NO_x -Minimierung hinter Sondermüllverbrennungsanlagen; in: K.J. Thome-Kozmiensky: Behandlung von Sonderabfällen II, EF Verlag für Umwelttechnik 1988.
- /22/ J.-D. Herbell, D. Ramke, P. Luxenberg: Kondensationsstufe und Naßelektrofilter -Betriebsergebnisse zur weitergehenden Rauchgasreinigung; Vortrag auf der GVC-Tagung: Entsorgung von Sonderabfällen durch Verbrennung, 4.-6. Dezember 1989, Baden-Baden.
- /23/ G. Gühner: NO_x -Minderung - vergleichende Darstellung der unterschiedlichen Verfahren; Vortrag auf dem VDI-Seminar: Kombinierte, zukunftsweisende Rauchgastechnik, 14.-15. Sept. 1988, Düsseldorf.
- /24/ P. Asmuth: NO_x -Minimierung -Aktivkohleeinsatz zu SCR-Verfahren -vergleichende Ergebnisse Düsseldorf; Vortrag auf dem VDI-Seminar: Kombinierte, zukunftsweisende Rauchgastechnik, 14.-15. Sept. 1988, Düsseldorf.
- /25/ E. Richter: Aktivkokse als Adsorbentien/ Katalysatoren in der Rauchgasreinigung; Chemie-Technik, 19. Jhg. (1990) Nr. 4.
- /26/ B. Kassebohm, P. Asmuth, G. Wolfering: Möglichkeiten der weitergehenden Rauchgasreinigung hinter Müllverbrennungsanlagen; VGB Kraftwerkstechnik, 69. Jhg., Heft 1, Jan. 1989, S. 88-94.
- /27/ J. Bewerunge, G. Ritter: Braunkohlekoks zur Reinigung von Rauchgasen aus Abfallverbrennungsanlagen; Vortrag auf der GVC-Tagung: Entsorgung von Sonderabfällen durch Verbrennung, 4.-6. Dez. 1989, Baden-Baden.
- /28/ E. Richter, K. Knoblauch: Verfahren der Bergbau-Forschung zur Rauchgasentschwefelung und NO_x -Minderung; Technische Mitteilungen, 78. Jhg., Heft 1/2, Januar/Februar 1985.
- /29/ H. Vogg, H. Hunsinger, A. Merz, L. Stieglitz, J. Vehlow: Organische Schadstoffe - Stand der Erkenntnisse zum Thema Dioxine/Furane; Vortrag auf der GVC-Tagung: Entsorgung von Sonderabfällen durch Verbrennung, 4.-6. Dez. 1989, Baden-Baden.
- /30/ Ch. Friedl: Saubere Verwertung bis zum Schluß; VDI-Nachrichten, Düsseldorf, 21. 7. 89.
- /31/ A. Schumacher: Technische Umsetzung der TA-Luft '86 bei Feuerungs- und Abfallverbrennungsanlagen; BWK Bd. 38 (1986) Nr. 7/8 - Juli/August.
- /32/ W. D. Einkenkel, P. Wagenknecht: Die Abfallverbrennung im Licht der

TA-Luft; Müll und Abfall 11/86.

- /33/ G. Erbach: Stoff- und Mengenbilanz an der Sonderabfallverbrennungsanlage Biebesheim; in Thome'-Kozmiensky: Müllverbrennung und Umwelt, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH, S. 474-499 Berlin, 1985.
- /34/ L. Huber, H. Klingel, W. Kalbfus: Untersuchungen über Rauchgas-Waschwässer aus der Sonderabfallverbrennungsanlage Ebenhausen der GSB; Müll und Abfall 4/86, S. 146-153.
- /35/ H. Vogg, H. Braun, J. Vehlow, K. Horch: Das 3R-Verfahren; Vortrag auf der Tagung: Reststoffe aus der thermischen Abfallbehandlung, Forschungszentrum Jülich, 15.-16. März 1989, VDI-Berichte 753, VDI-Verlag.
- /36/ H. Braun: Ausweitung des 3R-Verfahrens auf Filterstaubproben aus Sondermüll-Verbrennungsanlagen; Chem.-Ing.-Tech. 61 (1989) Nr.7, S.579-583.
- /37/ R.Schmitz, G. Hofmann, W.Wöhlk: Aufbereitung von Abwässern aus Rauchgasreinigungsanlagen; Chemie-Technik, 18. Jhg. (1989) Nr.5.
- /38/ K. Hancke: Wasseraufbereitung: Chemie und Chemische Verfahrenstechnik; VDI Verlag GmbH 1989.
- /39/ D.O. Reimann: Abwasserbehandlung aus Müllverbrennungsanlagen; Müll und Abfall 1/87, 19. Jhg. 1987.
- /40/ R. Römer, M. Neuwirth: Zentrale Schwermetallfällanlage der BASF AG für Abwässer aus Rauchgaswäschen; Sonderdruck aus: Verfahrenstechnik der mechanischen, thermischen, chemischen und biologischen Abwasserreinigung; GVC-Kongress, Baden-Baden, 17.-19.Okt.1988.
- /41/ G. Hofmann, R. Schmitz, W. Wöhlk: Behandlung von Waschlösungen aus Rauchgasreinigungsanlagen; BWK Bd. 42(1990) Nr. 3, S. 116-123.
- /42/ L. Huber, H. Klingel, W. Kalbfus: Untersuchungen über Rauchgas-Waschwässer aus der Sonderabfallverbrennungsanlage Ebenhausen der GSB; Müll und Abfall 4/86, S. 146-153.
- /43/ E.U. Hiersche , T. Wörner: Verwendung von Müllverbrennungaschen im Straßenbau; Vortrag auf der Tagung: Reststoffe aus der thermischen Abfallbehandlung, Forschungszentrum Jülich, 15.-16. März 1989, VDI-Berichte 753, VDI-Verlag.
- /44/ P. Paschen: Sauerstoffanwendung in der Pyrometallurgie; Erzmetall 33(1980), S. 617; Erzmetall 34(1981), S. 97.
- /45/ T.F. McGowan: The use of oxygen in industrial incinerators; Envirite Field Services, 1985.
- /46/ Deininger: Einsatz von Sauerstoffbrennern in Drehtrommel- und Raffinieröfen; GDMB Bleifachausschuß 1984.
- /47/ F. Denig: The use of oxygen-enriched air when incinerating municipal garbage and refuse or other low-grade fuels; 829 Riverview Drive, Brielle, New Jersey 08730.

- /48/ H. Franke, K. Conrady: Geregelt Sauerstoffzufuhr bei der Verbrennung von Faßware zur Minimierung der CO-Spitzen; Vortrag auf der GVC-Tagung: Entsorgung von Sonderabfällen durch Verbrennung, 4.-6. Dez. 1989, Baden-Baden.
- /49/ Ohne Autor: Sauerstoff-Lanzen zielen auf perfekte Verbrennung; VDI-Nachrichten 28. Sept. 1990.
- /50/ H. Ringel: Untersuchungen zur Verbesserung der Umweltverträglichkeit bei der hochthermischen Behandlung von Abfall; Interner Bericht KFA-ICT-IB-509/87, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Februar 1987.
- /51/ H. D. Ringel, U. Rachwalsky: High temperature incineration of hazardous waste with oxygen; International Conference on Incineration of Hazardous, Radioactive, & Mixed Waste, San Francisco, May 3-6, 1988.
- /52/ U. Rachwalsky: Untersuchung zur Verflüchtigung von Schwermetallen bei der Abfallverbrennung mit Sauerstoff; Doktorarbeit im Institut für chemische Technologie der KFA Jülich, Jül-2309, September 1989, ISSN 0366-0885.
- /53/ Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau, 14. Aufl., Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1981, S. 555.
- /54/ W. Boie: Vom Brennstoff zum Rauchgas; Leipzig: B.G. Teubner Verlagsgesellschaft 1957.
- /55/ H. D. Baehr, H. Hartmann, H.-C. Pohl, H. Schomäcker: Thermodynamische Funktionen idealer Gase für Temperaturen bis 6000 K; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1968.
- /56/ VDI-Wärmeatlas, Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, Kapitel Dc-19, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf.
- /57/ J. W. Hiby: Skript zur Vorlesung "Technische Reaktionsführung"; RWTH Aachen WS 1985.
- /58/ D. Thoenes: Grundlagen der chemischen Reaktionstechnik; in: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. Bd.1, Verlag Chemie 1972.
- /59/ K. Dialer, A. Löwe: Chemische Reaktionstechnik; Carl Hanser Verlag, München-Wien 1975.
- /60/ A. Münster: Chemische Thermodynamik; Verlag Chemie GmbH 1969.
- /61/ R. Rasch: Problematik der Hochtemperatur-Abfallbehandlung; Chemiker-Zeitung, 99 Jhg. (1975) Nr. 5, S. 226-231.
- /62/ G. Mayer-Schwenning, H. Merlet, A. Pieper, A. Zschocker: Verglasung von Rückständen aus Müllverbrennungsanlagen; GVC-Tagung: Entsorgung von Sondermüll, 4.-6. 12. 1989, Baden-Baden.
- /63/ M. Jacobs: Messungen an einer Laboranlage zur Staubabscheidung aus einem wasserdampfbeladenen Abgas durch Kondensation des Wasserdampfes; Diplomarbeit im Institut für chemische Technologie der KFA Jülich, Mai

1990.

- /64/ K. Ballschmiter, A. Nottrodt: Untersuchungen über Ursache und Minderung der PCDD/PCDF-Emissionen an einer Hamburger Müllverbrennungsanlage; BMFT-Forschungsbericht Abfallwirtschaft, Abschlußbericht, Teil C, November 1988.
- /65/ H. Vogg: Entsorgungspraxis, Spezial, Nr. 4(1988) S. 171.
- /66/ H. Hagenmaier, M. Kraft, H. Brunner, R. Haag: Catalytic Effects of Fly Ash from Waste Incineration on the Formation and Decomposition of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans; Environ. Sci. Technol., 1987 (21), S. 1080-1084.
- /67/ W. Hasberg, R. Römer: Organische Spurenschadstoffe in Brennräumen von Anlagen zur thermischen Entsorgung; Chem.-Ing.-Tech. 60 (1988) Nr. 6, S. 435-443.
- /68/ R. Scholz: Prozeßführung und Verfahrenstechnik zur schadstoffarmen Verbrennung von schwierigen Brennstoffen; Vortrag auf der GVC-Tagung: Entsorgung von Sonderabfällen durch Verbrennung, 4.-6. Dez. 1989, Baden-Baden.
- /69/ G. de Soete: Physikalisch-chemische Mechanismen bei der Stickoxidbildung in industriellen Flammen; Gas-Wärme-International, Band 30(1981), Heft 1, Januar, S. 15-24.
- /70/ Mündliche Mitteilung der Firma Deutsche Babcock AG.
- /71/ Mündliche Mitteilung der Firma Air Products.
- /72/ D. Homburg, E.-Ch. Reiff: Wirbeldurchflußmesser; Chemie-Technik, 18. Jhg. (1989) Nr. 9, S. 98-102.
- /73/ N. Krüger: Gezielte Störungen - Anwendungsbereich und Grenzen von Wirbelzählern zum Messen des Durchflusses; Maschinenmarkt, Würzburg 96 (1990) 11, Vogel Verlag und Druck KG Würzburg.
- /74/ J. Pfannenstiel: Auslegung eines Hochtemperatur-Zyklons zur simultanen Entstaubung und Kühlung eines Verbrennungsabgases; Diplomarbeit am ICT im Oktober 1990.
- /75/ R. Bock: Aufschlußmethoden der anorganischen und organischen Chemie; Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- /76/ Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 5, S. 27ff.
- /77/ B. Bernas: A New Method for Decomposition and Comprehensive Analysis of Silicates by Atomic Absorption Spectrometry; Analytical Chemistry Vol. 40 (1968) No. 11, S. 1682-86.
- /78/ W. J. Price, P. J. Whiteside: General Method for Analysis of Siliceous Materials by Atomic-Adsorption Spectrophotometry and its Application to Macro- and Micro-Samples; Analyst. Vol. 102 (1977), S. 664-671.

- /79/ H. Müller: Vergleichende Untersuchung zur Bestimmung umweltrelevanter Schwermetalle in Stäuben mittels Atomabsorptionsspektroskopie; Diplomarbeit 1980, Fachgebiet Luftreinhaltung, Institut für Technischen Umweltschutz der TU Berlin.
- /80/ F. Burgmann, G. Schwarz: Bestimmung von Spurenelementen in Elektrofilterstäuben mittels Atomabsorptionsspektrometrie, VGB Kraftwerkstechnik 65(1983) Heft 3, S. 248-254.
- /81/ VDI-Richtlinie 2268, Blatt 1.
- /82/ DIN 38414, Teil 4.
- /83/ VDI- Wärmeatlas: Kapitel Da, S. 29.
- /84/ R.C. Reid, J.M. Prausnitz, h.K. Sherwood: The Properties of Gases and Liquids; Mc Graw Hill 1977.
- /85/ W. Dannecker: Schadstoffmessungen bei Müllverbrennungsanlagen; VGB Kraftwerkstechnik 63, Heft 3, März 1983.
- /86/ VDI-Richtlinie 2066.
- /87/ R. Fischer, F. Meurerer: Schmelzen von Akkubatterien mit Sauerstoff; Recycling von Metallen, S. 130-138, EF-Verlag für Energie und Umwelt, Berlin 1987.
- /89/ G. Menges: Fünf Thesen zum Recycling von Kunststoffen in Altautos; Kunststoffe 79 (1989), S. 195.
- /90/ R. Fischer: Abfallverbrennung mit Sauerstoff; Müllverbrennung und Umwelt 3, S. 305, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin 1989.
- /91/ F. Meurerer: Contibad-Verfahren zur Verarbeitung von Autobatterien; Abfallvermeidung in der Metallindustrie, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin 1989, S. 293ff.
- /92/ R. Fischer: Contibad-Process for tretament of scrap lead battelries; Productivity and Technologies in the metalurgy industries, TMS-Pensylvania, USA 1989, p. 501-510.
- /93/ G. Menges, H. Emminger, V. Lackner: Recycling of waste synthetic makromolekular materials; Vortrag bei MatTech 90, Session 5, am 14. 6. 1990 in Helsinki, als Preprint vorhanden, Tagungshandbuch erscheint 1991.
- /94/ G. Menges, H. Emminger, V. Lackner: Neue Vorstellungen zum Recycling von Polymer-Werkstoffen aus Altautos; Vortrag auf der 1. Tagung über AUTOMOBIL und WERKSTOFF in Salzburg am 4. 9. 1990, Tagungshandbuch erscheint 1991.
- /95/ G. Menges, R. Fischer: Neue, unkonventionelle Recyclingmethoden für gemischte Kunststoffabfälle; Vortrag bei der 3. öffentlichen Tagung der Schweizerischen Kunststoff-Industrie (aski) in Zürich am 14. 9. 1990, auszugsweise erschienen in Kunststoffe/Plastics 11/90, S. 25-26.

- /96/ Vorlesungsskript: Technik der Dampferzeugung; RWTH Aachen, SS 1985.
- /97/ A. Nöldechen: Kohlendioxyd aus Kraftwerkschloten könnte zur Gewinnung von Alkoholen genutzt werden; Frankfurter Allgemeine Zeitung: Blick durch die Wirtschaft vom 16. 3. 90.
- /98/ G. Menges, R. Fischer: Kohlenstoffrecycling beim Aufarbeiten gemischter Kunststoffabfälle. Kunststoffe 81 (1991), Heft 1.

13. Formelzeichen, Indices und Abkürzungen

13.1 Formelzeichen

Großbuchstaben

A	Austrag
C	prozentuale Änderung der Elutionsrate
E	Aktivierungsenergie
E	Elutionsrate
E	Eluatkonzentration
R	universelle Gaskonstante
R	Reaktionsgeschwindigkeit
T	Temperatur in Grad Kelvin
Q	Wärme
V	Volumen
Y	Lambda

Kleinbuchstaben

a	spezifische Masse der Asche
c	Konzentration
c	spezifische Masse des Kohlenstoff
c_p	spezifische Wärmekapazität
f	Beschickungsfrequenz
h	spezifische Enthalpie
h_u	Heizwert
h	spezifische Masse des Wasserstoff
k	Geschwindigkeitskonstante
l	Massenanteil Luft
m	Masse
\underline{m}	auf Abfallmenge bezogene spezifische Masse pro Zeiteinheit
n	spezifische Masse des Stickstoff
n	Molmasse
o	spezifische Masse des Sauerstoff
p	Druck
q	spezifische Wärme
s	spezifische Masse des Schwefel

t	Temperatur in Grad Celsius
w	spezifische Masse des Wasser
x	Massenanteil

Griechische Buchstaben

α	Anstellwinkel des Schwenkofens
β	Schwenkwinkel des Schwenkofens
η	dynamische Viskosität
η	Wirkungsgrad
Σ	Summenzeichen
μ	stöchiometrischer Koeffizient
δ	Molmassenverhältnis
τ	Verweilzeit
ρ	Dichte

13.2 Indices

Großbuchstaben

Ab	Abfall
DE	Dampferzeuger
F	Feuerung
RG	Rauchgas
L	Luft
M	Mischung
O ₂	Sauerstoff
St	Staub
V	Verlust

1.2.1 Kleinbuchstaben

ad	adiabat
iso	Isolation
i	Komponente i
min	Minimum

1.2.2 Sonderzeichen und Zahlen

0	Bezugszustand
0	Eintrittszustand
1	Austrittszustand
*	Änderung pro Zeiteinheit d/dt

13.3 Abkürzungen

AES	Atomemissionsspektroskopie
Abb	Abbildung
Abs	Absatz
AbfG	Abfallgesetz
AbVwV	Abwasser-Verwaltungsvorschrift
Ba	Bamberg
BA	Basalt
BImSchG	Bundesimmissionsschutzgesetz
bzgl	bezüglich
ca	circa
D	Duran
DEV-S4	Deutsches Einheitsverfahren-S4
Eb	Ebenhausen
F	Filterstaub
HBK	Hauptbrennkammer
HMVA	Hausmüllverbrennungsanlage
ICT	Institut für Chemische Technologie
ICP	inductiv coupled Plasma
KFA	Forschungszentrum Jülich GmbH (KFA)
KO	Kohle
KK	Koks
KS	Klärschlamm
max	maximal
Nr	Nummer
MS	Mittelstein
Mio	Millionen
NBK	Nachbrennkammer
PCDD	Polychlorierte Dibenzodioxin

PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane	
R	Rostabwurf	
RFA	Roentgenfluoreszenzanalyse	
SET	Schweizer Eluattest	
s.g.	sogenannt	
SMVA	Sondermüllverbrennungsanlage	
Stk	Stück	
T	Temperaturmeßstelle	
Tab	Tabelle	
TA-Luft	Technische Anleitung Luft	
TAZAS	Prozeß zur thermische Abfallverbrennung unter Zerstörung oder Abscheidung der Schadstoffe	
TCDD	Tetrachlordibenzodioxin	
V	Versuch	
z.B.	zum Beispiel	

14. Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1:	Fließbild einer Sondermüllverbrennungsanlage.....	3
Abb. 2:	Bilanzhülle um die Feuerung.....	16
Abb. 3:	Fließbild einer Sondermüllverbrennungsanlage mit reinem Sauerstoff (TAZAS - Prozeß)	29
Abb. 4:	Schematische Darstellung der Technikumsanlage (Schwenkofenanlage)	34
Abb. 5:	Der Schwenkofen des ICT.....	35
Abb. 6:	Schnittbild des Schwenkofens	36
Abb. 7:	Kolbenförmiger Stößel zur Beschickung des Schwenkofens	37
Abb. 8:	Angeflanschter Rohrbündelwärmetauscher am Schwenkofen.....	39
Abb. 9:	Edelstahlriegel mit Schmelzschlacke	41
Abb. 10:	Anordnung der Temperatur- und Druckmeßstellen im Schwenkofen.....	43
Abb. 11:	Elutionsbehälter für den Schweizer Eluattest.....	48
Abb. 12:	Wassergehalt des Rauchgases.....	54
Abb. 13:	Sauerstoff und Kohlendioxid im Rauchgas.....	54
Abb. 14:	Stickoxidbildung in Abhängigkeit vom Druck im Ofen.....	56
Abb. 15:	Summe der Volumenanteile aller analysierten Rauchgaskomponenten	57
Abb. 16:	Stickoxidbildung in Abhängigkeit vom Sauerstoffüberschuß	58
Abb. 17:	NO _x -Konzentration im Vergleich zum Grenzwert der TA-Luft	59
Abb. 18:	CO-Gehalt im feuchten Rauchgas	60
Abb. 19:	CO-Konzentration im Vergleich zum Grenzwert der TA-Luft.....	60

Abb. 20:	Gesamtsumme der Kohlenwasserstoffe	61
Abb. 21:	Kohlenwasserstoffkonzentration im Vergleich zum Grenzwert der TA-Luft.....	62
Abb. 22:	Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Schmelzschlacke.....	66
Abb. 23:	Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Schmelzschlacke.....	66
Abb. 24:	Schmelzschlackenelution nach dem Schweizer Eluattest	68
Abb. 25:	Anreicherungsfaktoren der Schwermetalle im Flugstaub des Schwenkofens bezogen auf das Aufgabegut.....	71
Abb. 26:	Elutionsraten bei 5° und 60° C.....	78
Abb. 27:	Mittlere prozentuale Abnahme der Elutionsraten C_i	79
Abb. 28:	Laborofen mit Rauchgasreinigung.....	81
Abb. 29:	Mittlerer Austrag A_i beim Schmelzen der Elutionsrückstände.....	83

15. Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1:	Eignung verschiedener Verbrennungsanlagen für unterschiedliche Sondermüllarten.....	4
Tab. 2:	Gültige und zukünftige Abgasgrenzwerte für Müllverbrennungsanlagen im Vergleich zur mittleren Rohgaskonzentration der SMVA Biebesheim.....	11
Tab. 3:	Grenzwerte gemäß 47. AbwasserVwV und mittlere Konzentration verschiedener Stoffe und Stoffgruppen im unbehandelten Waschwasser der SMVA Ebenhausen.....	12
Tab. 4:	Berechnung der Rauchgaszusammensetzung bei vollständiger Verbrennung.....	17
Tab. 5:	Rauchgaszusammensetzung bei der Verbrennung eines Modellabfalls.....	22
Tab. 6:	Rauchgastemperaturen bei Verbrennung eines Modellabfalls.....	23
Tab. 7:	Gegenüberstellung der Investitionskosten in Millionen DM.....	32
Tab. 8:	Betriebsparameter der Versuche und eingesetzte Abfälle (m_{Ab} eingesetzte Abfallmasse, f Aufgabefrequenz, w Abfallfeuchte, T Temperatur, p Druck, α Anstellwinkel).....	51
Tab. 9:	Charakteristische Schmelzpunkte der eingesetzten Abfälle.....	64
Tab. 10:	Mittlere Verweilzeit der Schmelzschlacke von Basalt im Schwenkofen.....	65
Tab. 11:	Mittlere Schlackenzusammensetzung der Versuchsreihen.....	67
Tab. 12:	Masseanteile verschiedener Elemente im Flugstaub.....	70
Tab. 13:	Mittlere Verteilung verschiedener Elemente auf Schmelzschlacke und Flugstaub.....	73
Tab. 14:	Schwermetallgehalt der Elutionsmittel im Vergleich zu realen Waschwässern.....	76

Anhang

A. Physikalische Eigenschaften des Sauerstoffs

Ordnungszahl	8	
Atomgewicht	15,9994	
Schmelzpunkt	-218,75	° C
Siedepunkt	-182,97	° C
Dichte (gasf.)	0,00143	g/cm ³ bei Normalbedingungen
Dichte (flüss.)	1,118	g/cm ³ beim Siedepunkt
Dichte (fest)	1,426	g/cm ³ bei -252 ° C

B. Einzelanalysen der Inputmaterialien

1. Basalt (BA)

Element	Einheit	Mittelwert
Pb	mg/kg	5
Cd	mg/kg	0
Cr	mg/kg	404
Zn	mg/kg	109
Cu	mg/kg	97
As	mg/kg	101
Hg	mg/kg	0
Ni	mg/kg	282
Cl	mg/kg	698
Co	mg/kg	81
Ba	mg/kg	315
Sr	mg/kg	621
Na	%	1,94
Mg	%	11,04
Al	%	7,64
Si	%	22,94
P	%	0,25
K	%	1,19
Ca	%	7,54
Ti	%	1,69
Mn	%	0,14
Fe	%	8,57
Kohlenstoff C	%	0,11
Stickstoff N	%	0,03
Wasserstoff H	%	0,2
Sauerstoff O	%	34,65
Dichte	g/cm ³	3,02
oberer Heizwert	J/g	0
unterer Heizwert	J/g	0
Erweichungspunkt	°C	1200
Halbkugelpunkt	°C	1250
Fließpunkt	°C	1260

2. Duranglas (D)

Element	Einheit	Mittelwert
Pb	mg/kg	0
Cd	mg/kg	0
Cr	mg/kg	19
Zn	mg/kg	46
Cu	mg/kg	61
As	mg/kg	0
Hg	mg/kg	0
Ni	mg/kg	25
Al	%	1,20
Si	%	42,10
Fe	%	0,03

3. Filterstaub (F)

Element	Einheit	Mittelwert
Pb	mg/kg	1868
Cd	mg/kg	46
Cr	mg/kg	409
Zn	mg/kg	6827
Cu	mg/kg	3518
As	mg/kg	1518
Ni	mg/kg	1268
Cl	mg/kg	1585
Co	mg/kg	242
Ba	mg/kg	419
Sr	mg/kg	988
Na	%	2,1
Mg	%	1,2
Al	%	6,4
Si	%	8,2
P	%	2,1
K	%	1,7
Ca	%	0,9
Ti	%	0,6
Fe	%	10,7
Kohlenstoff C	%	11,2
Stickstoff N	%	0,9
Schwefel S	%	6,9
Wasserstoff H	%	0,3
Sauerstoff O	%	41,2
oberer Heizwert	J/g	3150
unterer Heizwert	J/g	3090
Erweichungspunkt	°C	940
Halbkugelpunkt	°C	1220
Fließpunkt	°C	1340

4. Klärschlamm (KS)

Element	Einheit	Mittelwert
Pb	mg/kg	0,4
Cd	mg/kg	7
Zn	mg/kg	6000
Cu	mg/kg	735
Ni	mg/kg	374
Al	%	7
Si	%	18
Fe	%	10
Kohlenstoff C	%	1,9
Stickstoff N	%	1,7
Schwefel S	%	1,4
Wasserstoff H	%	1,5
Sauerstoff O	%	37,8
Asche	%	61,8
Wassergehalt	%	24,9
oberer Heizwert	J/g	5850
unterer Heizwert	J/g	5240
Erweichungspunkt	°C	1180
Halbkugelpunkt	°C	1260
Fließpunkt	°C	1310

5. Kohle (KO)

Element	Einheit	Mittelwert
Pb	mg/kg	37
Cd	mg/kg	0,3
Cr	mg/kg	23
Zn	mg/kg	236
Cu	mg/kg	145
As	mg/kg	1
Ni	mg/kg	337
Al	%	1,0
Si	%	6,4
Fe	%	2,7
Kohlenstoff C	%	83,3
Dichte	g/cm ³	1,2
oberer Heizwert	J/g	33300
unterer Heizwert	J/g	32490

6. Koks (KK)

Element	Einheit	Mittelwert
Pb	mg/kg	10
Cd	mg/kg	0,1
Cr	mg/kg	53
Zn	mg/kg	201
Cu	mg/kg	109
As	mg/kg	4
Ni	mg/kg	41
Cl	mg/kg	625
Al	%	1,7
Si	%	6,1
P	%	1,3
Ca	%	0,5
Fe	%	1,1
Kohlenstoff C	%	88,5
Dichte	g/cm ³	0,9
oberer Heizwert	kJ/kg	30100
unterer Heizwert	kJ/kg	30100

7. Rostabwurf (R)

Element	Einheit	Mittelwert
Pb	mg/kg	804
Cd	mg/kg	36
Cr	mg/kg	400
Zn	mg/kg	1850
Cu	mg/kg	581
As	mg/kg	10
Hg	mg/kg	3
Ni	mg/kg	138
Cl	mg/kg	842
Co	mg/kg	1286
Ba	mg/kg	1600
Na	%	3,6
Mg	%	2,0
Al	%	4,1
Si	%	19,9
P	%	0,3
K	%	6,6
Ca	%	9,4
Ti	%	0,4
Mn	%	0,1
Fe	%	6,8
Kohlenstoff C	%	5,1
Stickstoff N	%	0,1
Wasserstoff H	%	0,2
Sauerstoff O	%	38,8
Erweichungspunkt	°C	1100
Halbkugelpunkt	°C	1190
Fließpunkt	°C	1220

C. Zusammensetzung der Abfallgemische

Abfall V5 (tr)

Element	Einheit	Mischung
Kohlenstoff C	%	45,0
Stickstoff N	%	0,5
Schwefel S	%	0,4
Wasserstoff H	%	0,5
Sauerstoff O	%	6,5
Al	%	2,0
Si	%	7,0
Fe	%	2,0
Pb	mg/kg	8
Zn	mg/kg	56
Cu	mg/kg	47
Ni	mg/kg	118
Cl	mg/kg	574

Abfall V6 (tr)

Element	Einheit	Mischung
Kohlenstoff C	%	57,91
Stickstoff N	%	4,92
Wasserstoff H	%	1,43
Sauerstoff O	%	17,97
Pb	mg/kg	17
Cd	mg/kg	0
Zn	mg/kg	183
Cu	mg/kg	117
As	mg/kg	1
Hg	mg/kg	0
Ni	mg/kg	220

Abfall V7 (tr)

Element	Einheit	Mischung
Kohlenstoff C	%	56,7
Stickstoff N	%	4,8
Wasserstoff H	%	1,4
Sauerstoff O	%	17,6
Pb	mg/kg	17
Cd	mg/kg	0
Zn	mg/kg	102
Cu	mg/kg	59
As	mg/kg	1
Hg	mg/kg	0
Ni	mg/kg	108
Cl	mg/kg	443

Abfall V8 (tr)

Element	Einheit	Mischung
Kohlenstoff C	%	56,9
Stickstoff N	%	4,8
Wasserstoff H	%	1,4
Sauerstoff O	%	18,4
Pb	mg/kg	17
Cd	mg/kg	0
Zn	mg/kg	181
Cu	mg/kg	116
As	mg/kg	1
Ni	mg/kg	220

Abfall V9 (tr)

Element	Einheit	Mischung
Kohlenstoff C	%	57,3
Stickstoff N	%	4,8
Wasserstoff H	%	1,4
Sauerstoff O	%	18,2
Pb	mg/kg	17
Cd	mg/kg	0
Zn	mg/kg	182
Cu	mg/kg	117
As	mg/kg	1
Ni	mg/kg	220

Abfall V10 (tr)

Element	Einheit	Mischung
Kohlenstoff C	%	58,2
Stickstoff N	%	4,8
Wasserstoff H	%	1,4
Sauerstoff O	%	17,84
Pb	mg/kg	17
Cd	mg/kg	0
Zn	mg/kg	183
Cu	mg/kg	117
As	mg/kg	1
Ni	mg/kg	219

Abfall V11 (tr)

Element	Einheit	Mischung
Kohlenstoff C	%	5,1
Stickstoff N	%	0,4
Schwefel S	%	0,5
Wasserstoff H	%	0,2
Sauerstoff O	%	38,8
Al	%	3,9
Si	%	19,9
Fe	%	7,0
Pb	mg/kg	733
Cd	mg/kg	8
Cr	mg/kg	376
Zn	mg/kg	1.891
Cu	mg/kg	726
As	mg/kg	9
Ni	mg/kg	152

Abfall V12 (tr)

Element	Einheit	Mischung
Kohlenstoff C	%	5,1
Stickstoff N	%	0,4
Wasserstoff H	%	0,2
Sauerstoff O	%	38,8
Al	%	4,1
Si	%	19,9
Fe	%	6,8
Pb	mg/kg	804
Cd	mg/kg	36
Cr	mg/kg	400
Zn	mg/kg	1.849
Cu	mg/kg	581
As	mg/kg	9
Ni	mg/kg	138

Abfall V13 (tr)

Element	Einheit	Mischung
Kohlenstoff C	%	5,2
Al	%	4,1
Si	%	20,8
Fe	%	6,6
Pb	mg/kg	841
Cd	mg/kg	33
Zn	mg/kg	2.214
Cu	mg/kg	848
As	mg/kg	171
Ni	mg/kg	249

Abfall V14 (tr)

Element	Einheit	Mischung
Pb	mg/kg	310
Cd	mg/kg	29
Zn	mg/kg	1.493
Cu	mg/kg	600
As	mg/kg	315
Ni	mg/kg	267

Abfall V15 (tr)

Element	Einheit	Mischung
Kohlenstoff C	%	5,2
Al	%	4,1
Si	%	20,8
Fe	%	6,6
Pb	mg/kg	841
Cd	mg/kg	33
Zn	mg/kg	2.214
Cu	mg/kg	848
As	mg/kg	171
Ni	mg/kg	249

Abfall V16 (tr)

Element	Einheit	Mittelwert
Kohlenstoff C	%	8,0
Al	%	4,3
Si	%	24,7
Fe	%	4,7
Pb	mg/kg	490
Cd	mg/kg	18
Zn	mg/kg	3.113
Cu	mg/kg	889
Ni	mg/kg	331

D. Verzeichnis der Analysegeräte

Gerät	Element, Verbindung	Firma	Jahr
FIDAS 2T	C_nH_m	Mannesmann Hartmann & Braun	1986
URAS 3GH	H_2O	Mannesmann Hartmann & Braun	1989
URAS 3K	CO, CO_2	Mannesmann Hartmann & Braun	1989
MAGNOS 3	O_2	Mannesmann Hartmann & Braun	1989
URAS 10E	CO	Mannesmann Hartmann & Braun	1990
Thermo Elektron Mod. 10	NO, NO_x	Beckmann	1984
Coulomat 702	Kohlenstoff	Ströhlein	1987
RFA	Schwermetalle	Siemens AG	1986
ICP-AES	Schwermetalle	Applied Research Laboratories	1990

10/10/2023

10/10/2023

10/10/2023

10/10/2023

JüI-2431

Januar 1991

ISSN 0366-0885