

**Untersuchung der Emissionen aus Einäscherungsanlagen
und der Einsatzmöglichkeiten von Barrierenentladungen
zur Verringerung des PCDD/F-Austrages**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

genehmigt durch die

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

(Ingenieurwissenschaftlicher Bereich)

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Robin Sircar

geb. 16. September 1965 in Villingen-Schwenningen

Dekan der Fakultät: Prof. Dr. techn. habil. René Csuk

Gutachter:

1. Prof. Dr.-Ing. habil. Martin Sommerfeld
2. Prof. Dr. rer. nat. habil. Dieter Lempe
3. Priv. Doz. Dr.-Ing. habil. Albrecht Palm

Halle (Saale), 28. Juni 2002

urn:nbn:de:gbv:3-000003674

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000003674>]

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrenstechnik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Herrn Doz. Dr.-Ing. Joachim Petroll (†) danke ich für das entgegengebrachte Vertrauen in Verbindung mit der Chance eine Promotionsarbeit zu erstellen. Herr Prof. Dr. rer. nat. Ralph Säuberlich hat die Arbeit von Beginn an engagiert begleitet und gefördert. Ihm gebührt der größte Anteil am Gelingen dieser Arbeit, wofür ich mich ganz herzlich bedanke.

In seiner Funktion als Institutsleiter hat Herr Prof. Dr.-Ing. habil. Martin Sommerfeld mir immer wissenschaftliche Freiheit gewährt und stand bei allen Forschungsprojekten hilfreich zur Seite. Für die Betreuung und Begutachtung möchte ich mich sehr herzlich bedanken. Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Dieter Lempe danke ich sehr herzlich für die stete Hilfsbereitschaft und die Durchsicht des Manuskripts. Besonders bedanke ich mich bei Herrn Priv. Doz. Dr.-Ing. habil. Albrecht Palm für die kurzfristige Begutachtung der Arbeit. Mein Dank gilt weiterhin allen Mitarbeitern des Instituts und der technischen Werkstätten sowie den Studenten, die im Rahmen von Studien- und Diplomarbeiten, einen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

Für die Bewilligung eines Doktorandenstipendiums danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits im Abschlußbereich zum Forschungsprojekt „Reinigung von Dioxin/Furan-belasteten Abgasströmen aus Einäscherungsanlagen mit Hilfe nichtthermischer Plasmen“ (FKZ: 76213/48/96) veröffentlicht. Dank gebührt dem Ministerium für Umwelt, Naturschutz und Raumordnung des Landes Sachsen-Anhalt für die finanzielle Unterstützung des o.g. Forschungsprojekts. Den zuständigen Mitarbeitern des Landesamtes für Umweltschutz Sachsen-Anhalt gilt ein besonderer Dank für die Projektbegleitung.

Die praktische Durchführung der Untersuchungen erfolgte u.a. im Krematorium des Gemeinnützigen Feuerbestattungsvereins Halle e.V. in Halle (Saale). Bei allen Mitarbeitern des Feuerbestattungsvereins bedanke ich mich für die gewährte Unterstützung und die freundliche Arbeitsatmosphäre.

Robin Sircar

**Untersuchung der Emissionen aus Einäscherungsanlagen und der
Einsatzmöglichkeiten von Barrierenentladungen
zur Verringerung des PCDD/F-Austrages**

1	Einleitung	1
2	Aufgaben- und Zielstellung der Arbeit	1
3	Betrachtungen zur PCDD/F-Problematik	3
4	Stand der Technik von Einäscherungsanlagen	8
4.1	Bemerkungen zur Sache	8
4.2	Entwicklung des Feuerbestattungswesens in Deutschland	8
4.3	Umweltrecht im Feuerbestattungswesen	12
4.4	Ofentechnik	14
4.5	Rauchgaskühlung und energetische Verwertung der Rauchgaswärme	15
4.6	Rauchgasreinigungstechniken	18
5	Teil 1: Untersuchungen zur Charakterisierung der Emissionen aus Einäscherungsanlagen unter besonderer Berücksichtigung des PCDD/F-Austrags	22
5.1	Anlagenbeschreibung und Meßtechnik	22
5.1.1	Ausgangssituation	22
5.1.2	Meß- und Analyseverfahren	25
5.2	Betriebsbedingungen und Emissionsverhalten	31
5.2.1	Charakterisierung der Randbedingungen	31
5.2.2	Rohgasmessungen	33
5.2.2.1	CO/C _{ges} -Emissionen	34
5.2.2.2	SO ₂ /HCl-Emissionen	39
5.2.2.3	Partikelförmige Emissionen	41
5.2.2.4	PCDD/F-Emissionen	44
5.3	Erprobung von Primärmaßnahmen zur Emissionsbegrenzung	59

6	Teil 2: Barrierenentladungen zur Verringerung des PCDD/F-Austrags aus Einäscherungsanlagen	66
6.1	Grundlagen	68
6.1.1	Barrierenentladungen	68
6.1.2	Plasmachemie	71
6.2	Voruntersuchungen mit Modellgasen im Labormaßstab	78
6.2.1	Versuchsaufbau	78
6.2.2	Parameterstudien	81
6.2.2.1	Einfluß des volumenspezifischen Energieeintrages	83
6.2.2.2	Einfluß der Schadstoffkonzentration	85
6.2.2.3	Einfluß der Verweilzeit und Reaktorgeometrie	87
6.2.2.4	Einfluß der Abgaszusammensetzung	90
6.2.2.5	Einfluß der Temperatur	93
6.3	Untersuchungen mit realen Rauchgasen im technischen Maßstab	98
6.3.1	Rektoraufbau	98
6.3.2	Schaltungstechnische Varianten bei der praktischen Umsetzung	101
6.3.3	Versuchsdurchführung und Validierungsmessungen	105
6.3.4	Darstellung und Diskussion der Ergebnisse	109
6.3.4.1	Experimentelle Untersuchungen zum PCDD/F-Abbau	109
6.3.4.2	Fehlerbetrachtungen	114
6.3.4.3	Betriebsverhalten	115
7	Zusammenfassung	116
Anhang		
	Formelzeichen und Abkürzungen	117
	Literaturverzeichnis	125
	Summary	138

Abbildungsverzeichnis

Bild 3.1	Strukturformel und Isomerenverteilung der PCDD/F.....	3
Bild 3.2	Maßnahmen zur Begrenzung von PCDD/F-Emissionen am Beispiel einer Müllverbrennungsanlage.....	6
Bild 4.1	Entwicklung der Einäscherungszahlen im Bundesgebiet und in den neuen Bundesländern.....	10
Bild 4.2	Anzahl der Krematorien und Einäscherungsöfen je Bundesland.....	10
Bild 4.3	Auslastung der Krematoriumsbetriebe.....	11
Bild 4.4	Prognostizierte Entwicklung der Sterblichkeitsrate.....	12
Bild 4.5	Ofenbauformen und ihre Verbreitung im Bundesgebiet.....	14
Bild 4.6	Betriebsart der Einäscherungsöfen im Bundesgebiet.....	15
Bild 4.7	Rauchgaskühlung ohne Wärmenutzung: Methoden und ihre Verbreitung.....	16
Bild 4.8	Rauchgaskühlung mit Wärmenutzung: Methoden und ihre Verbreitung.....	17
Bild 4.9	Krematoriumsbetriebe ohne bzw. mit einfacher RGT: Verfahrenskombinationen und ihre Verbreitung.....	18
Bild 4.10	Praktizierte Anlagenkonzepte für Trockensorptionsverfahren in Krematorien.....	19
Bild 4.11	Praktizierte Konzepte für den Einsatz von Katalysatoren in Krematorien.....	21
Bild 5.1	Anlagenschema der Ofenlinie 1 bzw. 2 im Krematorium Halle (Saale).....	23
Bild 5.2	Anlagenschema der 3. Ofenlinie im Krematorium Halle (Saale).....	24
Bild 5.3	Aufbau des Advance Cemas-FTIR-Meßsystems von H&B.....	25
Bild 5.4	Schematische Darstellung der PCDD/F-Probenahmeappatur.....	27
Bild 5.5	Lage der Meß- und Probenahmestellen.....	30
Bild 5.6	Verlauf der Temperatur während eines Einäscherungsprozesses.....	31
Bild 5.7	Mittlere Betriebstemperatur am Eintritt des Sorptionsfilters als Funktion der Einäscherungszyklen.....	32
Bild 5.8	Typischer Feuchte- und CO ₂ -Verlauf.....	32
Bild 5.9	Abgasgeschwindigkeit als Funktion der Einäscherungszeit.....	33
Bild 5.10	Häufigkeit der Grenzwertüberschreitungen.....	34
Bild 5.11	Kennzeichnung der Prozeßphasen einer Einäscherung an Hand des CO-Verlaufs.....	35
Bild 5.12	Schematische Darstellung des untersuchten Einäscherungssofens.....	37

Bild 5.13	Beispiel für eine Einzelmessung mit CO-Grenzwertüberschreitung.....	38
Bild 5.14	Typischer Konzentrationsverlauf von HCl und SO ₂ während eines Einäscherungsvorganges.....	39
Bild 5.15	Zusammenhang zwischen CO/O ₂ und den sauren Abgasbestandteilen SO ₂ /HCl.....	40
Bild 5.16	Staubgehalt als Funktion des Probevolumens bei gleichen Absaugbedingungen.....	41
Bild 5.17	Korngrößenverteilung der abgeschiedenen Filterstäube.....	42
Bild 5.18	Kongeneren-/Homologenverteilungen von Emissionsproben mit hohem Furananteil.....	47
Bild 5.19	Kongeneren-/Homologenverteilungen von Emissionsproben mit hohem Dioxinanteil.....	48
Bild 5.20	Kongeneren-/Homologenverteilungen von Emissionsproben des Krematorium Halle.....	49
Bild 5.21	Verhältnis der chloresubstituierten 2,3,7,8 Kongenere zur Homologengruppe.....	50
Bild 5.22	Kongeneren-/Homologenverteilungen von Emissionsproben im Roh- und Reingas eines Gewebefilters.....	51
Bild 5.23	PCDD/F-Abscheidung an einem Gewebefilter.....	52
Bild 5.24	Kongenerenverteilung von partikelgebundenen und gasförmigen PCDD/F im Rohgas.....	53
Bild 5.25	PCDD/F-Zusammensetzung der Filterstäube: Vergleich zwischen Analyseergebnis des anfallenden Filterstaubs und der auf Basis von Roh- und Reingasmessung ermittelten Daten unter der Annahme einer vollständigen Partikelabscheidung.....	55
Bild 5.26	PCDD/F-Zusammensetzung abgeschiedener Flugstäube.....	56
Bild 5.27	PCDD/F-Gehalt des Filteranteils (Staub) und des filtergängigen Anteils (Gas); Probenahme nach der Filter/Kühler-Methode im Rohgas.....	57
Bild 5.28	SO ₂ /HCl-Konzentrationsverlauf beim Einsatz chlororganischer Sargbeigaben.....	61
Bild 5.29	Metallhaltige Staubinhaltsinhaltsstoffe im Rohgas als Funktion der Einäscherungszeit.....	65
Bild 5.30	Vergleich der Gehalte verschiedener Schwermetalle in Flugascheproben.....	64

Bild 6.1	Verschiedene ebene Vorrichtungen zur Erzeugung von Barrierenentladungen.....	68
Bild 6.2	Barrierenentladungen - Ersatzschaltbild und Kennzeichnung des Spannungsverlaufes.....	69
Bild 6.3	Betrachtungen zur Strömungsphase im Barrierenreaktor: Verteilung von aktiver und passiver Zone.....	73
Bild 6.4	Wirkungsquerschnitt als Funktion der Elektronenenergie für Elektronenstoßprozesse in einem Sauerstoffplasma.....	75
Bild 6.5	Stationäre Elektronenenergieverteilung bei einer Entladung in Luft.....	75
Bild 6.6	Aufteilung der Elektronenenergie auf die verschiedenen Elektronenstoßprozesse bei einer Barrierenentladung in Luft.....	77
Bild 6.7	Schema der Laborversuchsanlage.....	78
Bild 6.8	Aufbau der Gasmischstation.....	79
Bild 6.9	Aufbau des Versuchsreaktors im Labormaßstab.....	81
Bild 6.17	Entladungsgeometrie im Ringspalt einer Entladungsröhre des Barrierenreaktors.....	98
Bild 6.18	Aufbau des Barrierenreaktors.....	99
Bild 6.19	Schematische Darstellung der Stromlinien bei der Durchströmung eines Entladungsspalts.....	100
Bild 6.20	Aufbau des Versuchsstandes zur Untersuchung der Wirkung von staubhaltigen Abgasströmen auf das Betriebsverhalten des Plasmareaktors.....	102
Bild 6.21	Schema der Einäscherungsanlage mit integriertem Plasmaversuchsreaktor.....	105
Bild 6.22	Probenahmesystem zur Bestimmung der PCDD/F-Änderung im Plasmabarrierenreaktor.....	106
Bild 6.23	Einzelumsätze der Homologen und Kongeneren im Barrierenreaktor.....	109
Bild 6.24	Relative Homologen- und Kongenerenverteilung des Rauchgases vor und nach der Behandlung im Barrierenreaktor.....	110
Bild 6.25	Aufbau der Versuchsanlage zur Charakterisierung des Reaktionsverhaltens gasförmiger PCDD/F.....	111
Bild 6.26	PCDD/F-Abbau im Plasmabarrierenreaktor beim Betrieb mit vorgeschalteter Feinstaubfiltration.....	112

Bild 6.27	Relative Homologen- und Kongenerenverteilung des Rauchgases vor und nach der Behandlung im Barrierenreaktor beim Betrieb mit vorgeschalteter Feinstaubfiltration.....	114
------------------	---	------------

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1	Systeme unterschiedlicher Toxizitätsäquivalenzfaktoren.....	4
Tabelle 4.1	Geschichtlicher Abriß der Feuerbestattung in Deutschland.....	9
Tabelle 4.2	Auslastung und Einäscherungsquoten der Bundesländer.....	11
Tabelle 4.3	Emissionsgrenzwerte für Krematorien.....	13
Tabelle 4.4	Reinigungsleistungen verschiedener PCDD/F-Minderungstechniken bei der Behandlung von Abgasen aus Einäscherungsanlagen.....	22
Tabelle 5.1a	Meß- und Probenahmestellen an der Ofenlinie 3.....	30
Tabelle 5.1b	Meß- und Probenahmestellen an den Ofenlinien 2 bzw. 1.....	30
Tabelle 5.3	Abgaszusammensetzung am Wärmetauscheraustritt.....	33
Tabelle 5.4	Luftklappensteuerung der Ofenlinie 3.....	37
Tabelle 5.5	Überblick über die Einäscherungen mit CO-Grenzwertüberschreitung.....	40
Tabelle 5.6	Metallgehalte der abgeschiedenen Flugaschen.....	43
Tabelle 5.7	Eluatwerte der abgeschiedenen Flugaschen.....	44
Tabelle 5.8	PCDD/F-Messungen an Einäscherungsanlagen in Sachsen-Anhalt.....	45
Tabelle 5.9	Massenbilanzen für die Abscheidung PCDD/F-haltiger Flugstäube an einem Gewebefilter unter der Voraussetzung einer vollständigen Partikelabscheidung.....	54
Tabelle 5.10	Einsatzstoffbezogene Primärmaßnahmen nach VDI-Richtlinie 3891.....	59
Tabelle 5.11	Durchschnittliche Metallgehalte als prozentualer Massenanteil des menschlichen Körpers.....	62
Tabelle 5.12	Metallgehalte in der Flugasche.....	63
Tabelle 6.1	Beispiele für Elektron-Molekül-Wechselwirkungsprozesse in nichtthermischen Plasmen.....	74
Tabelle 6.2	PCDD/F-Vergleichsmessung einer zeitgleichen Probenahme am Ein- und Austritt des Plasmareaktors.....	108
Tabelle 6.3	Mittlere Wiederfindungsraten der verwendeten ¹³ C ₁₂ -markierten Standards bei PCDD/F-Probenahmen im Roh- und Reingas des Barrierenreaktors.....	114

1 Einleitung

Im Zuge gestiegener Immissionsschutzanforderungen zeichnet sich insbesondere für kleinere Industrieanlagen eine Verschärfung der Luftreinhaltevorschriften ab. So soll laut einem Beschluß der Umweltministerkonferenz von 1994 der bisher lediglich für Abfallverbrennungsanlagen bundeseinheitlich geltende Grenzwert für Dioxine und Furane (PCDD/F) auch auf andere Emittentengruppen (z.B. Grünfüttertrocknungsanlagen, Holzfeuerungsanlagen, Klinikmüllverbrennungsanlagen, u.a.) übertragen werden. Dieses Vorhaben wurde erstmalig im März 1997 im Rahmen der Verordnung über Anlagen zur Feuerbestattung (27.BImSchV) in geltendes Recht umgesetzt.

Einäscherungsanlagen zählen zu den Anlagen mit vergleichsweise geringen Abgasvolumenströmen bis 5.000 m³/h. Angelehnt an Nr. 2.3 TA Luft und unter Beachtung des Grundsatzes der Verhältnismäßigkeit fielen Einäscherungsanlagen in der Vergangenheit unter eine Bagatellregelung, so daß auf tiefgreifende Anforderungen zur Begrenzung von Emissionen i.a. verzichtet wurde. Auf Grund der bisher untergeordneten rechtlichen Relevanz liegen für diese Anlagenarten nur wenige Angaben hinsichtlich Prozeß- und Emissionsdaten vor. Im Hinblick auf die Entstehung und Minderung von Emissionen stehen weitreichende Erkenntnisse und betriebliche Erfahrungswerte ebenfalls aus.

Nachhaltige Strategien zur Begrenzung der Schadstofffreisetzung sollten unmittelbar an der Emissionsquelle ansetzen. Vor diesem Hintergrund sind Primärmaßnahmen, die auf den Einsatz emissionsarmer Stoffe, Verfahren und Anlagenkonzepte abzielen, gegenüber nachgeschalteten Reinigungsverfahren zu präferieren. Die vorliegenden Meßergebnisse von Einäscherungsanlagen lassen jedoch annehmen, daß der geforderte PCDD/F-Grenzwert von 0,1 ng TE/m³ ohne zusätzliche Abgasreinigungsverfahren nicht eingehalten werden kann. Gegenwärtig praktizierte Rauchgasreinigungstechniken, die in Großfeuerungsanlagen zur Anwendung kommen, übertreffen häufig nicht nur unter Kostengesichtspunkten den Aufwand für die eigentlichen Basistechnologien. Für Einäscherungsanlagen und andere Kleinanlagen sind daher weniger aufwendige, dafür leistungsstarke und preisorientierte Abgasreinigungsverfahren gefragt.

2 Aufgaben- und Zielstellung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit widmet sich der Problematik der Emissionsbegrenzung von Einäscherungsanlagen. Vor dem Hintergrund der 27.BImSchV sollten im Rahmen dieser Arbeit zwei Themenschwerpunkte untersucht werden:

1. Charakterisierung der Emissionen aus Einäscherungsanlagen unter besonderer Berücksichtigung der PCDD/F-Emissionen
2. Möglichkeiten zur Verringerung des Austrags von PCDD/F aus Einäscherungsanlagen mit Hilfe von Barrierenentladungen

Mit dem Ziel eine Charakterisierung des Emissionsverhaltens vorzunehmen werden im ersten Teil grundlegende Untersuchungen zu Rauchgasemissionen aus Einäscherungsanlagen angestellt.

Um eine umfassende Beurteilung zum Stand der Technik zu ermöglichen, sollte zunächst eine entsprechende Studie unter Einschluß aller Betriebsstätten im Bundesgebiet erarbeitet werden. Die Auswertungsergebnisse dieser Befragungsstudie sind in Kapitel 4 zusammengestellt.

Zur Kennzeichnung des Betriebsverhalten und der Emissionssituation von Einäscherungsanlagen werden Messungen an 3 Einäscherungsanlagen im Krematorium Halle (Saale) durchgeführt. In die Betrachtung zur Emissionsbelastung werden über die Vorgaben der 27.BImSchV hinaus weitere umweltrelevante Emissionen einbezogen. Neben den im Vordergrund stehenden Abgasemissionen umfaßt das Untersuchungsprogramm des weiteren Analysen der Filterstäube auf ihre PCDD/F- und Schwermetallbelastung. Auf Grund des Vorrangs von einatzstoffbezogenen Primärmaßnahmen gegenüber nachgeschalteten Rauchgasreinigungsverfahren werden weiterhin Möglichkeiten geprüft, inwieweit durch primärseitige Maßnahmen auf weitergehende Behandlungstechniken verzichtet werden kann.

Das Auftreten von PCDD/F im Rauchgas von Einäscherungsanlagen bildet den Schwerpunkt des analytischen Untersuchungsprogramms. Mit Blick auf die Konsequenzen für die PCDD/F-Minderung in nachgeschalteten Rauchgasreinigungsanlagen erfolgen Untersuchungen zur Verteilung der PCDD/F auf die Gas- und Feststoffphase. Zur Kennzeichnung der PCDD/F-Emissionen werden Verteilungsmuster der Kongeneren und Homologen erstellt. Da Meßergebnisse häufig durch die Gestaltung und den Betrieb der untersuchten Anlagen geprägt und daher nicht für verallgemeinernde Schlußfolgerungen herangezogen werden können, werden neben eigenen Untersuchungsergebnissen verfügbare Emissionsdaten anderer Anlagen wiedergegeben und in der Ergebnisdiskussion berücksichtigt. Unter Einbeziehung von Messungen in anderen Krematorien lassen sich für Einäscherungsanlagen spezifische Muster herausstellen und vergleichend bewerten.

Als einen möglichen Lösungsansatz zur Begrenzung des PCDD/F-Austrags aus Einäscherungsanlagen behandelt der zweite Teil der Arbeit Untersuchungen zum oxidativen Abbau von PCDD/F mit Hilfe von Barriereentladungen. Ausgangspunkt ist die Klärung der Fragestellung, inwieweit Barriereentladungen eine erfolgversprechende Alternative zu etablierten Abgasreinigungsmethoden darstellen können.

Bei der Barriereentladung handelt es sich um ein sogenanntes nichtthermisches Gasentladungsplasma. Kennzeichnend für die Entladungsvorrichtung ist das Vorhandensein von festen Isolierschichten (Barrieren), die auf einer oder beiden Elektroden aufliegen bzw. im Gasraum zwischen den Elektroden angeordnet sind. Die Anwendung nichtthermischer Plasmen zur Abgasbehandlung beruht auf der Nutzung reaktiver Spezies als Auslöser für Abbaureaktionen der im Abgas enthaltenen Schadstoffe. Bei der verfahrenstechnischen Umsetzung wird das Abgas einem elektrischen Feld ausgesetzt, so daß beim Anlegen einer hohen Spannung Elektronen freigesetzt und durch das elektrische Feld beschleunigt werden. Mit der dabei aufgenommenen kinetischen Energie sind sie in der Lage durch Anregung, Dissoziation oder Ionisation eine Vielzahl reaktiver Teilchen wie Radikale, Ionen oder angeregte Moleküle zu erzeugen. Diese können in Wechselwirkungsprozessen mit den Schadgasmolekülen eine Aufspaltung und letztendlich eine Überführung in weniger umweltgefährdende Stoffe bewirken.

Der entscheidende Vorteil dieses Wirkprinzips gegenüber rein thermischen bzw. thermisch-katalytischen Abgasbehandlungsverfahren beruht auf der Tatsache, daß bedingt durch die hohe Reaktivität der Spezies bereits unter Umgebungsbedingungen Schadstoffabbaureaktionen ablaufen können. Insbesondere bei niedrigen Schadstoffkonzentrationen in Verbindung mit Abgastemperaturen unterhalb von 100 °C kann gegenüber den thermischen Verfahren die erforderliche Energie für die Aufheizung des Abgasstromes eingespart werden.

Verfahren zum Abbau organischer Luftschadstoffe im nichtthermischen Plasma befinden sich allerdings noch im Entwicklungsstadium. Eine Anwendung des Verfahrens auf praktische Problemstellungen und die Übertragung auf technische Maßstäbe stehen bislang aus.

Da die Bedeutung eines Verfahrens unmittelbar mit der Breite der Einsatzmöglichkeiten verbunden ist, erscheint es notwendig, Leistungsfähigkeit und Versagensgrenzen nichtthermischer Plasmareinigungsverfahren an einem konkreten praxisrelevanten Anwendungsfall aufzuzeigen. Am Beispiel der Reinigung von PCDD/F-haltigen Rauchgasströmen aus Einäscherungsanlagen werden im Rahmen dieser Arbeit Funktionsverhalten und Standzeiten von Barrierenentladungsvorrichtungen im Technikumsmaßstab unter realen Betriebsbedingungen untersucht. Hieraus können Schlußfolgerungen hinsichtlich Umsetzbarkeit des Verfahrens in die technische Praxis und Anwendungsspektrum abgeleitet werden.

3 Betrachtungen zur PCDD/F-Problematik

Die Stoffklasse der polychlorierten Dibenzodioxine (PCDD) und polychlorierten Dibenzofurane (PCDF) umfaßt insgesamt 210 Verbindungen (vgl. *Bild 3.1*). Ausgelöst durch den Unfall in Seveso im Jahr 1976 stehen die vereinfacht als Dioxine bezeichneten PCDD/F im Blickpunkt der öffentlichen Diskussion bei der Bewertung von Chemie und Technik. PCDD/F zählen zu den besonders umweltgefährdenden Substanzen; sie sind bioakkumulierbar und persistent [1]. Aus Tierversuchen ist die karzinogene Potenz der PCDD/F bekannt [2].

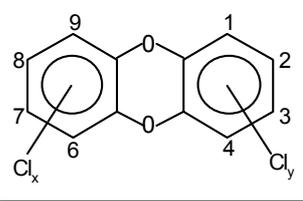
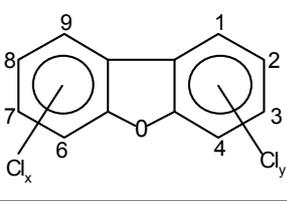
Polychlorierte Dibenzodioxine		Polychlorierte Dibenzofurane	
			
Anzahl der Chloratome	PCDD-Isomere	PCDF-Isomere	
(Mono) - 1	2	4	
Di - 2	10	16	
Tri - 3	14	28	
Tetra - 4	22	38	
Penta - 5	14	28	
Hexa - 6	10	16	
Hepta - 7	2	4	
Octa - 8	1	1	
Gesamtsumme	75	135	

Bild 3.1 Strukturformel und Isomerenverteilung der PCDD/F

Zur vermuteten Humankarzinogenität liegen bislang nur Modelle über mögliche Dosis-Wechselbeziehungen und Krebsrisiko vor [3]. Basierend auf epidemiologischen und tierexperimentellen Studien sind wahrscheinlich lediglich Kongenere mit Chloratomen in den 2,3,7,8-Positionen toxikologisch relevant, wobei mit ansteigendem Chlorierungsgrad von 4 bis 8 Atomen eine deutliche Wirkungsabnahme auftritt [2].

PCDD/F sind ubiquitär in der Umwelt verbreitet. Die Exposition erfolgt als komplexes Gemisch verschiedener Verbindungen. Unter dem Gesichtspunkt einer toxikologischen Beurteilung derartiger Mischungen besteht die Notwendigkeit der quantitativen Ermittlung eines Summenwertes. Vor diesem Hintergrund wurde das Konzept der Toxizitätsäquivalente (TEQ) erarbeitet. Dabei werden alle PCDD/F-Verbindungen in ihrer toxischen Wirkung in Relation zum giftigsten aller Kongeneren, dem 2,3,7,8-TeCDD, gesetzt. Das sogenannte „Seveso-Dioxin“ 2,3,7,8-TeCDD erhält den Toxizitätsäquivalenzfaktor (TEF) 1. Den anderen Kongeneren werden gemäß verschiedener TEF-Systeme geringere Faktoren zugeordnet. Rechnerisch erhält man den TEQ-Wert durch Multiplikation der gemessenen Konzentration der Kongeneren in einer Probe mit den zugehörigen Toxizitätsäquivalenzfaktoren und anschließender Addition aller Produkte. *Tabelle 3.1* gibt einen Auszug verschiedener Berechnungsmethoden der Toxizitätsäquivalente wieder.

Kongener	TEF Eadon [4]	TEF BGA [4]	I-TEF NATO/CCMS [4]	TEF Safe [5]
2,3,7,8-TeCDD	1,0	1,0	1,0	1,0
1,2,3,7,8-PeCDD	1,0	0,1	0,5	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,033	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,033	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HxCDD	0,033	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0	0,01	0,01	0,01
OCDD	0	0,001	0,001	0,001
2,3,7,8-TeCDF	0,33	0,1	0,1	0,1
2,3,4,7,8-PeCDF	0,33	0,1	0,5	0,5
1,2,3,7,8-PeCDF	0,33	0,01	0,05	0,1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,011	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,011	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,011	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,011	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0	0,01	0,01	0,1
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0	0,01	0,01	0,1
OCDF	0	0,001	0,001	0,001

Tabelle 3.1 Systeme unterschiedlicher Toxizitätsäquivalenzfaktoren

International ist das System nach NATO/CCMS (NATO-Committee on the Challenges of the Modern Society) [6] am weitesten verbreitet und wird u.a. bei der Berechnung des PCDD/F-Grenzwertes nach 17.BImSchV verwendet. In der Abfallverbrennungsanlagenverordnung (17.BImSchV) wurde ein Grenzwert von 0,1 ng TE/m³ festgelegt.

Die technische Richtkonzentration (TRK-Wert) für Raumlufbelastungen beträgt 50 pg TE/m³ [7]. Den Wert der tolerierbaren täglichen Aufnahme (TDI-Wert) von PCDD/F hat die WHO 1998 auf 1-4 pg TE pro Kilogramm Körpergewicht und Tag festgesetzt.

Als wesentliche Quellen für den Eintrag von PCDD/F in die Umwelt sind insbesondere chemische und thermische Prozesse in Betracht zu ziehen. Im Bereich der Chlorchemie können PCDD/F bei bestimmten Produktionsprozessen in nennenswerter Konzentration entstehen. Durch Änderung der Basisprozesse, Herstellungsverbote sowie Verwendungsbeschränkungen bzw. -verbote konnten in den zurückliegenden Jahren die PCDD/F-Frachten über diesen Eintragspfad deutlich reduziert werden. Heutige Neueinträge in die Umwelt werden daher vornehmlich durch thermische Prozesse insbesondere bei der Metallgewinnung verursacht [8]. Bei thermischen Prozessen besteht in Gegenwart von Chlorverbindungen grundsätzlich die Möglichkeit einer PCDD/F-Bildung. Nach derzeitigem Kenntnisstand beruht die PCDD/F-Entstehung insbesondere auf zwei Bildungsmechanismen:

- Precursor-Synthese [9, 10]

Bildung von PCDD/F aus verwandten chlorierten Vorläuferverbindungen, sogenannten Precursors bzw. Prädioxinen (z.B. Chlorphenole), durch homogene Gasphasenreaktionen im Temperaturbereich von 300-800 °C

- De-novo-Bildung [11, 12]

Entstehung von PCDD/F durch Flugasche-katalysierte Reaktionen von nichtchlorierten Kohlenstoffstrukturen in Gegenwart einer Chlorquelle sowie geeigneten Metallkatalysatoren wie Kupfer bei Anwesenheit von Sauerstoff im Temperaturbereich von 200-450 °C. Oberhalb von 450 °C nimmt hingegen die Zerstörung von PCDD/F exponentiell zu. Abgesehen vom Temperaturbereich ist für die PCDD/F-Bildung durch De-novo-Synthese das Vorhandensein von Sauerstoff entscheidend. Bei der thermischen Behandlung von Filterstäuben wurde nachgewiesen, daß Chlorfreisetzung und damit De-novo-Synthesereaktionen unter sauerstoffarmen Bedingungen verhindert werden können.

Nationale Vorschriften zur Begrenzung der PCDD/F-Emissionen wurden erstmals für Müllverbrennungsanlagen festgelegt. Verfahrensentwicklungen zur Dioxinverringerung sowie ein Großteil der Erfahrungen hinsichtlich Anwendung von Minderungsmaßnahmen gehen dementsprechend auf diese Anlagen zurück. *Bild 3.2* veranschaulicht die Integration verschiedener Maßnahmen zur PCDD/F-Begrenzung innerhalb der verfahrenstechnischen Kette einer Müllverbrennungsanlage. In der Praxis hat sich dabei gezeigt, daß Maßnahmen die vordergründig auf andere Verfahrensziele ausgerichtet waren ebenfalls die Dioxinminderung begünstigen können. Eine Verbesserung des Ausbrandes, gekennzeichnet durch geringe CO-Konzentrationen im Abgas sowie niedrige Kohlenstoffgehalte in der Flugasche, ist gleichbedeutend mit einer Effizienzsteigerung in Bezug auf die Zerstörung der mit dem Müll eingebrachten PCDD/F. Nach dem derzeitigen Stand der Technik lassen sich die PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas (nach Abhitzekeessel) durch Optimierung der Feuerungstechnik über Infrarotkamera und Fuzzy-Logik gesteuerte Verbrennungsregelung auf ca. 1 bis 1,3 ng TE/m³ begrenzen [13].

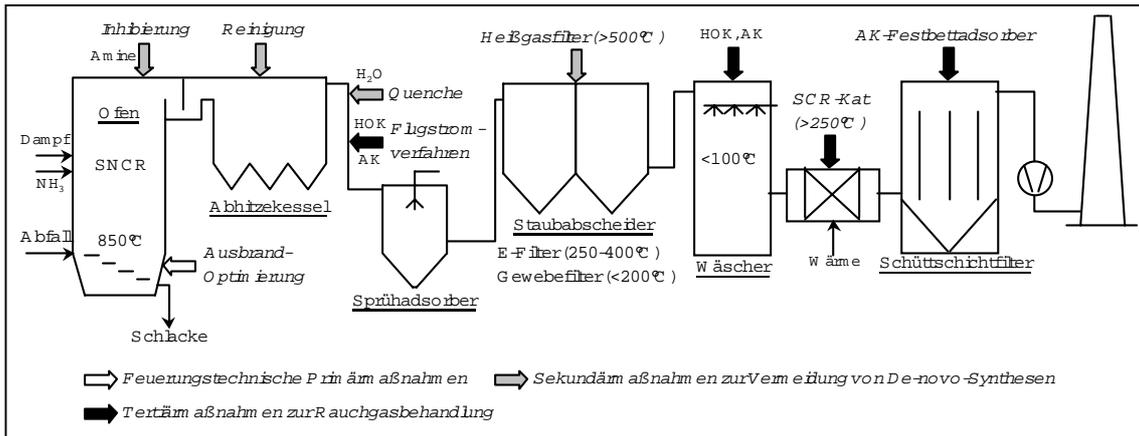


Bild 3.2 Maßnahmen zur Begrenzung von PCDD/F-Emissionen am Beispiel einer Müllverbrennungsanlage

Während der Abkühlphase im kritischen Temperaturbereich von 250-450 °C sind ideale Bedingungen für eine PCDD/F-Neubildung nach der De-novo-Synthese gegeben. Sekundärmaßnahmen innerhalb des Abgassystems zielen auf eine möglichst wirksame Unterdrückung dieses Bildungsweges ab. Durch Zugabe von bestimmten Inhibitoren (z.B. Amine) ist es gelungen die PCDD/F-Bildung wirkungsvoll zu unterbinden [14]. Die Wirkungsweise beruht wahrscheinlich auf einer Komplexbildung mit den in der Flugasche enthaltenen Metallionen, wie Kupfer und Eisen, wodurch katalytische PCDD/F-Bildungsreaktionen auf den Oberflächen vermieden werden können [15]. Weitere Strategien zur Begrenzung von De-novo-Synthesen sehen den Einsatz von Heißgasstaubabscheidern (z.B. Keramikfilter) vor. Diesem Ansatz liegt die Überlegung zugrunde die Flugasche bereits bei Temperaturen oberhalb des kritischen Bereichs abzuscheiden, so daß lediglich ein geringer Staubanteil für mögliche Oberflächenreaktionen im Rauchgas verbleibt. Eine nennenswerte Reduzierung der PCDD/F-Fracht findet erst bei Betriebstemperaturen weit über 500 °C statt [16].

Ausgehend von der Erkenntnis, daß Flugascheablagerungen in den rauchgasführenden Anlagenkomponenten besonders im Niedertemperaturintervall von 200-450 °C einen PCDD/F-Konzentrationsanstieg verursachen können [17], erscheint es vorteilhaft durch konstruktive Gestaltungsmaßnahmen sowie mit Hilfe von Abreinigungsverfahren die Anreicherung von Flugascheablagerungen zu verhindern. Systematische Untersuchungen, die Aufschlüsse über die Wirksamkeit derartiger Maßnahmen geben, stehen bislang aus [18].

Mit dem Ziel die Verweilzeit im Temperaturfenster zwischen 200 und 450 °C und damit den PCDD/F-Ausstoß auf ein Minimum zu begrenzen eröffnet sich die Möglichkeit durch eine Wasserquenche die Abgastemperatur schockartig auf Werte kleiner 200 °C abzukühlen. Nachteilig ist der Verlust an gewinnbarer Energie durch den hiermit verbundenen Verzicht auf Nutzung der Rauchgaswärme.

Die aufgezählten Sekundärmaßnahmen zur PCDD/F-Minderung haben bisher wenig großtechnische Anwendung gefunden [19]. Zur PCDD/F-Minimierung kommen überwiegend nachgeschaltete Abgasbehandlungstechniken zum Einsatz, die selten eigenständige Stufen innerhalb der Gesamtrauchgasreinigung darstellen, sondern vielmehr als integrierter Bestandteil von Kombinationsverfahren zu betrachten sind [20].

Bei den PCDD/F-Adsorptionsverfahren liegt der Schwerpunkt auf den Flugstromverfahren [21]. Sorbentien sind feinförmige Materialien, die in den Abgasstrom eingebracht werden. Diese relativ einfache Technik ist Grundlage für verfahrensintegrierte Rauchgasreinigungskonzepte, in denen beispielsweise Sprühtrockner, Wäscher oder Staubabscheider als Reaktionsraum für die Adsorption mitgenutzt werden können.

Für die Abscheidung der sauren Abgasbestandteile HCl, SO₂ und HF werden in Müllverbrennungsanlagen obligatorisch entweder Trockensorption, Konditionierte Trockensorption (mit Wasser), Sprühabsorption/-trocknung oder Naßwäsche eingesetzt. Abgesehen von der Naßwäsche erfolgt die Abscheidung der Reaktionsprodukte stets durch Filtration. Mit dem Flugstromverfahren unter Zugabe von kohlenstoffhaltigen Sorbentien (z.B. Aktivkohle AK, Herdofenkoks HOK) oder Zeolithen läßt sich die PCDD/F-Abscheidung in vorteilhafter Weise in den Absorptionsprozeß der sauren Schadgase integrieren. Bei Verwendung von Naßwäschern werden unter der Prämisse eines abwasserfreien Betriebs Staubabscheider vorgeschaltet. Dies bietet wiederum die Möglichkeit PCDD/F-Adsorptionsprozeß und Filtrationsprozeß der Stäube zu kombinieren. Eine direkte Zugabe der Sorbentien in den Wäscher ist ebenfalls möglich [22]. Als Schüttschichtfilter ausgeführte Adsorber dienen i.d.R. als Ergänzung vorgeschalteter PCDD/F-Behandlungsmaßnahmen und werden speziell mit der Funktion eines Polzeifilters am Ende der Verfahrenskette einer Müllverbrennungsanlage angeordnet [23]. Derartige Schaltungsvarianten bieten sich an, falls Reingasemissionen deutlich unterhalb der Werte nach 17.BImSchV einzuhalten sind.

Die Entstickung der Rauchgase erfolgt entweder nach dem SNCR-Verfahren (SNCR = Selective Non Catalytic Reduction) unter Zugabe von Ammoniak bzw. Harnstoff im Kesselbereich oder auf Basis eines festinstallierten SCR-Katalysators (ebenfalls mit Zuführung eines Reduktionsmittels) bei 250 bis 400 °C. Beim Einsatz eines DeNO_x-Katalysators gelingt simultan zur NO_x-Reduktion zu Stickstoff ein katalytischer PCDD/F-Abbau [24]. Die PCDD/F-Zersetzungsreaktionen finden dabei vorwiegend im hinteren Teil des Katalysators statt, wo geringe Ammoniakkonzentrationen und insofern oxidierende Bedingungen vorherrschen. Der Trend zu verfahrensintegrierten Lösungen spiegelt sich in neuen Entwicklungen wider, die separaten Stufen Katalysator und Entstaubung in einer Baueinheit mit konfektionierten Filter/Katalysator-Elementen zu verknüpfen [25, 26].

Grundsätzlich kann zusammenfassend festgehalten werden, daß die genannten PCDD/F-Rauchgasreinigungsverfahren größtenteils langjährig erprobt sind und die erzielbaren Reingaswerte i.d.R. die Anforderungen nach 17.BImSchV erfüllen. Alternative Methoden sind entweder als Sonderverfahren mit bislang untergeordneter praktischer Bedeutung einzustufen (z.B. H₂O₂-Oxidationsverfahren) oder haben ihre großtechnische Erprobung und Bewährung noch vor sich [13].

4 Stand der Technik von Einäscherungsanlagen

4.1 Bemerkungen zur Sache

Der Vorgang einer Feuerbestattung umfaßt die Oxidation eines Leichnams in einem Sarg bei Gluthitze, die Sammlung des Feststoffrückstandes (Asche) in einer Urne sowie die Beisetzung der Urne in einem hierfür ausgewiesenen Bestattungsplatz [27]. Die Mineralisierung von Verstorbenen erfolgt in Einäscherungsanlagen, die ausschließlich dieser besonderen Aufgabenstellung vorbehalten sind. Aus der Zweckbindung der Einäscherungsanlagen ergibt sich zwangsläufig, daß den Anforderungen an eine würdige Totenbestattung oberste Priorität eingeräumt werden muß.

Einäscherungsöfen können als Mehrkammersysteme konzipiert sein, die so zu gestalten und betreiben sind, daß die Asche rein, vollständig und unvermischt gewonnen werden kann [28]. In jeder Einäscherungskammer darf jeweils nur ein Leichnam eingeäschert werden. Das Brauchtum der Feuerbestattung sieht vor, daß der Einäscherungsprozeß nicht unmittelbar durch Einwirkung einer Flamme, sondern lediglich durch Gewährleistung hoher Temperaturen (z.B. Zuführung heißer Luft), ohne Unterbrechung bis zur vollständigen Mineralisierung aufrechterhalten wird [28]. Angesichts derartiger spezifischer Merkmale sowie der Notwendigkeit einer Abgrenzung zu anderen Feuerungsanlagen erscheint es angebracht, diesen Teilvorgang der Feuerbestattung als „Einäscherung“ zu bezeichnen und sachverwandte Wörter wie „Verbrennung“ zu vermeiden [29,30].

Umweltschutzmaßnahmen konzentrieren sich beim Betrieb von Einäscherungsanlagen auf die Reinigung der Rauchgase. Als vorbeugende Maßnahme zur Minderung des Austritts von luftverunreinigenden Stoffen ist es zulässig, entsprechende Vorschriften hinsichtlich Beschaffenheit und Verwendung der - zusammenfassend als Einäscherungsbegleitstoffe (Särge, Totenwäsche, u.ä.) bezeichneten - Materialien festzulegen. Der einzuäschernde Leichnam selbst ist aus Pietätsgründen unantastbar [30]. Die menschlichen Aschenreste genießen den gleichen Anspruch auf pietätvolle Behandlung und Wahrung der Totenruhe wie erdbestattete Verstorbene [28].

4.2 Entwicklung des Feuerbestattungswesens in Deutschland

Für den Bau und die Inbetriebnahme von Krematorien in Deutschland waren insbesondere hygienische und wirtschaftliche Gründe ausschlaggebend [31]. Die Sauberkeit des Einäscherungsprozesses in Verbindung mit dem geringen Platzbedarf an Friedhofsfläche und den im Vergleich zur Erdbestattung deutlich niedrigeren Kosten bei der Urnenbeisetzung wurden von den Befürwortern als Gründe für die Einführung der Feuerbestattung genannt [32]. 1878 erhielt die Stadt Gotha das erste Krematorium in Deutschland (vgl. *Tabelle 4.1*). Von Beginn an war es üblich, abgesehen von der eigentlichen Einäscherungsvorrichtung, Leichenaufbewahrungsräume sowie Trauerhallen u.ä. im Krematoriumsgebäudekomplex unterzubringen. Träger der ersten Krematorien waren i.d.R. Feuerbestattungsvereine.

Mit dem Erlaß von 1886 verbot die römisch-katholische Kirche ihrer Glaubensgemeinschaft jegliche Beteiligung an Feuerbestattungen. Ungeachtet dessen gab es vor Ausbruch des ersten Weltkriegs über 20 Krematorien in Deutschland [33].

In den Einäscherungsvorrichtungen dieser Epoche kam das sogenannte Siemens'sche Regenerativverfahren [34] zur Anwendung. Gegenwärtig eingesetzte Ofensysteme sind als Weiterentwicklung dieser Technik einzustufen.

1878	Inbetriebnahme des ersten Krematoriums in Gotha
1886	Erlaß eines Verbots der römisch-katholischen Kirche für die Beteiligung an Feuerbestattungen
1891	Inbetriebnahme des zweiten Krematoriums in Heidelberg
1892-1904	Bau und Inbetriebnahme 4 weiterer Krematorien
1910	Betrieb von mehr als 20 Krematorien
1930	Betrieb von mehr als 100 Krematorien
1934	Erlaß eines einheitlichen Reichsfeuerbestattungsgesetz
1939-1945	Bau mehrerer Krematorien in NS-Konzentrationslagern
1963	Anerkennung der Feuerbestattung durch die römisch-katholische Kirche
1992	Veröffentlichung der VDI-Richtlinie 3891 Emissionsminderung Einäscherungsanlagen
1993	Errichtung und Betrieb eines Krematoriums bedürfen einer Genehmigung nach dem Bundesimmissionsschutzgesetz BImSchG
1996	Bestätigung der Zulässigkeit von privat betriebenen Feuerbestattungsanlagen durch den Bayerischen Verfassungsgerichtshof
1997	Verordnung über Anlagen zur Feuerbestattung (27.BImSchV)

Tabelle 4.1 Geschichtlicher Abriss der Feuerbestattung in Deutschland

Mit Beginn der Weimarer Republik stieg die Akzeptanz für die Feuerbestattung und mit ihr die Zahl der Krematoriumsbauten kontinuierlich an. Der Aufschwung wurde durch die Einführung von Feuerbestattungskassen [35] begünstigt. Um 1930 war die Anzahl der Krematorien auf über 100 Betriebsstätten angewachsen [33]. Begleitend zu dieser Entwicklung übernahmen nunmehr die Kommunen mehrheitlich die Trägerschaft der Krematorien. Eine erste, einheitliche gesetzliche Regelung für die Feuerbestattung wurde 1934 erlassen.

Die Ägide unter der Nazi-Diktatur war durch den Einsatz von Einäscherungsanlagen in NS-Konzentrationslagern gekennzeichnet. Die Motivation für den Bau sowie die Betriebsweise derartiger Anlagen verbieten allerdings jede Gleichstellung mit zivilen Krematorien. Nach dem zweiten Weltkrieg wurde in der DDR die Feuerbestattung staatlich gefördert [33], so daß dementsprechend diese Bestattungsart in der Folgezeit eine immer größere Bedeutung gewann. In den alten Bundesländern ist seit der Anerkennung der Feuerbestattung durch die römisch-katholische Kirche im Jahre 1963 ebenfalls ein anhaltender Anstieg der Einäscherungszahlen zu verzeichnen.

Bild 4.1 gibt die Entwicklung der Einäscherungszahlen der zurückliegenden Jahre wieder. Bundesweit sind nach wie vor Erdbestattungen am weitesten verbreitet. 1997 betrug der Anteil der Feuerbestattungen bezogen auf die Gesamtzahl der Sterbefälle 38,8 %. In den neuen Bundesländern ist hingegen die Feuerbestattung die am häufigsten gewählte Bestattungsform.

Für den Betrieb von Krematorien ist eine im Juli 1996 vom Bayerischen Verfassungsgerichtshof getroffene Entscheidung von ordnungspolitischer Bedeutung. Hiernach wird den Gemeinden der Betrieb von Feuerbestattungsanlagen nicht als ausschließliches Recht zuerkannt [36]. Errichtung und Betrieb einer Einäscherungsanlage können in Bayern somit von privaten Unternehmensträgerschaften wahrgenommen werden.

Im Bundesgebiet gibt es gegenwärtig ca. 110 Krematorien mit über 200 Einäscherungsanlagen (vgl. *Bild 4.2*). Baden-Württemberg verfügt über die meisten Krematoriumsstandorte. Gemessen an der Einwohnerzahl weist Nordrhein-Westfalen die geringste, Thüringen die größte Dichte an Krematorien auf.

Die Einäscherungsanlagen sind i.d.R. linienbezogen aufgebaut, d.h. jeder Einäscherungs-ofen verfügt über eine separate Rauchgasreinigungslinie. Die meisten Krematoriumsbetriebe haben eine bzw. zwei Ofenlinien.

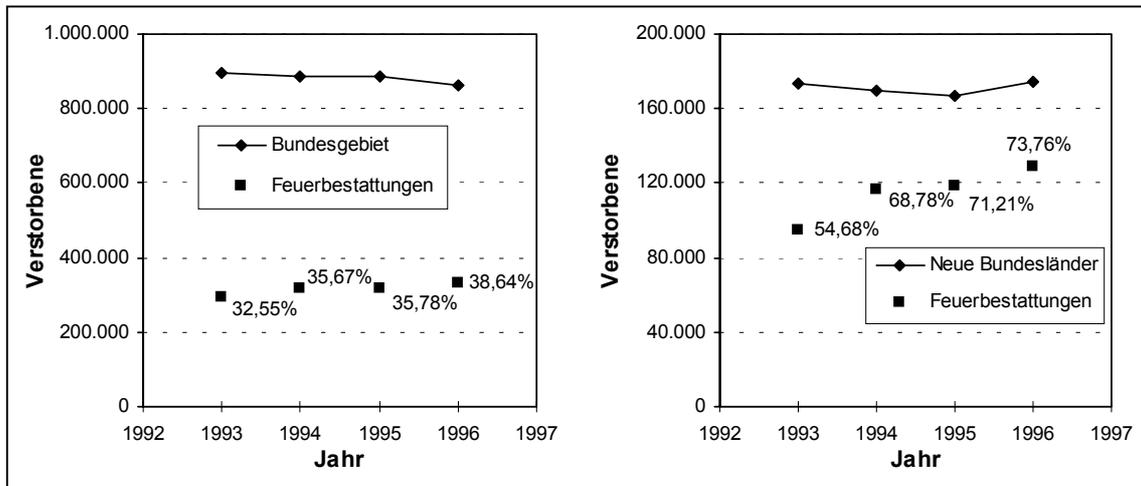


Bild 4.1 Entwicklung der Einäscherungszahlen im Bundesgebiet und in den neuen Bundesländern
(Quelle des Datenmaterials: der Städtetag 11/97; das Bestattungsgewerbe 1/99)

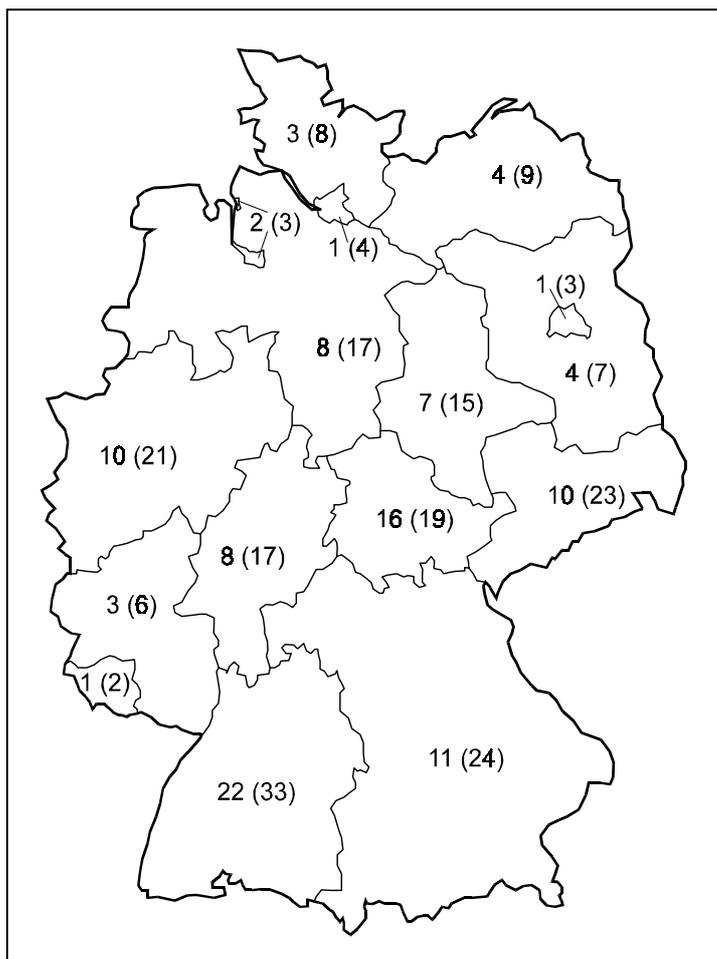


Bild 4.2 Anzahl der Krematorien und Einäscherungsöfen (Zahlen in Klammern) je Bundesland
(Stand 12/1998 [37,38])

Im Bundesdurchschnitt beträgt die jährliche Auslastung der Krematorien ca. 1600 Einäscherungen pro Ofenlinie (vgl. *Bild 4.3*). Insbesondere die Auslastung der Krematorien der Stadtstaaten liegt deutlich über diesem Durchschnittswert (vgl. *Tabelle 4.2*).

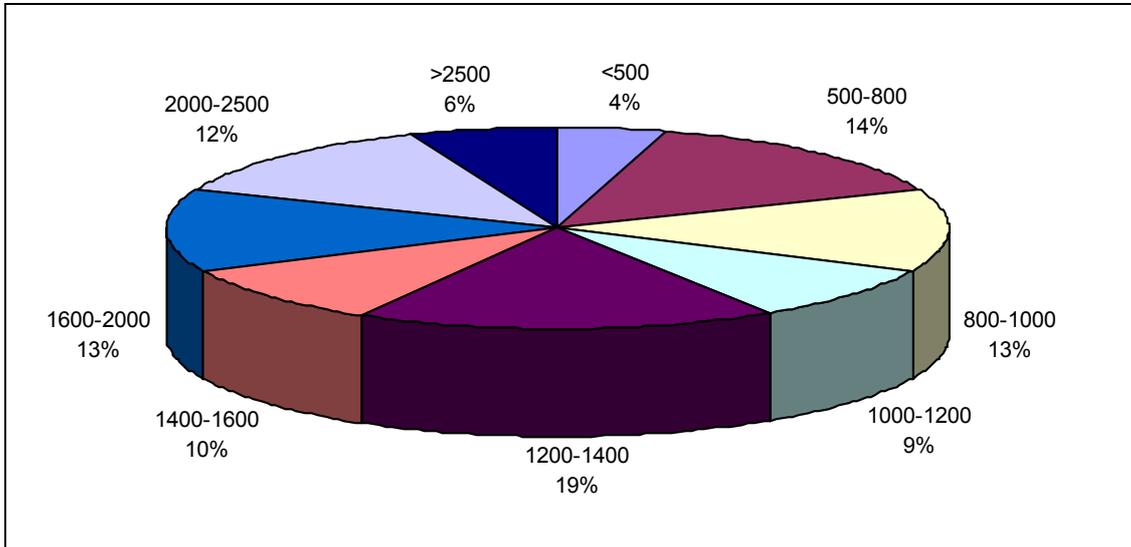


Bild 4.3 Auslastung der Krematoriumsbetriebe (Zahlen beziehen sich auf 1996)

Bundesland	Auslastung*	Einäscherungsquote**[%]
Baden-Württemberg	939	49,1
Bayern	1.297	45,6
Berlin	6.154	46,4
Brandenburg	1.703	77,2
Bremen	2.057	57,7
Hamburg	4.177	61,7
Hessen	1.217	57,0
Mecklenburg-Vorpommern	1.831	78,0
Niedersachsen	1.371	41,1
Nordrhein-Westfalen	1.720	28,0
Rheinland-Pfalz	976	42,4
Saarland	981	34,6
Sachsen	1.605	81,4
Sachsen-Anhalt	1.965	81,6
Schleswig-Holstein	1.511	70,9
Thüringen	1.497	83,0
Bundesgebiet	1.560	37,8

Tabelle 4.2 Auslastung und Einäscherungsquoten der Bundesländer
(Zahlen beziehen sich auf 1996; * Verhältnis von Zahl der jährlichen Einäscherungen je Ofenlinie;
** Jährliche Einäscherungen in % der Sterbefälle)

Für Europa und insbesondere die Bundesrepublik wird bis zum Jahre 2020 bedingt durch die veränderte Altersstruktur der Bevölkerung eine Zunahme der Sterblichkeitsrate vorausgesagt (vgl. *Bild 4.4*). Angesichts der prognostizierten Entwicklung ist zukünftig tendenziell mit einer Erhöhung der Auslastung der Krematorien bzw. einem größeren Bedarf an Feuerbestattungsanlagen zu rechnen. Dieser Trend wird bei einem anhaltenden Anstieg der Einäscherungsquoten weiter verstärkt. Global zeichnet sich hingegen aufgrund von besseren Lebensbedingungen in den Ländern der Dritten Welt ein Rückgang der Sterblichkeit ab.

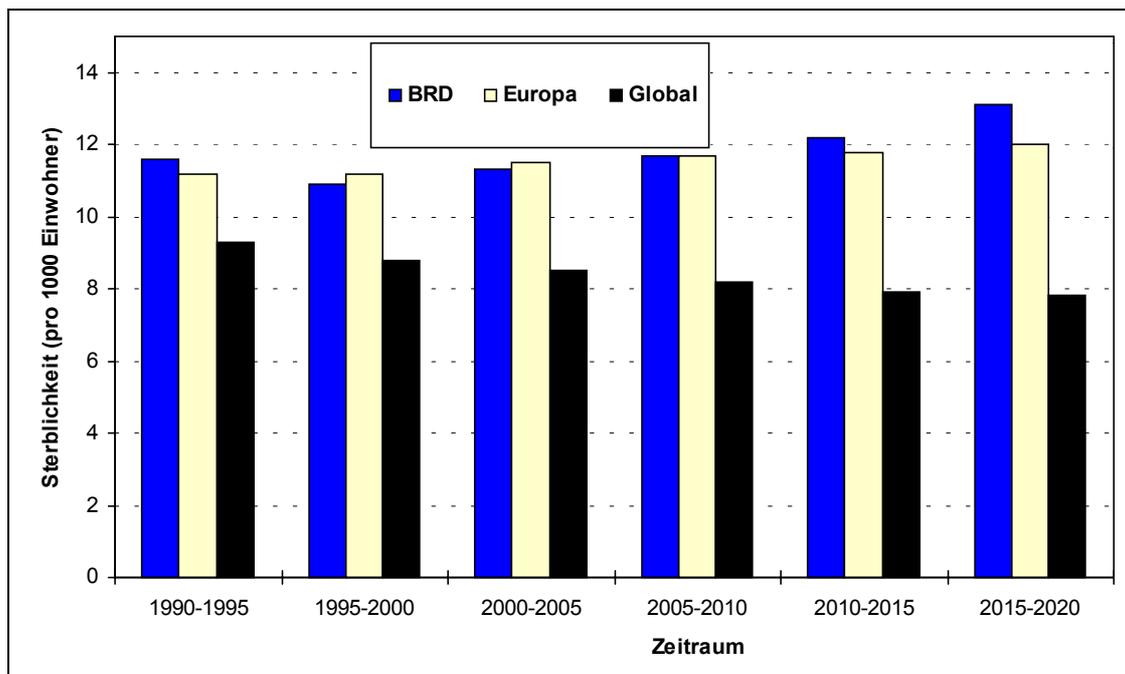


Bild 4.4 Prognostizierte Entwicklung der Sterblichkeitsrate (Quelle des Datenmaterials: [39])

4.3 Umweltrecht im Feuerbestattungswesen

In der Bundesrepublik Deutschland wurden Vorgaben zur Begrenzung der Emissionen aus Einäscherungsanlagen erst im Zusammenhang mit der Veröffentlichung der VDI-Richtlinie 3891 [30] im August 1992 aufgezeigt. 1993 hat der Gesetzgeber eine immissionsschutzrechtliche Genehmigung gemäß § 4 des Bundesimmissionsschutzgesetzes [40] in Verbindung mit der 4.BImSchV [41] für die Errichtung und den Betrieb einer Einäscherungsanlage verordnet. Seitens der Genehmigungsbehörden wurden insbesondere bei der Festlegung von Emissionsgrenzwerten in der Folgezeit unterschiedliche Standards (z.B. Anforderungen nach VDI 3891, 17.BImSchV [42] u.a.) zugrunde gelegt. Seit März 1997 liegt eine bundesweit einheitliche Verordnung über Anlagen zur Feuerbestattung (27.BImSchV) [43] vor. Im Zuge dieser Verordnung wurde gleichzeitig die Genehmigungserfordernis für Feuerbestattungsanlagen aufgehoben. Anlagenbetreiber unterliegen nunmehr lediglich einer Anzeigepflicht (§ 6).

Vorgaben hinsichtlich der Anlagengestaltung beschränken sich auf die erforderliche Schornsteinhöhe (§ 5). Beim Betrieb der Einäscherungsanlage ist eine Mindesttemperatur von 850 °C (ermittelt als 10 Minuten-Mittelwert) nach der letzten Verbrennungsluftzuführung einzuhalten (§ 3). Die Verordnung legt weiterhin für die Emissionen an Gesamtstaub, organische Stoffe, angegeben als Gesamtkohlenstoff, Kohlenmonoxid und den Gehalt an Dioxinen und Furanen (angegeben als Summenwert) Grenzwerte fest (vgl. *Tabelle 4.3*). Hierbei handelt es sich um Stundenmittelwerte der Massenkonzentration bezogen auf trockenes Abgas im Normzustand (273 K; 1013 hPa).

Die Konzentrationen sind allgemein auf einen Sauerstoffbezugswert von 11 Volumenprozent und speziell bei elektrisch betriebenen Einäscherungsöfen auf 15 Volumenprozent zu normieren (§ 2). Zur Überwachung der Anlagen müssen CO, O₂, Rauchgasdichte und die Mindesttemperatur in der Nachverbrennung kontinuierlich gemessen werden (§ 7). Die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte ist in Zeitabständen von drei Jahren zu prüfen (§ 9). Ende der Übergangsregelung für die Umsetzung der 27.BImSchV war für Betreiber einer Altanlage Mai 2000 (§ 11).

Bei einem europaweiten Vergleich der immissionsschutzrechtlichen Vorgaben für Einäscherungsanlagen sind deutliche Unterschiede bezüglich der Festlegung der zu begrenzenden Luftschadstoffe und der zugehörigen Emissionsgrenzwerte auszumachen. Gegenüber der Bundesrepublik werden beispielsweise in der Schweiz deutlich strengere Anforderungen festgelegt. Bei der Festsetzung der Grenzwerte werden im Unterschied zur 27.BImSchV größtenteils die Emissionsfrachten mit einbezogen (vgl. *Tabelle 4.3*).

Komponente	VDI 3891 [g/h]	17.BImSchV [mg/m ³]*	27.BImSchV [mg/m ³ **]	Schweizer Luftreinhalte-VO [mg/m ³ ***]
Gesamtstaub	40	30	10	50 ab 0,5 kg/h
CO	130	100 **	50	50
Organische Stoffe als Gesamt-C	25	20	20	20
HCl	70	60	-	30 ab 300 g/h
HF	3	4	-	-
Dioxine und Furane	-	0,1 ng/m ³	0,1 ng/m ³	Durch Vollzugsbehörde
SO ₂	-	200	-	-
NO _x	-	400	-	250 ab 2,5 kg/h
Hg	-	0,05	-	-
Hg + TI	-	-	-	0,2 ab 1 g/h
Cd + TI	-	0,05	-	-
Cd + PAH	-	-	-	0,1 ab 0,5 g/h
Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V + Sn	-	0,5	-	-
As + Co + Ni + Se + Te	-	-	-	1 ab 5 g/h

Tabelle 4.3 Emissionsgrenzwerte für Krematorien

(*Halbstundenmittelwert, **Stundenmittelwert, ***Quelle: [44])

4.4 Ofentechnik

Die in Deutschland geläufigen Ofensysteme lassen sich grundsätzlich zwei verschiedenen Bauformen zuordnen. Beiden Bautypen ist gemeinsam, daß i.d.R. eine Aufteilung in drei Brennzonen (-räume) vorgenommen wird [30]:

Zone 1	Hauptbrennraum
Zone 2	Ausbrennraum
Zone 3	Nachbrennraum

Jede Brennkammer ist mit einem Brenner bestückt, der jeweils über eine vorgegebene Temperaturregelung zu- bzw. abgeschaltet wird. Die Beschickung und der eigentliche Einäscherungsvorgang erfolgt im Hauptbrennraum (Muffel). Der Ausbrennraum dient zur Mineralisierung der Asche. Für die Gewährleistung eines möglichst vollständigen Ausbrandes werden die Rauchgase bei Temperaturen oberhalb von 850 °C durch einen Nachbrennraum geleitet.

Unterschiede bestehen hinsichtlich der Gestaltung des Hauptbrennraums. Kennzeichnendes Merkmal der Etagenöfen ist der Gebrauch von versetzt angeordneten Sargbrückensteinen als Auflage (vgl. *Bild 4.5*). Unterhalb der Sargaufgabe befinden sich zwei oder mehrere hitzebeständige, drehbar gelagerte Platten. Der Bereich zwischen den Drehplatten bildet die Ausbrennzone. Während des Einäscherungsbetriebs fällt die entstehende Asche auf die obere Drehplatte. Diese wird nach Prozeßende gedreht, so daß die Asche auf die darunter liegende Drehplatte gelangt. Das Betätigen der Drehplatte und ggf. weiterer Ascheroste erfolgt nach festgelegten Zeitabständen. Auf diese Weise wird die Asche sukzessive zur Ascheentnahme befördert.

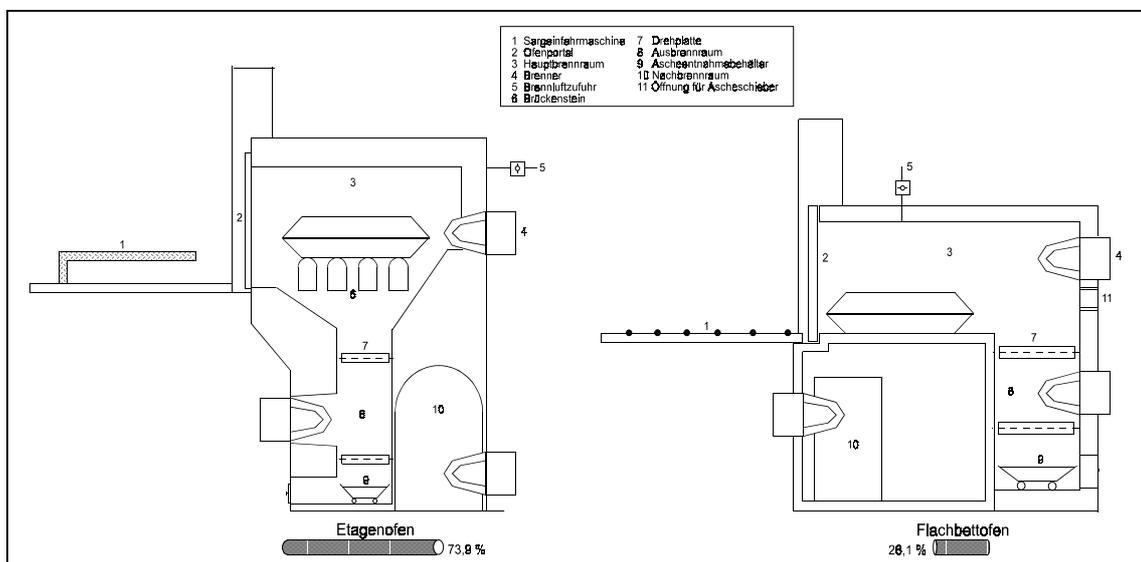


Bild 4.5 Ofenbauformen und ihre Verbreitung im Bundesgebiet

Die Verweilzeit der Asche in der Ausbrennzone und der Verlauf der Auskühlung läßt sich konstruktiv über die Anzahl der Drehplatten und betriebstechnisch über das Zeitprogramm beeinflussen. Durch günstige Wahl dieser Parameter ist sowohl ein guter Ausbrand als auch eine gleichmäßige Abkühlung der Asche gegeben. Letzteres ist insbesondere im Hinblick auf die Aschequalität von Bedeutung (klebrige Konsistenz der Asche bei schockartiger Kühlung, Geruchsfreisetzung).

Bedingt durch den zonalen Aufbau der Etagenöfen kann eine neue Beschickung des Hauptbrennraums jeweils nach dem Drehen der oberen Drehplatte erfolgen. Bei der manuellen Bedienung und/oder automatischen Programmsteuerung der Drehplatten ist hierbei sicherzustellen, daß keine Vermischung von Aschenresten stattfindet.

Flachbettöfen zeichnen sich durch die Verwendung eines geschlossenen Bodens als Sargauflagefläche aus. Die Aschenreste der Muffel werden mittels Schieber der Ausbrennzone zugeführt. In Analogie zum Etagenofen wird der Ausbrennraum durch zwei zonenschließende Drehplatten begrenzt. Ein Vorzug der Flachbettöfen gegenüber den Etagenöfen besteht bzgl. des geringeren Platzbedarfs. In diesem Zusammenhang ist zu berücksichtigen, daß zahlreiche Krematoriumsgebäude unter Denkmalschutz stehen und das vorhandene Raumangebot knapp bemessen ist.

Sowohl von Seiten der Ofenhersteller als auch Betreiberseite ist eine Präferenz für eine der beiden Bauarten erkennbar. Von den Krematorien, die über mehrere Ofenlinien verfügen, haben sich alle Betriebe jeweils einheitlich auf eine bestimmte Ofenbauform festgelegt. In den bundesdeutschen Krematorien kommen überwiegend Etagenöfen zum Einsatz. Hinsichtlich der Verbreitung eines bestimmten Ofentyps sind keine regionalen Schwerpunkte auszumachen. Die überwiegende Mehrzahl der Einäscherungsöfen wird gasbefeuert betrieben (vgl. *Bild 4.6*).

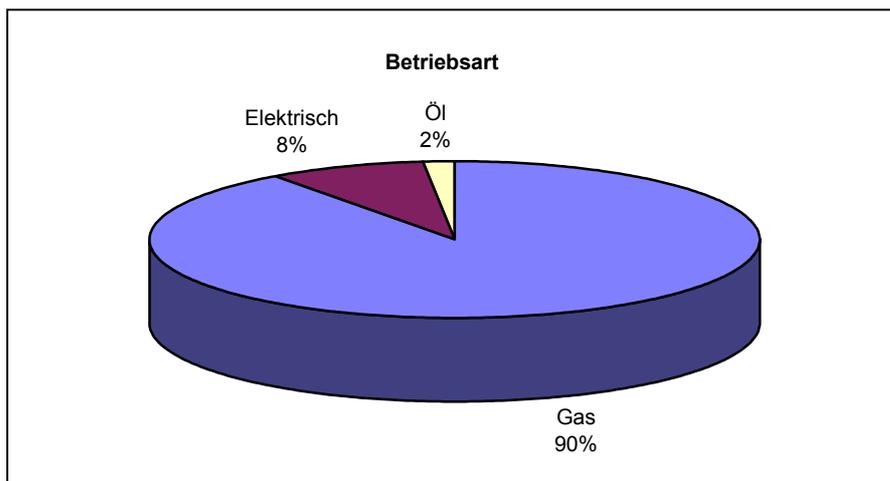


Bild 4.6 Betriebsart der Einäscherungsöfen im Bundesgebiet

4.5 Rauchgaskühlung und energetische Verwertung der Rauchgaswärme

Der Einäscherungsprozeß verläuft exotherm, so daß bei ausreichender Sauerstoffzufuhr der Einäscherungsvorgang ohne Stützbrennstoff aufrechterhalten werden kann. Theoretisch ist lediglich zum Vorheizen der Brennräume eine äußere Energiezufuhr notwendig. Zur Vermeidung einer sichtbaren Rauchentwicklung sollte die Temperatur in der Muffelkammer mindestens 650 °C und die Verweilzeit der Rauchgase im Nachbrennraum über 0,3 s bei einem Volumengehalt an Sauerstoff von mindestens 6% betragen [30].

Beim Betrieb der Einäscherungsöfen werden im Nachbrennraum Spitzentemperaturen von 1200 °C bis 1400 °C erreicht. Zum Schutz der nachgeschalteten Baugruppen müssen die Rauchgase abgekühlt werden. Gleichzeitig lassen sich hierdurch die Kosten für Material und Isolierbedarf der rauchgasführenden Leitungen und Aggregate

verringern. Ferner besteht die Möglichkeit den Energiegehalt der Rauchgase zu verwerten. Von einer Wärmerückgewinnung machen die meisten der bundesdeutschen Krematoriumsbetriebe Gebrauch. Eine Abgaskühlung ohne weitergehende energetische Verwertung der Abgaswärme ist vorwiegend für ältere Anlagen kennzeichnend. In diesen Fällen werden die Abgase am häufigsten durch Beimischung von Kaltluft (Umgebungs- bzw. Raumluft) gekühlt (vgl. *Bild 4.7*).

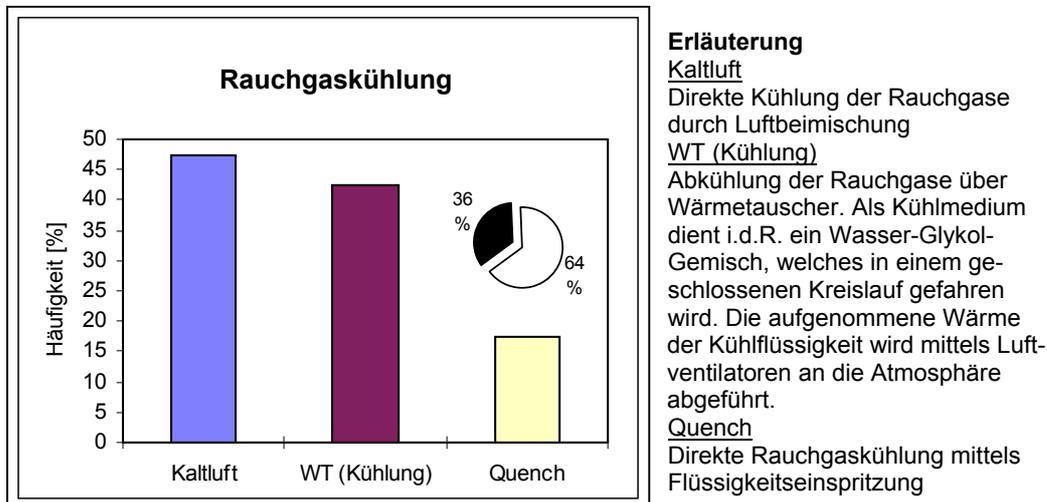
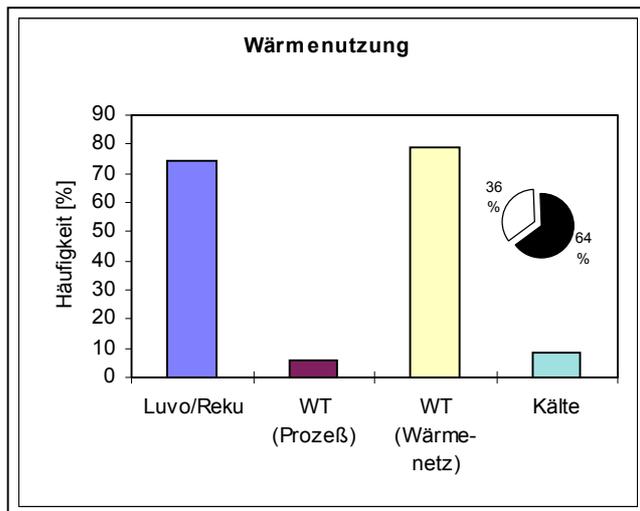


Bild 4.7 Rauchgaskühlung ohne Wärmenutzung: Methoden und ihre Verbreitung (Stand: 12/98 [37,45])

Weitaus weniger gebräuchlich ist die direkte Rauchgaskühlung mittels Flüssigkeitseinspritzung (Quench). Zur Anwendung kommen weiterhin Abgas-Flüssigkeit-Wärmetauscher. Die Wärmeabnahme erfolgt hierbei über ein geschlossenes Kreislaufsystem mit einem Wasser/Glykol-Gemisch als Kühlmedium. Zur Rückkühlung des erwärmten Flüssigkeitgemisch werden Luftventilatoren eingesetzt.

Im Hinblick auf eine Wärmerückgewinnung eröffnen sich prinzipiell vielfältige Nutzungsmöglichkeiten. Das instationäre Wärmeangebot und die bedarfsabhängige Wärmeabnahme grenzen allerdings sowohl das Anwendungsspektrum ein und erfordern vielfach den Einsatz aufwendiger Regeleinrichtungen. Die diskontinuierliche Betriebsweise (Schichtbetrieb, Stillstand der Anlage an Wochenenden, u.a.), die unterschiedlichen Chargen sowie die Änderungen der Auslastung (bedingt durch die veränderliche Sterblichkeit, u.a.) wirken sich nachhaltig auf die verfügbare Wärmemenge aus. Selbst innerhalb eines isoliert betrachteten Einäscherungsvorganges sind signifikante Änderungen der Wärmeleistung zu verzeichnen. Bezogen auf die Durchschnittswerte des Heizwertes für Sarg, sonstige Beigaben (z.B. Totenwäsche, Sargausstattung) und Leichnam [46] beträgt bei einem einstündigen Einäscherungsvorgang die Wärmeentwicklung ca. 330 kW. In den ersten 15 Minuten einer Einäscherung können jedoch bis zu 1000 kW freigesetzt werden [47].

Bei den Krematorien in Deutschland, die eine Wärmerückgewinnung praktizieren, stellt die Nutzung der Wärme zur internen Versorgung der Betriebsstätten und ggf. der benachbarten Gebiete (Nahwärmenetz) die gebräuchlichste Verwendungsform dar (vgl. *Bild 4.8*). Die Rauchgaswärme wird hier hauptsächlich in Heizungssystemen und zur Brauchwarmwassererzeugung genutzt.



Erläuterung

Kälte

Antriebswärme für den Betrieb einer Absorptionskältemaschine

WT (Wärmenetz)

Wärmetauschersystem bei dem die transformierte Wärme zur Brauchwarmwassererzeugung, Gebäudebeheizung, etc. genutzt wird

WT (Prozeß)

Wärme die prozeßintern genutzt wird (z.B. zur

Wiederaufheizung des heruntergekühlten Rauchgasstromes)

Luvo/Reku

Einsatz eines Luft- Abgas-

Wärmetauschers, wobei die vorgewärmte Luft als Brennluft dem Ofen zugeführt wird

Bild 4.8 Rauchgaskühlung mit Wärmenutzung: Methoden und ihre Verbreitung (Stand: 12/98 [37,45])

Bei der Einbindung in eine Heizungsanlage erfolgt saisonbedingt lediglich in den Wintermonaten eine Wärmeabnahme, während i.d.R. im Sommer ein Wärmeüberschuß anfällt. Prozeßintern kann ein Teil der freigesetzten Wärme über einen Luft-Abgas-Wärmetauscher zur Brennluftvorwärmung (Luvo) verwendet werden, wodurch sich der Brennstoffverbrauch reduzieren läßt. Bei verschiedenen Abgasreinigungs-verfahren dient die Prozeßwärme zur Wiederaufheizung des gekühlten Rauchgasstromes. Dies wird beispielsweise bei der Verfahrenskombination Gewebefilter mit nachgeschalteten Katalysator praktiziert. Eine weitere Möglichkeit der Prozeßwärmeverwertung ist die Abnahme über eine Absorptionskältemaschine zur Erzeugung von Kälte für die Kühlhallen. Die erzielbare Kälteleistung kann i.a. nur einen Teil des Bedarfs abdecken, so daß die gesamte geforderte Kühlleistung im Bedarfsfall (z.B. Anlagenstillstand) von einem Kompressor aufgebracht werden muß. Im Krematoriumsbereich bildet der Einsatz von Absorptionskältemaschinen gegenwärtig eher die Ausnahme (vgl. Bild 4.8).

Zur Vorbeugung von Havarien und Vermeidung von Schäden durch Übertemperaturen sind abgesehen von den genannten Rauchgaskühltechniken zusätzliche Sicherheitsvorkehrungen gängige Praxis. Diesen Maßnahmen liegt die Bestrebung zugrunde einen laufenden Einäscherungsvorgang zu Ende zu führen. Beispielhaft sind in diesem Zusammenhang die Verwendung von Falschluftklappen zur Temperaturabsenkung sowie Bypaßleitungen für die Umgehung einzelner Aggregate bzw. mehrerer Baugruppen zu nennen. In schwerwiegenden Störfällen werden die Rauchgase direkt vom Ofen über einen entsprechenden Bypaßkanal in den Schornstein geleitet. Der zugehörige Schieber zur Freischaltung des Rauchgasbypaß ist im Regelfall über ein Notstromaggregat abgesichert.

4.6 Rauchgasreinigungstechniken

In der VDI-Richtlinie 3891 „Emissionsminderung Einäscherungsanlagen“ (Ausgabe 1992) werden als nachgeschaltete Rauchgasreinigungsverfahren lediglich Staubabscheidetechniken genannt. Nachfolgend werden Maßnahmen, die über eine Minderung staubförmiger Emissionen nicht hinausgehen, als einfache Rauchgasreinigungstechniken (RGT) bezeichnet. Bei Einäscherungsanlagen mit einfacher RGT ist ein zweistufiges Entstaubungsverfahren – bestehend aus Zyklon und Gewebefilter – am gebräuchlichsten (vgl. *Bild 4.9*). Die Verwendung eines Zyklons als Vorabscheider beruht im wesentlichen auf sicherheitstechnischen Überlegungen und stellt eine Schutzmaßnahme zur Verhinderung von Bränden der textilen Filtermedien durch Funkenflug dar.

Nach dem heutigen Stand der Technik können die Emissionswerte nach 27.BImSchV für Kohlenmonoxid und organische Stoffe i.d.R. alleine durch feuerungstechnische Maßnahmen unterschritten werden [30]. Erweiterte RGT zielen daher vornehmlich auf eine Begrenzung der PCDD/F-Emissionen ab.

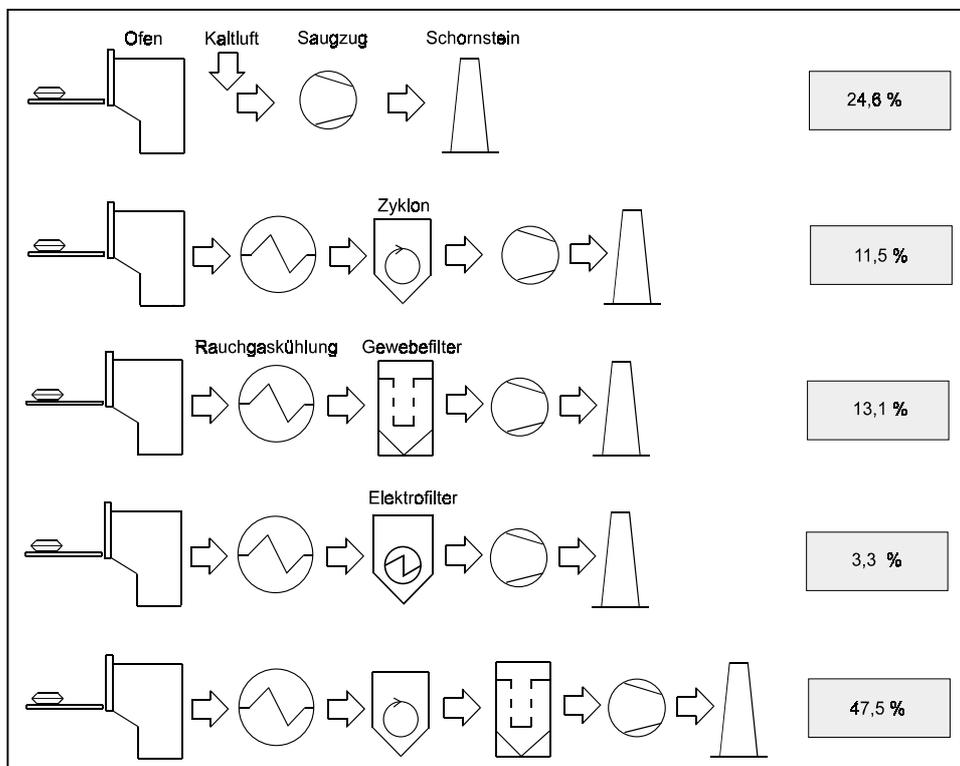


Bild 4.9 Krematoriumsbetriebe ohne bzw. mit einfacher RGT: Verfahrenskombinationen und ihre Verbreitung (Stand: 12/98 [37,45])

PCDD/F können im Rauchgasstrom sowohl gasförmig als auch am Flugstaub gebunden auftreten. Partikelgebundene PCDD/F lassen sich mit filternden Abscheidern vom Rauchgasstrom abtrennen. Weitergehende RGT dienen zur Entfernung gasförmiger PCDD/F-Verbindungen. Bei der Wahl und Dimensionierung des Rauchgasreinigungsverfahrens ist somit das Verhältnis von partikelgebundenen zu gasförmigen PCDD/F von entscheidender Bedeutung. Letzteres hängt unmittelbar vom Kohlenstoffgehalt des Flugstaubes und dementsprechend von der Ausbrandqualität des Ofens ab. Tendenziell erhöht sich der Anteil der partikelgebundenen PCDD/F mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt der Flugasche [48].

Bei einem Kohlenstoffgehalt der Flugstäube oberhalb von 1% lassen sich bereits mit einem Gewebefilter als einzige Rauchgasreinigungsstufe sehr gute PCDD/F-Abscheidegrade erreichen [19]. Beim Durchströmen der anfiltrierte Staubschicht gelingt unter diesen Bedingungen abgesehen von einer wirksamen Partikelabscheidung auch eine gute adsorptive Reinigung gasförmiger PCDD/F [16]. Ausgehend von dieser Erkenntnis werden PCDD/F-Einzelmessungen an Einäscherungsanlagen erklärbar, die darauf hindeuten, daß der vorgeschriebene Emissionsgrenzwert nach 27.BImSchV allein in Verbindung mit einem Gewebefilter unterschritten werden kann. Die in der Literatur veröffentlichten Meßergebnisse [25,47,49-55] können dagegen als klares Indiz für die Notwendigkeit zusätzlicher Minderungsmaßnahmen zur sicheren Einhaltung des Grenzwertes gewertet werden.

Im Krematoriumsbereich werden zur Minderung der PCDD/F-Emissionen überwiegend Adsorptionsverfahren und Katalysatortechniken eingesetzt (vgl. *Bild 4.10*).

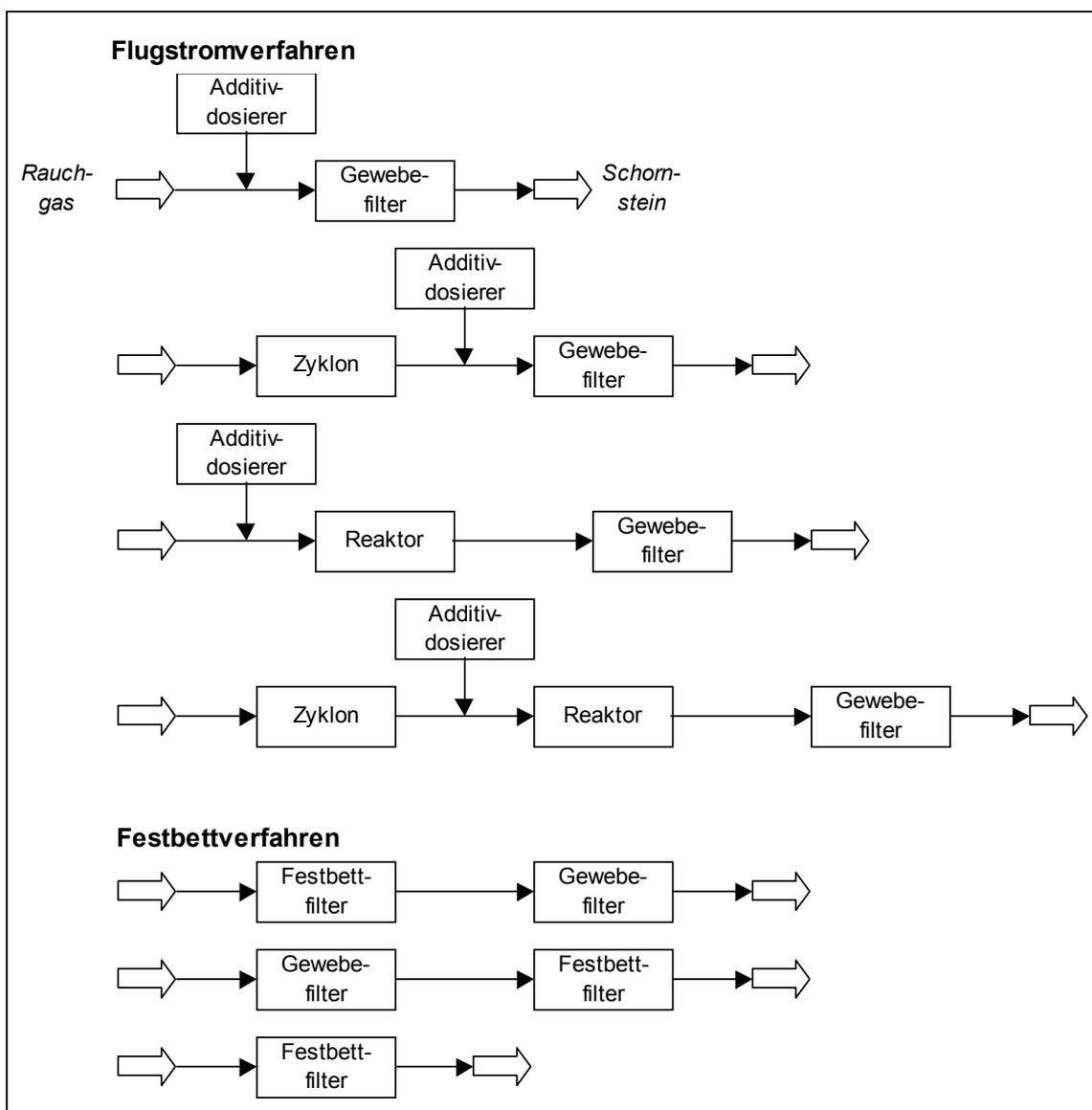


Bild 4.10 Praktizierte Anlagenkonzepte für Trockensorptionsverfahren in Krematorien

Bei den Adsorptionsverfahren kommen sowohl Flugstrom- als auch Festbettadsorber zur Anwendung. Als Adsorptionsmittel wird bei beiden Filtertypen eine breite Palette an Substanzen, wie z.B. Herdofenkoks, Aktivkohle oder Gemische von Kohle/Koks mit kalkhaltigen Produkten, benutzt. Die verschiedenen praktizierten Verfahrensvarianten sind *Bild 4.10* zu entnehmen. Hinsichtlich der anlagentechnischen Gestaltung ist eine Dominanz der Verfahrenskombination Zyklon/Flugstromverfahren festzustellen. Beim Flugstromverfahren wird ein feinpulveriges Sorptionsmittel in den Rauchgasstrom eingedüst und zusammen mit der Flugasche in einem nachgeschalteten Gewebefilter abgeschieden.

Zur Gewährleistung einer effektiven Sorptionsmittelausnutzung ist eine optimale Gestaltung der Reaktionsstrecke erforderlich, die eine möglichst hohe gemeinsame Verweilzeit von Sorptionsmittel und Rauchgas sicherstellt. Um eine gute Durchmischung zwischen Additiv und Rauchgas zu erzielen, werden häufig zusätzliche Mischvorrichtungen (Reaktoren) verwendet. Eine weitere praktizierte Variante zur Erhöhung der Adsorptionskapazität stellt die Rezirkulation des Additivs dar, wobei das Rezirkulat vor Wiederverwendung jeweils mit frischem Sorptionsmittel angereichert wird. Der vergleichsweise geringe apparative Aufwand begünstigt den Einsatz des Flugstromverfahrens insbesondere bei Einäscherungs-Altanlagen mit geringen freien Bauflächen.

Die große Pufferkapazität gegenüber Schadstoffspitzen und die geringe Empfindlichkeit gegenüber Lastschwankungen sind Argumente für die Verwendung von Festbettadsorbern. Bei den ausgeführten Anlagen erfolgt die Einbindung sowohl vor als auch hinter der Entstaubungsstufe. Der Vorteil beim Betrieb mit staubbeladenem Abgas ist die kombinierte Abscheidung von Partikeln und gasförmigen Schadstoffen. Diese Variante ist mit einem erhöhten Bedarf an Schüttschichtmaterialien verbunden. Aufgrund der Einlagerung von abgeschiedenen Flugaschepartikeln steigt der Druckverlust mit fortschreitender Betriebszeit an, so daß nach Erreichen eines zulässigen, maximalen Druckverlustes die staubbeladene Filterschicht abgelassen und durch die entsprechende Menge Frischmaterial ersetzt wird. Durch eine vorgeschaltete Staubabscheidung wird das Festbett deutlich entlastet, so daß bei einer Befüllung Standzeiten von mehr als einem Jahr erreichbar sind [49,56].

Grundsätzlich erfolgt bei den Adsorptionstechniken keine echte Minderung der PCDD/F-Emissionsfracht, sondern lediglich eine Schadstoffakkumulation. Hierbei handelt es sich um entsorgungspflichtige Abfälle, die gemäß einschlägiger Erlasse der Länder in vielen Fällen auf einer Untertagedeponie zu verbringen sind [54]. Bei Neuplanungen von Krematorien, die i.a. keinen bauseitigen Beschränkungen hinsichtlich Raumangebot unterliegen, geht der Trend daher zu Katalysatorstechniken, die einen rückstandsfreien PCDD/F-Abbau initiieren können.

Zur Erzielung möglichst hoher Katalysatorstandzeiten bedarf es einer Vorentstaubung des Rauchgasstromes. Der Arbeitsbereich der Katalysatoren liegt oberhalb von 250 °C und dementsprechend über der zulässigen Betriebstemperatur für Gewebefilter. Der Einsatz von Heißgasfiltern (Entstaubung bei Temperaturen oberhalb von 300 - 450 °C) war in der Vergangenheit häufiger mit Betriebsstörungen verbunden, so daß die Verbreitung derartiger Filtersysteme rückläufig ist. Bekannt sind weiterhin Ausführungen, bei denen der Katalysator mit staubbeladenem Abgas durchströmt wird [55].

Der Katalysatoreinbau erfolgt zwischen zwei Wärmetauschergruppen (vgl. *Bild 4.11*). In den beiden Kühlstufen werden die Rauchgase zunächst auf Katalysator-Betriebstemperaturen von 280-320 °C und anschließend bis unterhalb der zulässigen Eintrittstemperatur (< 200 °C) des nachgeschalteten Gewebefilters gekühlt. Bei dieser Schaltungsvariante können allerdings Betriebsprobleme durch Verstopfungen oder Verklebungen sowie ein erhöhter Aktivitätsverlust und Verschleiß des Katalysators nicht ausgeschlossen werden.

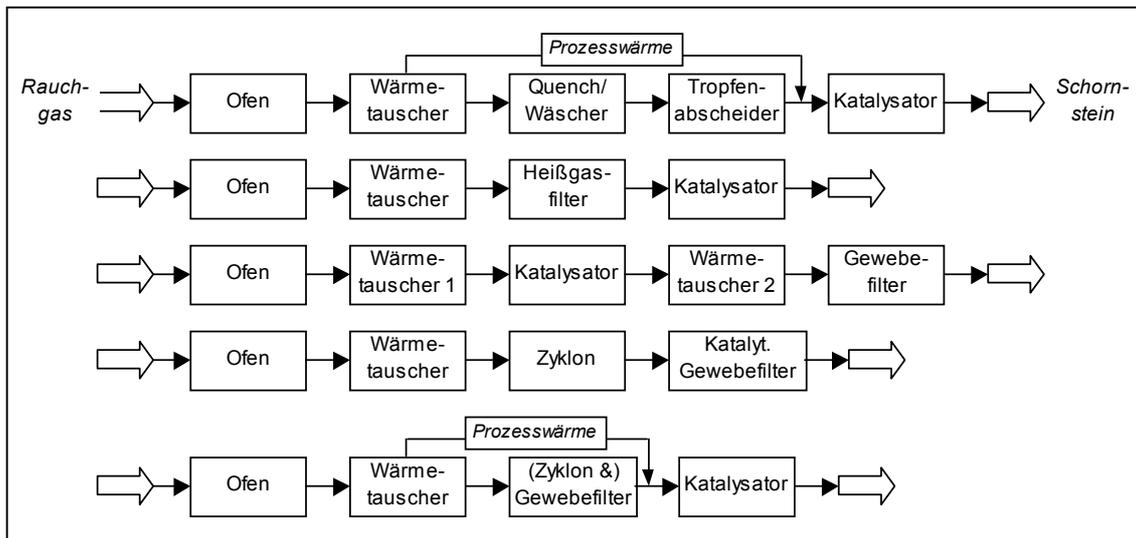


Bild 4.11 Praktizierte Konzepte für den Einsatz von Katalysatoren in Krematorien

In alternativen Konzepten werden Naßwäscher zur Vorabscheidung der Flugasche eingesetzt. Beim praktischen Betrieb erfolgt durch den Wassereintrag eine schockartige Abkühlung des Rauchgases (sog. Quench) auf Temperaturen unterhalb 200 °C, so daß die Verweilzeit der Rauchgase im kritischen Temperaturbereich (von 200-400 °C für die Bildung von PCDD/F) kurz gestaltet werden kann. Das abgekühlte Rauchgas wird vor Eintritt in den Katalysator über Wärmetausch mittels der freigesetzten Prozeßwärme wieder aufgeheizt. Dieses Prinzip liegt auch den Anlagenkonzepten mit vorgeschaltetem Gewebefilter zugrunde. Speziell mit der Konfiguration Naßwäscher/ Tropfenabscheider/ Katalysator wurde eine Anlage realisiert, bei der 3 Öfen im Parallelbetrieb gefahren und über eine gemeinsame Abgasstrecke gereinigt werden können.

Die Verfahrenskombination aus Quench/Naßwäscher und Biofilter wird in einem Krematoriumsbetrieb angewendet [4] und ist für den Bereich Einäscherungsanlagen als Sonderverfahren einzustufen. Gegenwärtig werden beginnend bei der Ofentechnik weitere PCDD/F-Minderungsmaßnahmen erprobt. Zu diesen Verfahrensalternativen gehören beispielsweise Ansätze den Ausbrand durch Brennluftanreicherung mit Sauerstoff und Rauchgasrezirkulation zu verbessern [57]. Hierdurch reduziert sich die Rauchgasmenge und folglich die erforderliche Größe der Rauchgasreinigungsanlage.

Einen Vergleich der verschiedenen angewendeten PCDD/F-Minderungstechniken in Krematorien gibt *Tabelle 4.4*. Die erzielten Reinigungsleistungen verdeutlichen, daß für die Problematik der PCDD/F-Abscheidung aus Rauchgasen von Einäscherungsanlagen verschiedene Verfahren mit vielfältigen Schaltungsvarianten zur Verfügung stehen. Allen Verfahren ist jedoch gemeinsam, daß für den speziellen Anwendungsfall keine Langzeitbetriebserfahrungen vorliegen.

Dies birgt selbst beim Einsatz etablierter Techniken ein gewisses Risiko, da das Abgasreinigungssystem lediglich ein integraler Bestandteil der Einäscherungsanlage ist. Die Leistungsfähigkeit der Gesamtanlage hängt dabei in entscheidendem Maße vom Zusammenwirken der Verfahrensstufen und deren Anlagenbestandteile ab.

Verfahren	Quelle	Rohgas [ngTE/m ³]	Reingas [ngTE/m ³]	PCDD/F- Umsatz [%]	Be- merkungen
Heißgasfilter/Kat (Betrieb des Kats bei ca. 350 °C)	[52]	0,28-3,91	0,07-0,32	56-95	Teilstrom- betrieb
Gewebefilter/Kat (Kat-Betrieb bei ca. 180-200 °C)	[55]	7,3-8,4	0,025-0,032	> 99,5	-
Kat/Gewebefilter (Kat-Betrieb bei 280-320 °C)	[55]	0,288	0,063	78,1	-
Zyklon/Katalyt. Gewebefilter (Betrieb bei 150-260 °C)	[25]	3,4-11,9	0,002-0,023	> 99,5	
Quench/Wäscher/Biofilter	[4]	0,38	0,004	99	
Gewebefilter/Festbettfilter (Festbettfilter-Betrieb bei 125 °C)	[49]	-	<< 0,1	-	-
Zyklon/Flugstromverfahren mit Gewebefilter (Sorbens: Calcium- hydroxid/Herdofenkoks-Gemisch)	[54]	ca. 1,0	0,002-0,032	> 96,0	-

Tabelle 4.4 Reinigungsleistungen verschiedener PCDD/F-Minderungstechniken bei der Behandlung von Abgasen aus Einäscherungsanlagen

5 Teil 1: Untersuchungen zur Charakterisierung der Emissionen aus Einäscherungsanlagen unter besonderer Berücksichtigung des PCDD/F-Austrags

5.1 Anlagenbeschreibung und Meßtechnik

5.1.1 Ausgangssituation

Im Krematorium Halle sind 1992 in einem neu an den unter Denkmalschutz stehenden Krematoriumsaltbau angegliederten Baukomplex zwei Einäscherungsanlagen in Betrieb genommen worden. Beide Ofenlinien wurden von der Fa. Industrieofenbau Dr. Richter GmbH als Generalauftragnehmer errichtet und sind abgesehen von einer Spiegelung bei der Aufstellung der Bauteile identisch. Jede Einäscherungsanlage besteht aus einem Etagenofen mit Muffel, Nachbrennkammer, Umlenkabscheider für Grobstaub und dem Rekuperator zur Luftvorwärmung, einem Abgas-Wasser-Wärmetauscher, einem Multizyklon, einem Gewebefilter, Gebläse und Schornstein. Die in den 3 Brennkammern installierten Brenner werden mit Erdgas betrieben. Das Anlagenschema mit den wesentlichen Betriebsparametern ist in *Bild 5.1* dargestellt.

Jede Brennkammer ist jeweils mit einem Brenner ausgerüstet. Die Steuerung des Gas/Luft-Gemisch erfolgt über Programmgeber. Regelgröße ist die jeweilige Solltemperatur in den Brennräumen (Muffel: 650 °C; Mineralisierung: 720 °C; Nachverbrennung: 850 °C).

Während des Einäscherungsbetriebs werden die Gasbrenner i.d.R. nur kurzzeitig betätigt, da die freigesetzte Prozesswärme für die Aufrechterhaltung der Mindesttemperaturen ausreicht. Als Verbrennungsluft wird Raumluft angesaugt und im Rekuperator innerhalb des Etagenofens vorgeheizt. Die Brennluftzuführung erfolgt über mehrere Eintrittsöffnungen, die jeweils mit Drosselklappen versehen sind. Der Betriebsablauf wird über ein vorgegebenes Programm geregelt, welches die Brennluftdosierung und -verteilung zeitlich festlegt.

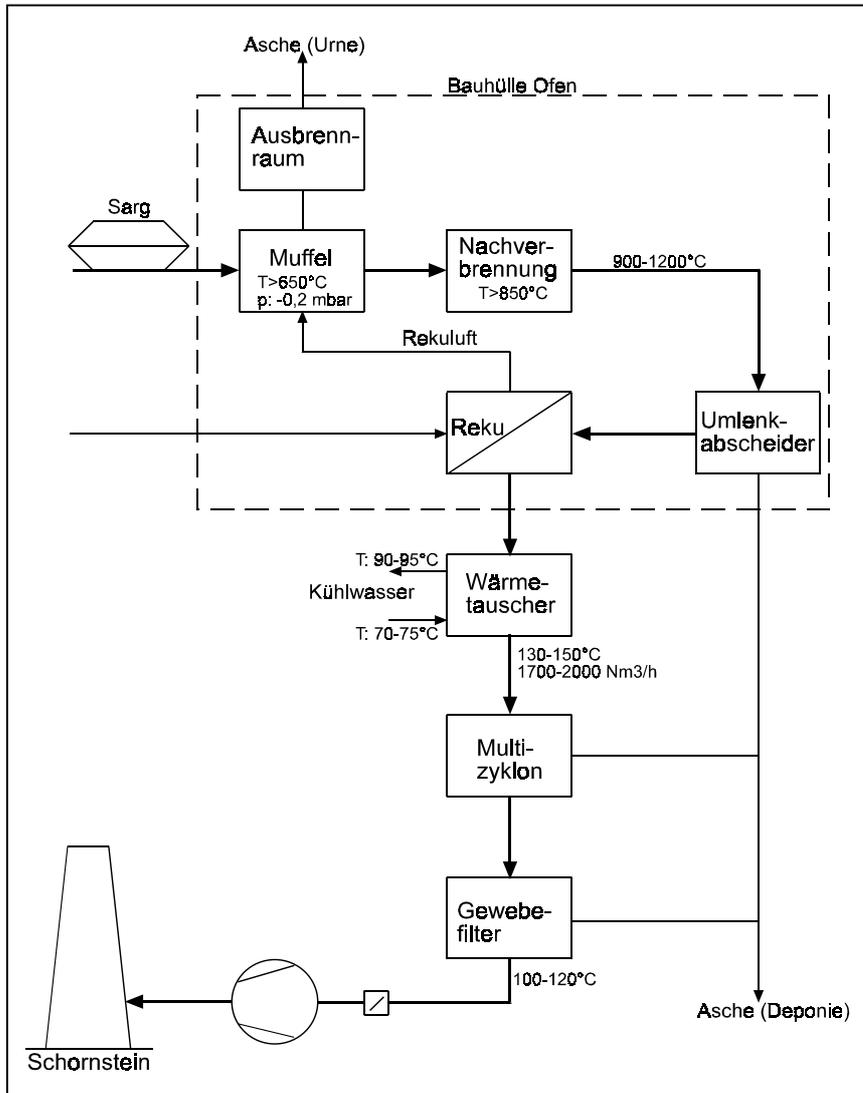


Bild 5.1 Anlagenschema der Ofenlinie 1 bzw. 2 im Krematorium Halle (Saale)

Vor Beginn einer Einäscherung wird der Ofen ggf. auf die erforderlichen Solltemperaturen vorgeheizt. Der Unterdruck in der Muffel muß so groß sein, daß bei der Beschickung keine Rauchgase über die geöffnete Ofentür entweichen können. Sollwert ist 0,2 mbar Unterdruck. Die Einhaltung dieses Sollwertes ist über eine entsprechende automatische Verriegelung abgesichert. Nach der Freigabe kann der Sarg mittels einer elektrisch-pneumatischen Einfahrvorrichtung in die Muffelkammer eingefahren und auf die Sargaufgesteine abgesetzt werden. Während des Beschickungsvorganges bleibt die Ofentür für ca. eine Minute geöffnet.

Die entstehende Asche fällt auf eine luftgekühlte, geschlossene Drehplatte. Ein Einäscherungsvorgang dauert durchschnittlich 60-70 Minuten. Über ein eingelassenes Sichtfenster kann der Einäscherungsprozeß in der Muffel visuell verfolgt werden.

Nach einer entsprechenden Sichtkontrolle wird das Prozeßende vom Bedienungspersonal manuell quittiert. Anschließend wird der obere Drehschieber automatisch vertikal gewendet, so daß die Aschenreste auf eine weitere Drehplatte (Ascherost) gelangen. Der Ofen kann jetzt wieder neu beschickt werden. In der Ausbrennzone verbleiben die Aschenreste zur Gewährleistung einer vollständigen Mineralisierung ca. 40-60 Minuten. Danach wird die Asche in ein Aufnahmebehältnis befördert und aus dem Ofen entnommen. In einer Ascheaufbereitungsanlage wird die abgekühlte Asche anschließend gemahlen, von den ferromagnetischen Bestandteilen mittels Elektromagnet befreit und in die Urne gefüllt.

Die Rauchgase passieren zunächst die Nachbrennkammer und gelangen über einen Umlenkabscheider in den Rekuperator. Diese Baugruppen sind integraler Bestandteil des Ofens. Nachdem das Abgas den Ofen verlassen hat, durchströmt es einen Abgas-Wasser-Wärmetauscher. Im Mittel kühlt sich das Abgas hierbei auf ca. 150 °C ab. Der Niederdruck-Heißwasser-Kreislauf wird in einem Temperaturniveau von 70°C/90°C gefahren. Die dem Abgas entzogene Wärme wird in einem Rückkühlwerk an die Umgebungsluft abgeführt. Der Abgasvolumenstrom wird über eine Klappe geregelt, die sich kurz vor dem Sauggebläse befindet. Zielgröße für die Regelung des Abgasvolumenstroms ist der Unterdruck in der Muffel. Die Rauchgasreinigungsanlage besteht aus einem Multizyklon zur Vorabscheidung und einem nachgeschalteten Gewebefilter. Der abgeschiedene Staub wird in Sammelbehälter abgelassen und entsorgt.

Der Betriebsraum des Krematoriums Halle ist insgesamt auf vier Einäscherungsanlagen ausgelegt. 1996 erfolgte die Inbetriebnahme einer dritten Ofenlinie mit einem Etagenofen der Fa. IFZW (vgl. Bild 5.2).

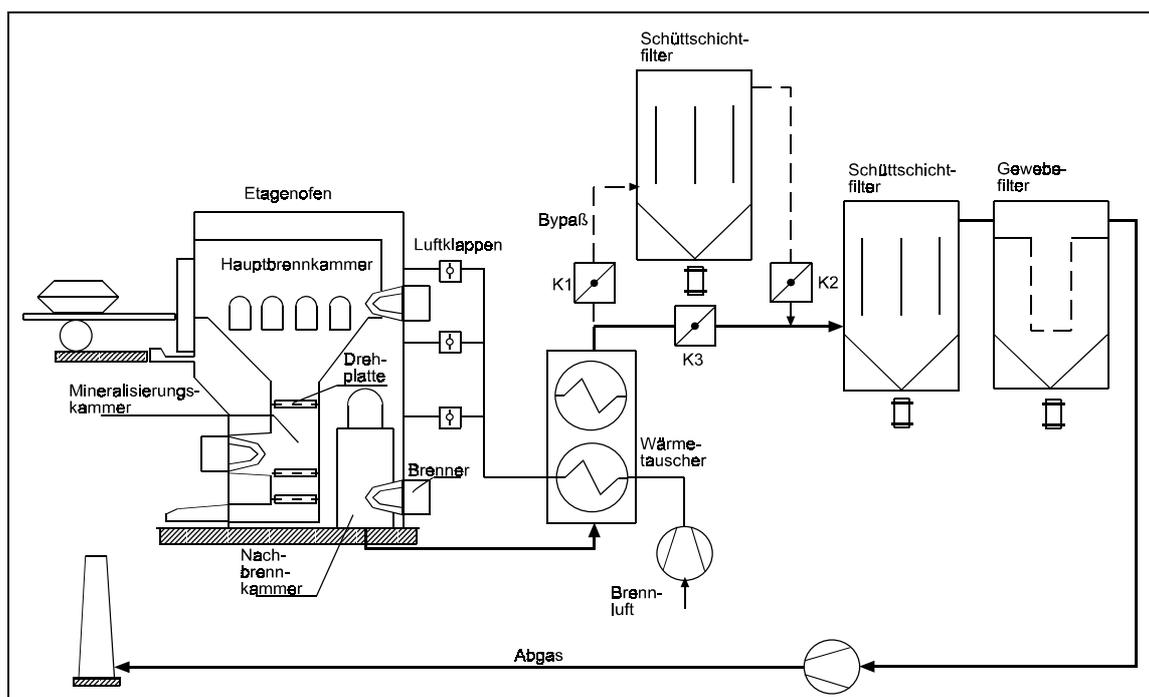


Bild 5.2 Anlagenschema der 3. Ofenlinie im Krematorium Halle (Saale)

Die Rauchgasreinigungstechnik der Anlage setzt sich aus den Komponenten Sorptionsfilter und Gewebefilter zusammen. Der Sorptionsfilter wird als Festbettreaktor bei einer Filtereintrittstemperatur zwischen 160-220 °C betrieben. Als Sorbens wird ein silikat-haltiges Material mit dem Handelsnamen Absolyt[®] verwendet. Das Sorptionsmittel eignet sich vorzugsweise zur Abscheidung der sauren Schadgase. Über eine Bypass-leitung kann wahlweise ein zusätzlicher Sorptionsfilter in die Rauchgasreinigungslinie eingebunden werden. Das gewählte Verfahrenskonzept basiert auf den im Genehmigungsbescheid festgelegten Emissionsanforderungen nach VDI 3891 (vgl. *Tabelle 4.2*) bzgl. CO, C_{ges}, Gesamtstaub sowie den sauren Gasen HCl und HF. Grenzwerte für den Gehalt an PCDD/F im Abgas wurden im Genehmigungsbescheid der Anlage nicht festgelegt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden an allen 3 Ofenlinien Messungen durchgeführt.

5.1.2 Meß- und Analyseverfahren

Zur Erfassung der gas- und dampfförmigen Emissionen wurden zwei nach 17.BImSchV eignungsgeprüfte FTIR-Spektrometer eingesetzt. Das Spektrometer gestattet die gleichzeitige Messung von CO, CO₂, NO, NO₂, N₂O, HCl, HF, SO₂ und H₂O. Der schematische Aufbau des Meßsystems ist *Bild 5.3* zu entnehmen.

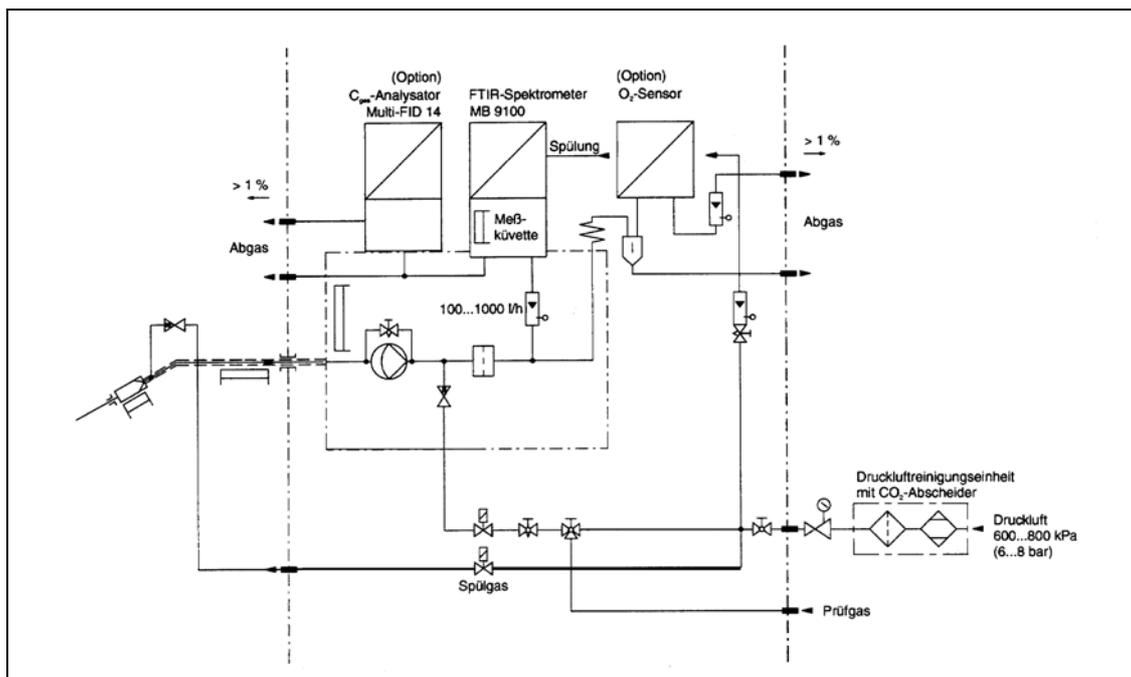


Bild 5.3 Aufbau des Advance Cemas-FTIR-Meßsystems von H&B (Quelle: Firmenschrift H&B)

Das Meßsystem besteht im wesentlichen aus den Modulen Entnahmeverrichtung, Meßgasfördereinheit, Analysengeräte und Bedienoberfläche. Die Rauchgasprobe wird extraktiv mittels beheizter Entnahmesonde entnommen. Dem Sondenrohr ist ein Keramikfilter zur Grobentstaubung (20 Mikrometer) des Abgases nachgeschaltet. Über eine Meßgasfördereinheit bestehend aus Entnahmeleitung, Meßgaspumpe, Feinfilter (0,05 Mikrometer) und Durchflußwächter wird das Abgas direkt in den Analysator geleitet. Sämtliche gasführenden Teile werden auf 180 °C beheizt, so daß es zu keinen Taupunktunterschreitungen und somit Verlusten der wasserlöslichen Abgasbestandteile wie SO₂, HCl, u.a. kommen kann.

An das FTIR-Spektrometer ist eine beheizte Langwegküvette mit einer optischen Weglänge von 6,4 m angeschlossen. Der Betrieb des Spektrometers und die Auswertung der Meßsignale erfolgt rechnergesteuert mittels speziell installierter Software. Über eine menügeführte Bedienoberfläche können die aktuellen Konzentrationen der verschiedenen Meßkomponenten sowie verschiedene Statusmeldungen auf dem PC-Monitor dargestellt werden. Die Meßwerte werden auf der Festplatte des Rechners archiviert. Der Benutzer hat die Möglichkeit über die Anzahl der Scans die Meßgenauigkeit und hiermit verbunden die erforderliche Meßzeit (=Totzeit) des Spektrometers festzulegen. Um der Wirkung eines zu starken Signalrauschens zu begegnen, wird von Seiten des Herstellers eine Scanzeit von mindestens 5 Scans (à 11 Sekunden) empfohlen. Bei der geräteinternen Auswertung des Absorptionsspektrums erfolgt stets ein Abgleich mit einem sog. Nullgasspektrum (hier: von infrarotaktiven Komponenten gereinigte Luft), welches täglich neu aufgenommen wird. Durch einen automatischen Selbsttest führt das Gerät einen Vergleich zwischen dem aktuellen Nullgasspektrum und den bei der Inbetriebnahme aufgenommenen Referenzspektrum durch. Bei einer nicht mehr tolerierbaren Abweichung besteht die Notwendigkeit einer neuen Gerätekalibrierung mit Prüfgasen. Die Zeitspannen für Wiederholungskalibrierungen liegen zwischen 6-12 Monaten.

Zur Grundausstattung der beiden Analysensysteme gehören weiterhin jeweils ein Flammenionisationsdetektor (FID) und ein elektrochemischer Sauerstoffsensor. Die eingesetzten kontinuierlichen Meßsysteme lassen sich wie folgt spezifizieren:

FTIR-Mehrkomponenten-Emissionsmeßsystem

Hersteller: H&B (Typ: Advance Cemas-FTIR)

Meßkomponenten und Meßbereiche:

CO: 0...200 mg/m³ NO: 0...200 mg/m³

NO₂: 0...60 mg/m³ N₂O: 0...100 mg/m³

SO₂: 0...75 mg/m³ HCl: 0...50 mg/m³

HF: 0...20 mg/m³ CO₂: 0...20 Vol%

H₂O: 0...25 Vol%

Nachweisgrenze: < 2% des Meßbereichs; Querempfindlichkeit: +/- 4% des Meßbereichs; Linearität: +/- 2% des Meßbereichs

(Bem.: Überprüfung der Gerätekenlinien mit zertifizierten Kalibriergasen (Hersteller: Fa. Messer Griesheim)

Entnahmesonde: beheizt (180°C), Edelstahl (1.4571), Länge ca. 0,5m

Flammenionisationsdetektor

Hersteller: H&B (Typ: Multi-FID E17)

Meßkomponente und Meßbereich:

C_nH_m: 0...200 mg/m³

Nachweisgrenze: ≤ 2% im Meßbereich; Linearitätsabweichung: ≤ 2% der Meßspanne bis 100.000 mg org.C/m³

Kalibrierung: Automatische, tägliche Kalibrierung mit zertifizierten Kalibriergas (Hersteller: Messer Griesheim: 150 ppm Methan in Stickstoff)

(Bem.: Brenn- und Nullpunktluft wird über einen Katalysator aufbereitet)

Elektrochemischer Sauerstoffsensor

Hersteller: H&B (Typ: KE-25)

Meßkomponente und Meßbereich:

O₂: 0...21 Vol%

Kalibrierung: erfolgt automatisch mit dem Nullabgleich des FTIR-Analysators

Für die Ermittlung der PCDD/F-Emissionen wurde eine Probenahmesystem der Fa. Gothe verwendet. Das Probenahmeverfahren entspricht der Gekühltes-Absaugrohr-Methode nach DIN EN 1948-1:1996 [58]. *Bild 5.4* verdeutlicht den Aufbau der Probenahmeapparatur.

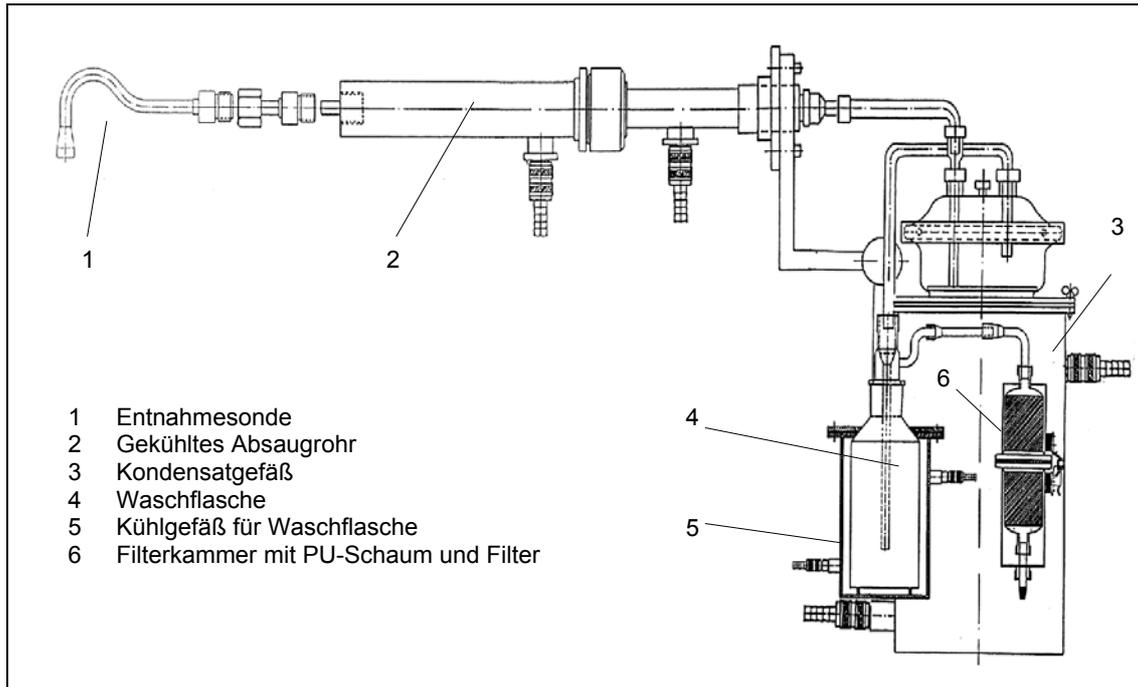


Bild 5.4 Schematische Darstellung der PCDD/F-Probenahmeapparatur
 (Quelle: Firmenschrift Fa. Gothe)

Bei der Probenahme wird ein Teilstrom des Rauchgases gemäß VDI-Richtlinie 2066, Bl.1 [59] und 3499, Bl.3 [60] isokinetisch durch ein wassergekühltes Absaugrohr mit Glasinnenrohr abgesaugt und anschließend über einen mit Wasser betriebenen Kühler geleitet. Dieser Kondensationsstufe ist eine Gaswaschflasche mit organischem Lösemittel (z.B. Ethylen-Glykol) und ein Adsorbens-Filter-Modul nachgeschaltet. Letzteres besteht aus zwei Filterkammern mit PU-Schaum, die durch ein Planfilter getrennt sind. Alle mit dem Rauchgas in Berührung kommenden Teile sind entweder aus Glas oder Titan gefertigt. Die Probenahmeapparatur ist für einen Durchsatz im Bereich von 0,5-2,5 m³/h validiert.

Vor der Probenahme werden Gaswaschflasche und Planfilter mit ¹³C₁₂-markierten PCDD/F-Standards dotiert. Bei der Analyse dient die Wiederfindung des eingesetzten Standards zur Bewertung der Qualität der Probenahme.

Die Probenahmedauer umfaßt etwa acht Stunden. Sämtliche abgasführende Teile werden nach Beendigung der Probenahme nacheinander mit Aceton und dann mit

Toluol gespült. Spüllösung, Filtergehäuse und der Inhalt der Sammelgefäße gelangen zur Probenaufarbeitung und –analyse ins Labor.

Die analytische Bestimmung auf PCDD/F erfolgte durch eine zugelassene Meßstelle nach §§ 26,28 BImSchG. Bei der Aufarbeitung der zu untersuchenden Proben wurde zur Bestimmung der Trockensubstanz ein geringer Anteil des Materials bei 105 °C getrocknet und anschließend verworfen. Die Proben wurden 16 Stunden mit Toluol im Soxhlet extrahiert und mit den entsprechenden ¹³C₁₂-markierten PCDD/F (alle 2,3,7,8-Kongeneren der zu analysierenden Homologengruppen) versetzt. Nach säulenchromatografischen Reinigung wurde vor der HRGC/MS-Analyse mit ¹³C₆-1,2,3,4-TeCDD versetzt, um die Wiederfindungsraten der vorher eingesetzten ¹³C₁₂-markierten PCDD/F-Standards bestimmen zu können. Aus der Literatur ist bekannt, daß sich 1,2,3,7,8- und 1,2,3,4,8-PeCDF sowie die 1,2,3,4,7,8- und 1,2,3,4,7,9-HxCDF an der eingesetzten Kapillare (SP 2331) des Gaschromatographen (HP 5890 II) als GC-Phase nicht trennen lassen. Deshalb sind die entsprechenden Summenwerte angegeben, die als Maximalwerte der Kongeneren mit 2,3,7,8-Cl-Substitutionsmuster anzusehen sind.

Eine PCDD/F-Probenbestimmung schließt die Ermittlung der 10 Homologengruppen sowie die 17 nach 27.BImSchV zu bestimmenden Kongeneren ein. Zur vergleichenden Quantifizierung des toxischen Potentials der nur in Mischungen vorkommenden PCDD/F wurde in der vorliegenden Arbeit ausschließlich das internationale Äquivalenzsystem nach NATO-CCMS verwendet.

Zur Bestimmung der Abgasrandbedingungen kamen folgende Meßgeräte zum Einsatz:

- Statischer Druck, Strömungsgeschwindigkeit: Staurohr (1220 mm Länge) & El. Mikromanometer (MEDM 500)
Hersteller: Airflow
- Luftdruck (Umgebung): Digitalbarometer (DB-1)
Hersteller: Airflow
- Temperatur (Umgebung): Digitalthermometer (DT-1)
Hersteller: Airflow

Die Temperaturmessung der Rauchgase erfolgte kontinuierlich über die fest installierten Vorrichtungen der Ofenlinien:

Ofenlinie 1 und 2

k.A. zu den eingesetzten Temperaturmeßgeräten

Ofenlinie 3

a) Position: Haupt- und Nachverbrennung, Mineralisierung

Thermoelement: PtRh-Pt, Typ S: 0-1600°C

b) Position: Vor Luvo

Thermoelement: NiCr-Ni, Typ K: 0-1200°C

c) Position: Nach Eco, vor Sorptionsfilter, vor Gewebefilter, vor Schornstein

Thermoelement: FeCu-Ni, Typ L: 0-550°C

Ergänzend zu den genannten Meßverfahren/-geräten wurden zur Ermittlung der Abgasemissionen die Meßwerte der folgenden bereits bauseits vorhandenen Vorrichtungen berücksichtigt:

Ofenlinie 1 und 2

Meßobjekt: Partikelförmige Emissionen

Gerät: RM 41

Hersteller: Sick

Ofenlinie 3

a) Meßobjekt: Sauerstoff

Gerät: Lambda-Sonde (Länge: 800 mm) LS 1 & O₂-Analysator

Hersteller: Lamtec

b) Meßobjekt: Kohlenmonoxid

Gerät: GM 910

Hersteller: Sick

Signalübertragung auf Meßwerterechner Talas (Hersteller: H&B)

c) Meßobjekt: Partikelförmige Emissionen

Gerät: RM 210

Hersteller: Sick

Signalübertragung auf Meßwerterechner Talas (Hersteller: H&B)

Die Lage der Meß- und Probenahmestellen sind zusammenfassend in *Tabelle 5.1a/5.1b* und *Bild 5.5* dargestellt.

Ofenlinie3		
Bez.	Meßobjekt/Typ	Kennzeichnung der Probenahmestelle
T3,1	Temperatur(PtRh-Pt)	Muffel
T3,2	Temperatur(PtRh-Pt)	Mineralisierung
T3,3	Temperatur(PtRh-Pt)	Nachbrennraum
T3,4	Temperatur(NiCr-Ni)	Vor Luftvorwärmer; Rechteckiger Kanalquerschnitt (900mmx1200mm)
T3,5	Temperatur(FeCu-Ni)	Nach Wärmetauscher; Quadratischer Kanalquerschnitt (350mmx350mm)
T3,6	Temperatur(FeCu-Ni)	Vor Sorptionsfilter1; Quadrat. Kanalquerschnitt (350mmx350mm)
T3,7	Temperatur(FeCu-Ni)	Vor Gewebefilter; Quadrat. Kanalquerschnitt (350mmx350mm)
T3,8	Temperatur(FeCu-Ni)	Vor Schornstein; Quadrat. Kanalquerschnitt (350mmx350mm)
E3,1	Sauerstoff (Lambda-Sonde)	Vor Luftvorwärmer; Rechteckiger Kanalquerschnitt (900mmx1200mm)
E3,2	O ₂ , CO, CO ₂ , SO ₂ , HCl, HF, NO, NO ₂ , N ₂ O, H ₂ O, C _n H _m (Advance Cemas)	Vor Sorptionsfilter2; Quadrat. Kanalquerschnitt (350mmx350mm); Lage der Absaugstelle: 1,2 m (Einlauf); 1 m (Auslauf)
E3,3	CO, CO ₂ , SO ₂ , HCl, HF, NO, NO ₂ , N ₂ O, H ₂ O, C _n H _m (Advance Cemas)	Nach Sorptionsfilter2; Quadrat. Kanalquerschnitt (350mmx350mm); Lage der Absaugstelle: 1,6 m (Einlauf); 1 m (Auslauf)
E3,4	Partikelf. Emissionen (RM 210)	Nach Gewebefilter; Quadrat. Kanalquerschnitt (350mmx350mm); Lage der Meßstelle: 0,5 m (Einlauf); 0,3 m (Auslauf)

E3,5	CO (GM 910)	Vor Gewebefilter; Quadrat. Kanalquerschnitt (350mmx350mm); Lage der Meßstelle: Meßstelle befindet sich in einem Krümmerstück
M3,1	Meßöffnung (Muffe 3“ innen)	Vor Sorptionsfilter2; Quadrat. Kanalquerschnitt (350mmx350mm); Lage der Meßöffnung: 1 m (Einlauf); 1,2 m (Auslauf)
M3,2	Flansch DN 50	Nach Sorptionsfilter2; Quadrat. Kanalquerschnitt (350mmx350mm); Lage des Flanschs: 1,3 m (Einlauf); 1,7 m (Auslauf)
M3,3	Meßöffnung (Muffe 3“ innen)	Vor Schornstein; Quadrat. Kanalquerschnitt (350mmx350mm); Lage der Meßöffnung: 1 m (Einlauf); 0,7 m (Auslauf)

Tabelle 5.1a Meß- und Probenahmestellen an der Ofenlinie 3

Ofenlinie 2 bzw. 1		
Bez.	Meßobjekt/Typ	Kennzeichnung der Probenahmestelle
T2,1	Temperatur	Muffel
T2,2	Temperatur	Mineralisierung
T2,3	Temperatur	Nachbrennraum
T2,4	Temperatur	Nach Wärmetauscher, vor Polyzyklon
T2,5	Temperatur	Nach Gewebefilter, vor Schornstein
E2,1	Partikelförmige Emissionen (RM 41)	Nach Gewebefilter; vor Schornstein; Runder Kanalquerschnitt (Durchmesser: 600mm); Lage der Meßstelle: 2 m (Einlauf); 0,5 m (Auslauf); Bem.: Meßstelle befindet sich in einem senkrechten Kanalstück
M2,1	Meßöffnung (Muffe 2“ innen); Bem.: nur in Ofenlinie 2 integriert	Nach Wärmetauscher, vor Polyzyklon; Runder Kanalquerschnitt (Durchmesser: 400mm); Lage der Meßöffnung: 1,5 m (Einlauf); 0,7 m (Auslauf); Bem.: Meßstelle befindet sich in einem senkrechten Kanalstück; Meßquerschnitt ist über zwei rechtwinklig versetzte Meßöffnungen zugänglich
M2,2	Meßöffnung (Muffe 4“ innen)	Nach Gewebefilter, vor Schornstein; Runder Kanalquerschnitt (Durchmesser: 600mm); Lage der Meßöffnung: 1,5 m (Einlauf); 2,5 m (Auslauf); Bem.: Meßstelle befindet sich in einem senkrechten Kanalstück

Tabelle 5.1b Meß- und Probenahmestellen an den Ofenlinien 2 bzw. 1

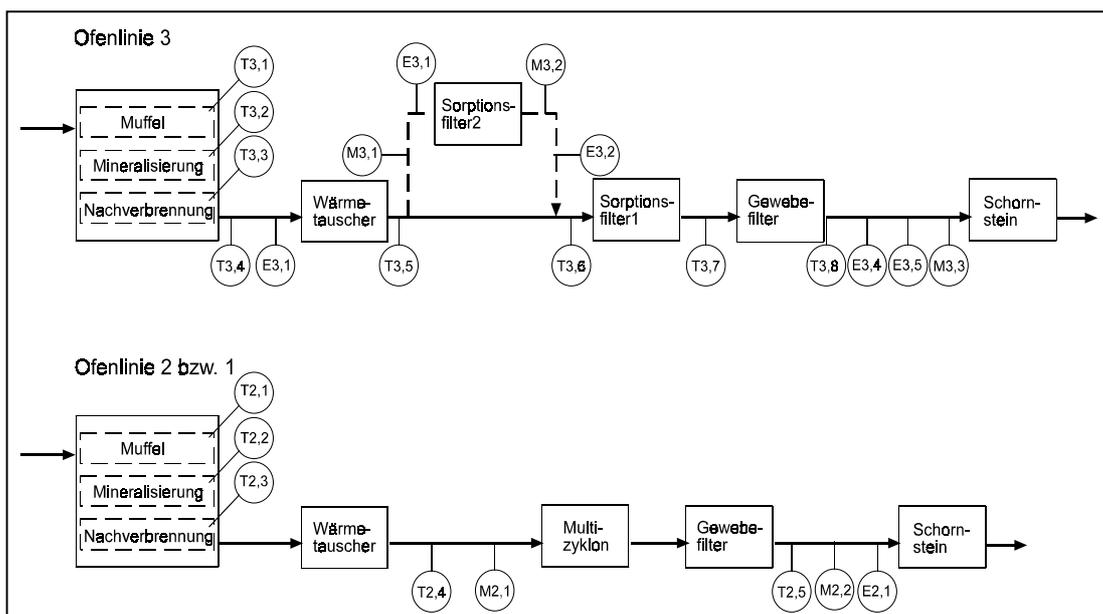


Bild 5.5 Lage der Meß- und Probenahmestellen

5.2 Betriebsbedingungen und Emissionsverhalten

5.2.1 Charakterisierung der Randbedingungen

Die Ermittlung vorteilhafter Anlagenkonzepte setzt eine Analyse der prozeßspezifischen Randbedingungen voraus. Zur Charakterisierung des Prozeßverhaltens ist der Temperaturverlauf von besonderer Bedeutung. Bei den betrachteten Einäscherungsanlagen werden lediglich die Sollwerte der vorgeschriebenen Mindesttemperaturen mittels Stützbrenner geregelt. Weitere Temperaturregelungskonzepte kommen nicht zur Anwendung. Eine indirekte Beeinflussung des Temperaturverlaufs findet durch die Festlegung des Programmablaufs der zeitgesteuerten Brennluftmenge statt. Aus Sicherheitsgründen wird bei Überschreitung der zulässigen Ofenbetriebstemperatur (1500 °C in der Nachbrennkammer) die Brennluftzufuhr eingestellt. Nachgeschaltete Aggregate werden bei Übertemperaturen umfahren.

Die zeitliche Entwicklung der Betriebstemperaturen geht aus *Bild 5.6* hervor.

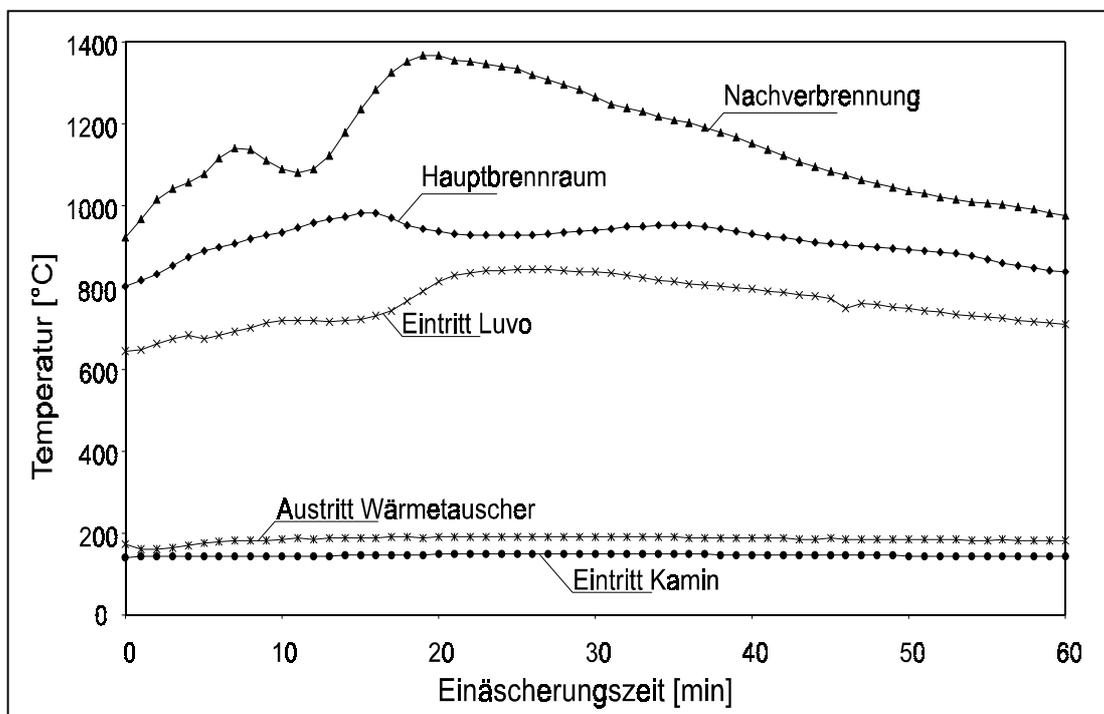


Bild 5.6 Verlauf der Temperatur während eines Einäscherungsprozesses (Ofenlinie 3)

Charakteristisch sind sehr starke Temperaturschwankungen. Dies trifft sowohl bei gesonderter Betrachtung eines einzelnen Einäscherungsprozesses (vgl. *Bild 5.6*) als auch bei vergleichender Betrachtung mehrerer Einäscherungszyklen (vgl. *Bild 5.7*) zu. Erwartungsgemäß ist die Bandbreite der Temperaturänderungen im Nachbrennraum am größten. Mit fortschreitender Verfahrenskette erfolgt eine zunehmende Temperaturvergleichmäßigung. Jedoch unterliegt beispielsweise der Betriebspunkt des Sorptionsfilters immer noch einer Schwankungsbreite von $190\text{ °C} \pm 60\text{ °C}$ (vgl. *Bild 5.7*).

Im Hinblick auf die Effizienz der Rauchgasreinigungstechniken ist häufig die Rauchgasfeuchte eine relevante Einflußgröße. Die Feuchte weist in Analogie zum Temperaturverlauf ausgeprägte Spitzen auf (vgl. *Bild 5.8*). Während des Betriebs variieren die Werte in einem Bereich von etwa 4-16 Vol%.

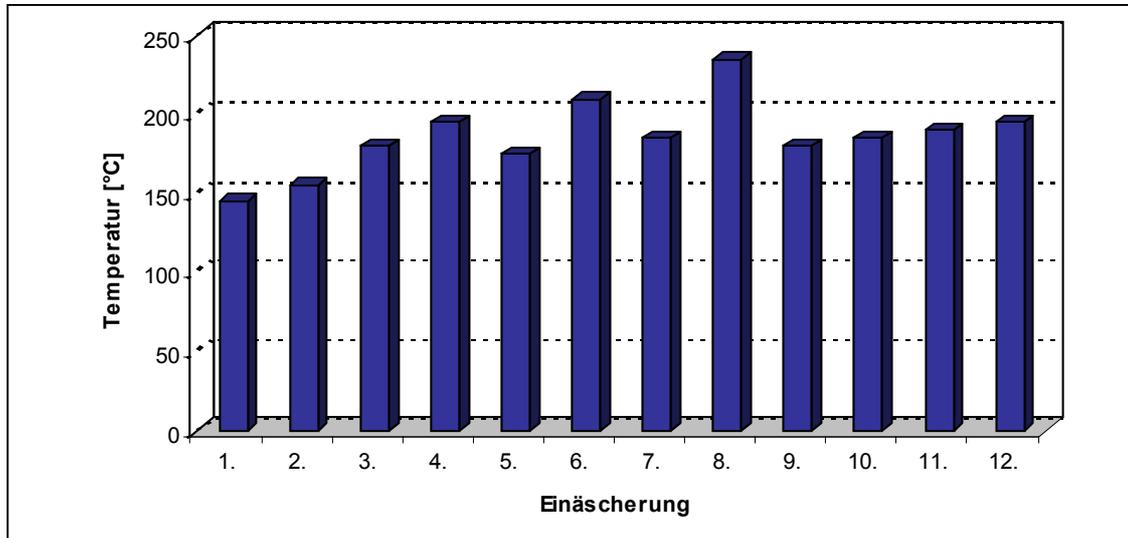


Bild 5.7 Mittlere Betriebstemperatur am Eintritt des Sorptionsfilters als Funktion der Einäscherungszyklen

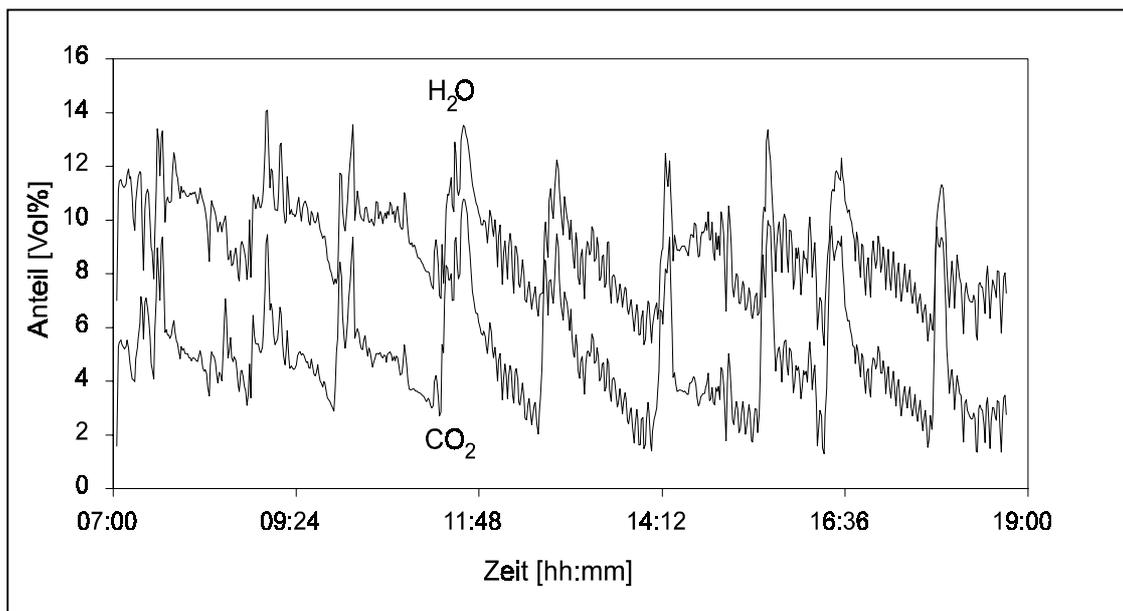


Bild 5.8 Typischer Feuchte- und CO₂-Verlauf (gemessen an E3,2; vgl. Tabelle 5.2a)

In *Bild 5.9* ist der typische Verlauf der Strömungsgeschwindigkeit des Rauchgases wiedergegeben. Der ausgeprägte Peak zu Einäscherungsbeginn findet seine Begründung in der Kopplung der Saugzugleistung mit dem Unterdruck in der Muffelkammer (vgl. *Kap. 5.1*). Während des Beschickungsvorgangs wird die Unterdruckklappe geöffnet und der Abgasventilator auf volle Leistung gefahren. Die Geschwindigkeit des durchgesetzten Rauchgasstroms liegt im Minimum bei etwa 2,5 m/s und in der Spitze bei ca. 18 m/s.

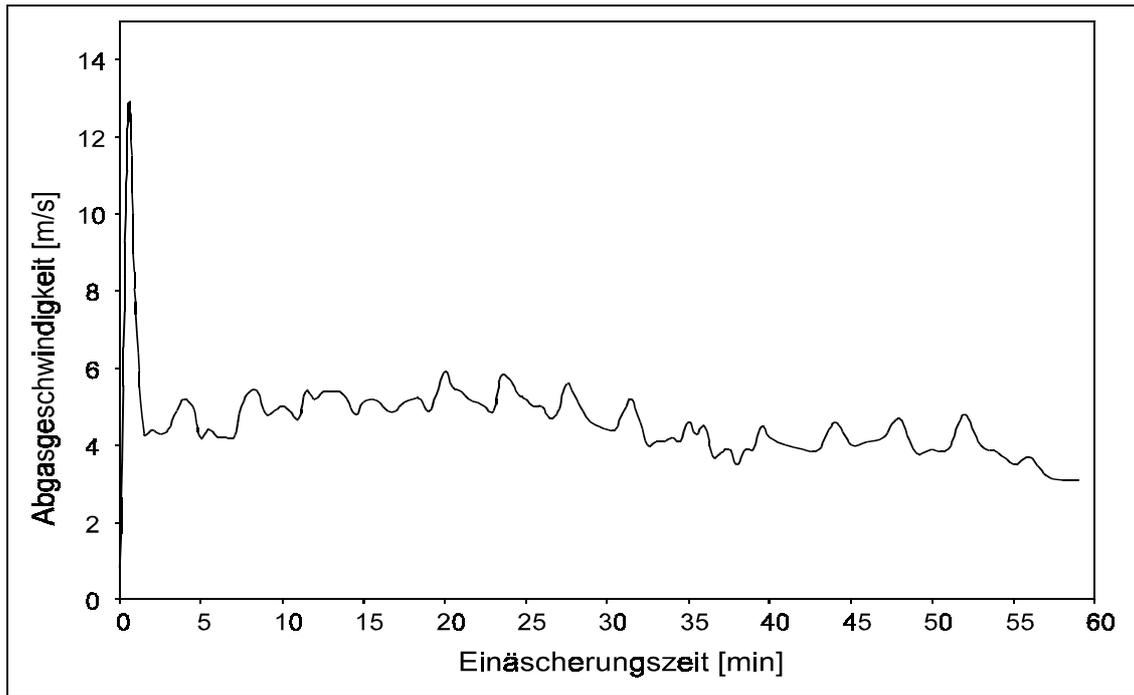


Bild 5.9 Abgasgeschwindigkeit als Funktion der Einäscherungszeit

5.2.2 Rohgasmessungen

Die Bezeichnung „Rohgas“ bezieht sich auf die Abgaszusammensetzung am Wärmetauscheraustritt. Zur Charakterisierung des Emissionsverhaltens sind in *Tabelle 5.3* überblickartig die rohgasseitig gemessenen Mittelwerte der wichtigsten Rauchgas-komponenten dargestellt. Hierbei handelt es sich jeweils um die aus 500 Einäscherungen (an der Ofenlinie 3) errechneten Stundenmittelwerte.

Komponente	Gehalt	Komponente	Gehalt
H ₂ O	9,8 Vol%	C _{ges}	2,4 mg/m ³
O ₂	14,2 Vol%	CO	56 mg/m ³
CO ₂	5,7 Vol%	HCl	48 mg/m ³
NO _x	153 mg/m ³	SO ₂	45 mg/m ³
N ₂ O	1,9 mg/m ³	HF	0,13 mg/m ³

Tabelle 5.3 Abgaszusammensetzung am Wärmetauscheraustritt (Ofenlinie 3)

Bei einer Bewertung der Relevanz der Emissionen können für Schadstoffe, die nicht unter die 27.BImSchV fallen, die Anforderungen nach 17.BImSchV als Zielwerte herangezogen werden.

5.2.2.1 CO/C_{ges}-Emissionen

Der CO- und C_{ges}-Gehalt im Abgas sind Indikatoren für die Wirksamkeit der Verbrennung, wobei erfahrungsgemäß CO eine wesentlich empfindlichere Leitkomponente darstellt. Die folgenden Betrachtungen beschränken sich daher auf das Verhalten von CO. Gute Ausbrandverhältnisse lassen sich durch Optimierung von Brennluftzufuhr, Verbrennungstemperatur, Turbulenz und Verweilzeit erzielen. Diese Parameter werden maßgeblich durch die spezifische Konstruktion des Einäscherungs-ofens und dessen Betriebsweise (z.B. Brennluftmenge, Verteilung der Brennluft) geprägt, weshalb die vorliegenden Meßergebnisse sicherlich nicht für verallgemeinernde Schlußfolgerungen herangezogen werden können.

Im betrachteten Fall liegt der aus 500 Einzelmessungen (Ofenlinie 3) ermittelte CO-Durchschnittswert oberhalb von 50 mg/m³. Auf Grundlage dieser Ergebnisse kommt es im Mittel bei jeder fünften Einäscherung zu einer Überschreitung des Kohlenmonoxidgrenzwertes nach 27. BImSchV (vgl. *Bild 5.10*).

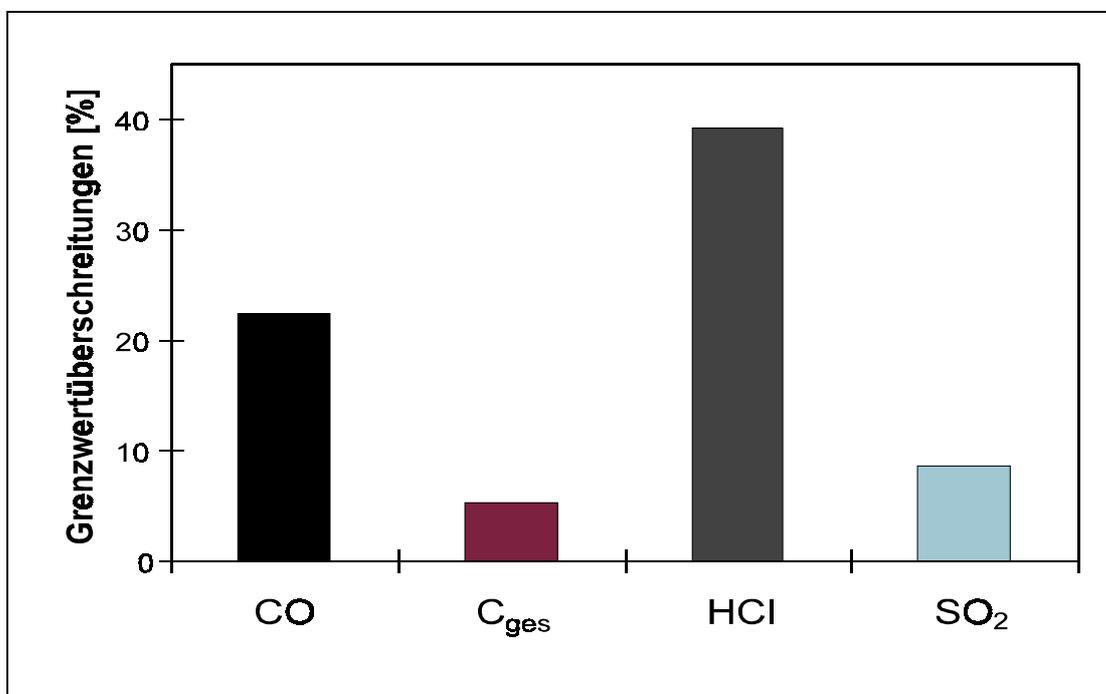


Bild 5.10 Häufigkeit der Grenzwertüberschreitungen
(bei 500 untersuchten Einäscherungen an Ofenlinie 3)

Gegenüber den Stundenmittelwerten ist der zeitliche Verlauf des Schadstoffausstoßes wesentlich aufschlußreicher. *Bild 5.11* zeigt den typischen CO/O₂-Verlauf während eines einstündigen Einäscherungsvorganges. Die dargestellten Kurvenpunkte repräsentieren jeweils den Mittelwert aus 20 Einäscherungszyklen, wobei die jeweiligen CO-Stundenmittelwerte unterhalb 50 mg/m³ liegen. Aus darstellungstechnischen Gründen werden die Meßwerte auf festgelegte Bezugskonzentrationen normiert. Auf der Ordinatennachse ist der prozentuale Anteil bezüglich einer gewählten Maximalkonzentration aufgetragen.

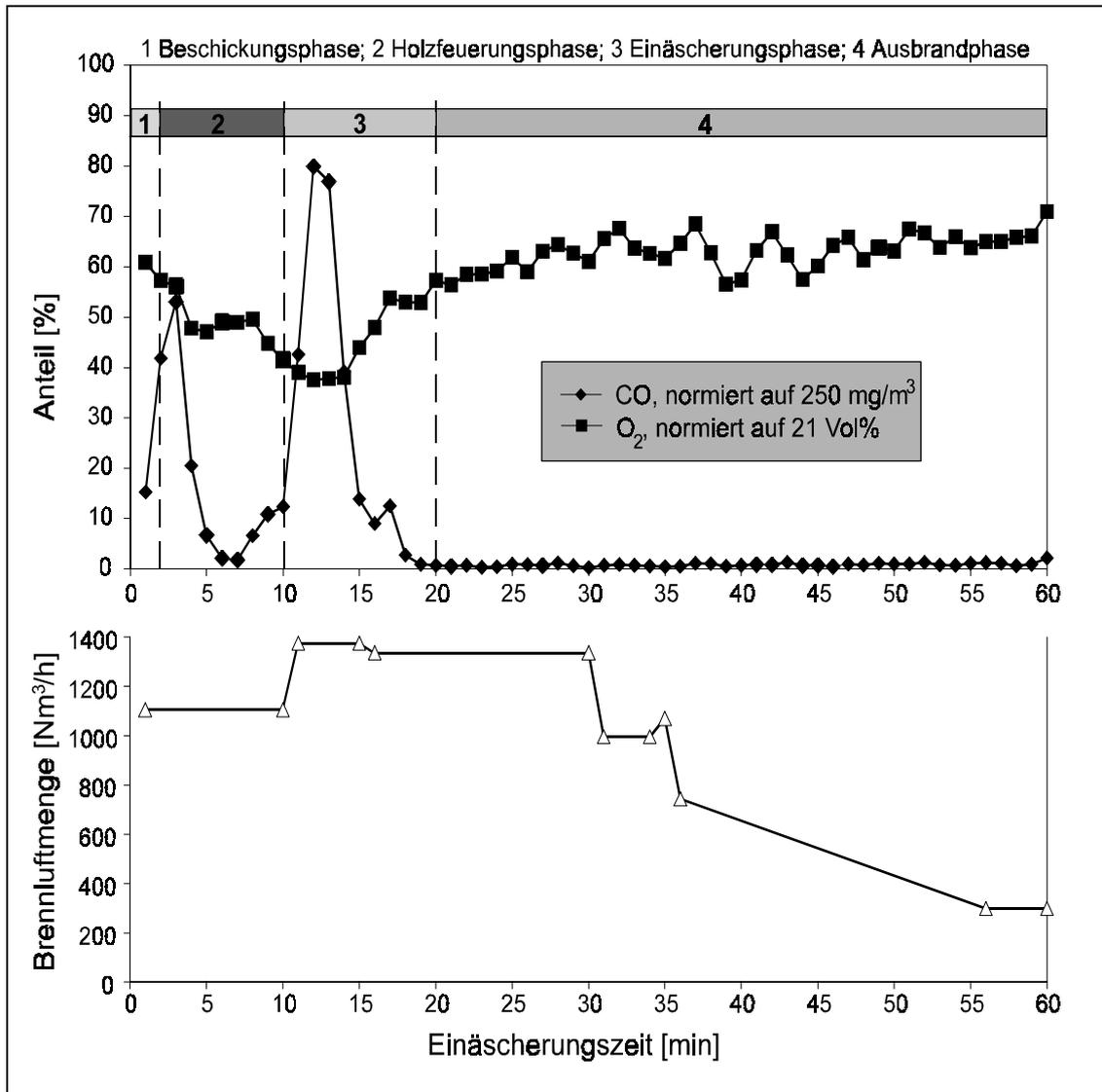


Bild 5.11 Kennzeichnung der Prozeßphasen einer Einäscherung an Hand des CO-Verlaufs [Erg. von 20 Einzelmessungen] (Bild oben); Variation der Brennluftmenge nach eingebenem Programm (Bild unten)

Der Kurvenverlauf zeichnet sich durch zwei charakteristische CO-Spitzen auf, die bestimmten Prozeßphasen zugeordnet werden können. Hierbei läßt sich eine Einteilung in Beschickungs-, Holzfeuerungs-, Einäscherungs- und Ausbrandphase vornehmen. Der erste CO-Peak tritt unmittelbar nach der Beschickung und Beginn der Sargfeuerung auf. Nach Durchlaufen dieser Holzfeuerungsphase beginnt der eigentliche Einäscherungsprozeß des Leichnams, der ebenfalls durch einen kurzzeitigen CO-Anstieg gekennzeichnet ist. In einer ausgedehnten Ausbrandphase stabilisiert sich der CO-Gehalt auf einem niedrigen Niveau. Der oszillierende Verlauf von CO bzw. O₂ ist auf das Betätigen des Nachbrenners zurückzuführen. In dieser Phase fällt die Temperatur im Nachbrennraum häufiger unter die vorgeschriebene Mindesttemperatur von 850°C ab.

Ausgeprägte CO-Spitzen in der Beschickungsphase sind vornehmlich beim Anfahren der Einäscherungsanlage nach einem Anlagenstillstand zu beobachten. Für die Grenzwertüberschreitungen sind i.d.R. die CO-Stoßbelastungen während der Einäscherungsphase verantwortlich.

In den Untersuchungen wurden gemäß Meßanzeige CO-Spitzenwerte bis zu 25.000 mg/m³ gemessen. Hierbei ist zu beachten, daß die angezeigten Spitzenwerte weit außerhalb des kalibrierten Gerätemeßbereichs liegen und insofern lediglich als Indiz für hohe Konzentrationen dienen.

Die einzelnen Prozeßphasen unterscheiden sich deutlich hinsichtlich des Sauerstoffbedarfs. Im Hinblick auf die Steuerung der Brennluftmenge sind allgemein folgende Aspekte zu beachten:

- Ein hoher überstöchiometrischer Luftüberschuß gewährleistet in jeder Prozeßphase einen guten Ausbrand. Nachteilig ist hierbei die Erhöhung des Rauchgasvolumenstroms verbunden mit einer Vergrößerung der nachgeschalteten Rauchgasreinigungstechnik. Innerhalb der Einäscherungsphase ist bei dieser Betriebsweise mit sprungartig einsetzenden Temperaturerhöhungen zu rechnen, die mit einer erhöhten thermischen Belastung verbunden sind (erhöhter Verschleiß, Verringerung der Ofenstandzeiten, Notwendigkeit der Verwendung hochwertiger Materialien, etc.). Während der Ausbrandphase bewirkt ein hoher Luftüberschuß hingegen einen Temperaturabfall in der Nachbrennkammer. Dies führt letztendlich zu einem erhöhten Verbrauch an Stützbrennstoff.
- Eine Begrenzung der Brennluftmenge verhindert Temperaturexkursionen in der Einäscherungsphase und führt zu einer Reduzierung der Rauchgasmenge. Die Nachteile sind evident:
 - Gefahr eines unvollständigen Ausbrandes,
 - Verlängerung der Einäscherungszeiten.

Angesichts der nur kurzzeitig auftretenden CO-Spitzen erscheint eine Regulierung der Brennluftmenge über den CO-Gehalt in der Muffel wenig aussichtsreich [52], da die Totzeit (Meßzeit + Stellzeit für Sollwerteneinstellung) die Zeitspanne des CO-Peaks überschreitet. Bekannte Konzepte aus der Praxis beschränken sich auf eine Regelung der Verbrennungsluft in der Nachbrennkammer [54, 61, 62]. Die Brennluftmenge wird über den gemessenen Sauerstoffgehalt und die Mindesttemperatur geregelt.

Steuerungskonzepte für den Lufteintrag in die Muffel beruhen auf empirisch optimierten Programmsteuerungen mit zeitlich festgelegter Brennluftdosierung. Der untersuchte Einäscherungssofen arbeitet nach einer vollautomatischen Programmsteuerung für die Zuschaltung der Brennluft. Die Anordnung der Brennluftdüsen und die vorgewählte Programmeinstellung sind *Bild 5.12* und *Tabelle 5.4* zu entnehmen.

Der Hauptbrennraum ist mit drei zonal in Reihe angeordneten Lufteintrittsöffnungen versehen, die jeweils an eine separate Luftleitung mit zugehöriger Drosselklappe angeschlossen sind. Im Nachbrennraum läßt sich die Brennluft über zwei verschiedene Eintrittsöffnungen einschleusen. Das Brennluftgebläse saugt Umgebungsluft an und ist auf Dauerbetrieb geschaltet. Durch Änderung der Klappenstellungen kann die vorgewärmte Brennluft bereichsweise zugeführt werden. Die zugeführte Brennluftmenge als Funktion der Zeit ist in *Bild 5.11* (unteres Diagramm) dargestellt.

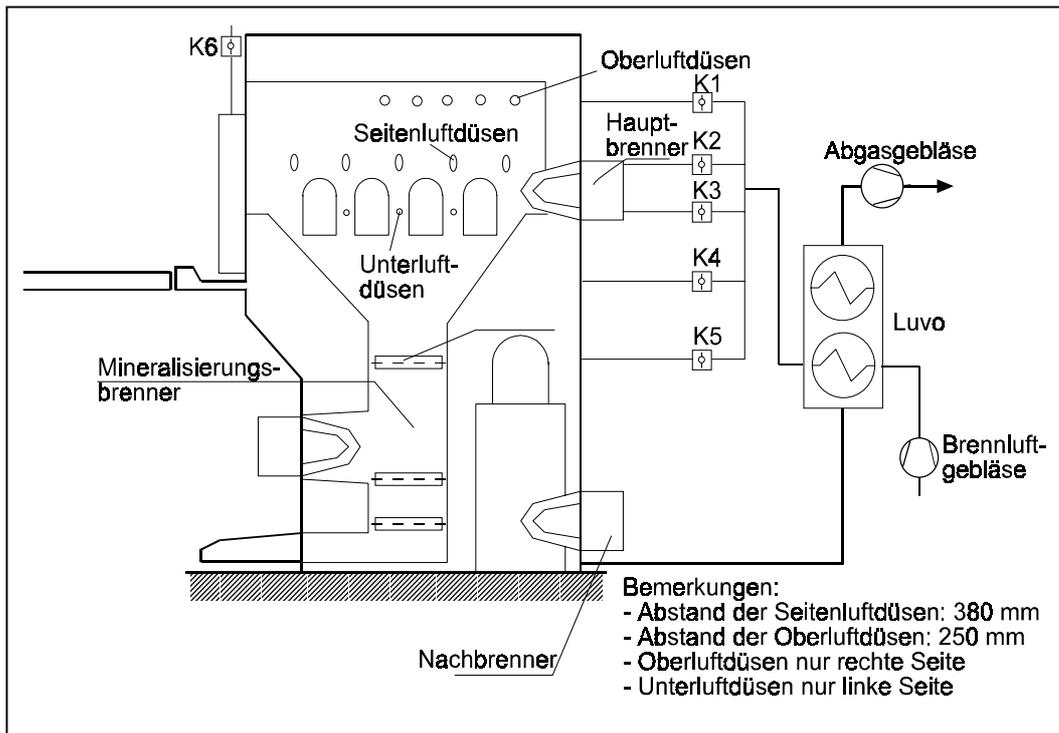


Bild 5.12 Schematische Darstellung des untersuchten Einäscherungs-ofens (Ofenlinie 3)

Zeit [min]	Klappe	Klappenstellung [°]	\dot{V} (AV, aus)* [Nm ³ /h]	\dot{V} (AV, max)** [Nm ³ /h]	Bemerkungen
0					Beschickung (alle Klappen geschlossen)
0-1	K6	0Δ90Δ0			Betätigung der Portalabsaugung
1-3	K1 K4 K5	0Δ75 0Δ80 0Δ75	1.043	1.105	Öffnung Oberluft Öffnung Nachverbrennungsluft 1 Öffnung Nachverbrennungsluft 2
10-11	K2	0Δ76	1.293	1.375	Öffnung Seitenluft
16	K1	75Δ0	1.243	1.336	Schließen Oberluft
30	K4	80Δ0	947	996	Schließen Nachverbrennungsluft 1
35	K3	0Δ90	1.018	1.070	Öffnung Unterluft
36					Drehung der mittleren Drehplatte
36	K5	75Δ0	710	743	Schließen Nachverbrennungsluft 2
55	K2	76Δ0	253	298	Schließen Seitenluft
> 60	K3	90Δ0	183	199	Prozeßende (manuell quittieren); Schließen Unterluft; obere und untere Drehplatte werden gedreht

Bem.: Klappenstellungen (0°, d.h. Klappe zu; 90°, d.h. Klappe vollständig geöffnet); \dot{V} = Brennluftvolumenstrom; *Abgasventilator AV ausgestellt, **AV mit maximaler Leistung; K1=Klappe Oberluft, K2=Klappe Seitenluft, K3=Klappe Unterluft, K4/K5=Klappen Nachverbrennungsluft, K6=Portalabsaugung

Tabelle 5.4 Luftklappensteuerung der Ofenlinie 3

Als Möglichkeiten für die erhöhte CO-Freisetzung während der Einäscherungsphase sind grundsätzlich die Ursachen Sauerstoffmangel, schlechte Durchmischung und unzureichende Verweilzeit in Betracht zu ziehen.

Aus einer Vielzahl durchgeführter Einzelmessungen ist in *Bild 5.13* stellvertretend der typische Kurvenverlauf einer Einäscherung mit CO-Grenzwertüberschreitung dargestellt.

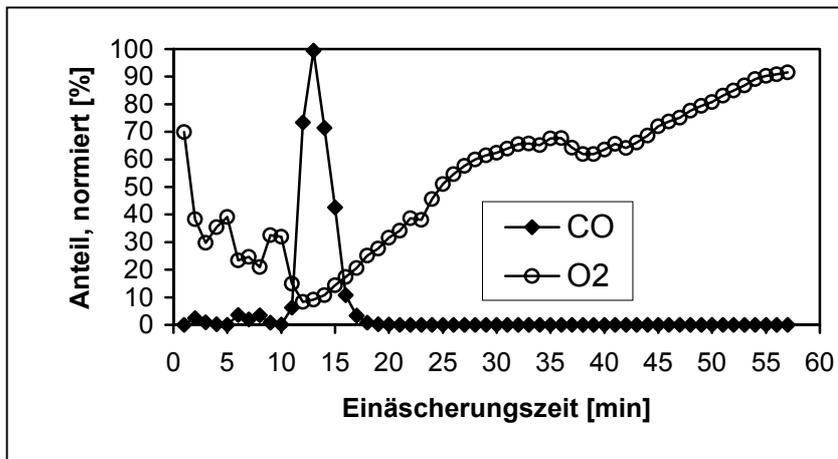


Bild 5.13 Beispiel für eine Einzelmessung mit CO-Grenzwertüberschreitung
(Stundenmittelwert: 621 mg/m^3 ; CO-Werte normiert auf 11.000 mg/m^3 ;
O₂-Werte normiert auf 21 Vol%)

Im betrachteten Fall ist der steile Anstieg der CO-Konzentration mit einem signifikanten Abfall des Sauerstoffgehalts auf Werte unterhalb von 2 Vol% verbunden. Die gemessenen CO-Grenzwertüberschreitungen sind somit vornehmlich das Ergebnis eines akuten Sauerstoffmangels innerhalb vergleichsweise kurzer Zeitspannen von ca. 3-5 Minuten. Die für die Grenzwertüberschreitung verantwortlichen CO-Spitzen liegen erfahrungsgemäß in einem Zeitintervall von 10-20 Minuten. Zur Steigerung des Sauerstoffangebots in dieser kritischen Phase wurde in einer Untersuchungsreihe jeweils 7 Minuten nach der Beschickung über einen Zeitraum von 15 Minuten die maximale Brennluftmenge (d.h. K1-K5=90°; ca. $1.550 \text{ Nm}^3/\text{h}$) zugeführt. Durch die Erhöhung des Sauerstoffangebots konnte die Häufigkeit der CO-Grenzwertüberschreitungen herabgesetzt werden. Eine sichere Unterdrückung von CO-Spitzen war hierdurch jedoch nicht gewährleistet. Zur Klärung der Fragestellung, inwieweit mit Hilfe der Brennerflamme des Nachbrenners ein Abbau der CO-Spitzen gegeben ist, wurde in einer weiteren Testreihe der Nachbrenner jeweils während den ersten 30 Minuten einer Einäscherung im Dauerbetrieb gefahren. Um die thermische Beanspruchung auf ein vertretbares Maß zu begrenzen, wurde der Nachbrenner beim Überschreiten einer Temperatur von $1.150 \text{ }^\circ\text{C}$ automatisch abgeschaltet. In den Versuchen konnte keine unterstützende Wirkung des Nachbrenners bzgl. der Minderung von CO-Spitzen nachgewiesen werden. (Bem.: Einäscherungen mit vorzeitiger Abschaltung des Nachbrenners wegen Übertemperatur wurden bei der Auswertung der Versuche nicht berücksichtigt).

Die Optimierung feuerungstechnischer Parameter war nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit, zumal die dargestellten Ergebnisse größtenteils ein Spezifikum des untersuchten Ofens sind. Verallgemeinernd läßt sich festhalten, daß im Hinblick auf eine möglichst exakte Steuerung der Ausbrandverhältnisse das Auftreten zeitlich eng begrenzter Schadstoffspitzen ein zentrales Problem für den Betrieb von Einäscherungsanlagen darstellt. Dies trifft sowohl auf eine programmgesteuerte als auch parametergesteuerte Regelung zu.

5.2.2.2 SO₂/HCl-Emissionen

Bild 5.14 zeigt die typische zeitliche Verteilung der Schadgase SO₂ und HCl während eines Einäscherungsvorganges. Der Kurvenverlauf von SO₂ ist in Analogie zur Komponente CO durch zwei Emissionsspitzen gekennzeichnet, die den Beginn der Holzfeuerungs- bzw. Einäscherungsphase markieren. Für HCl sind hingegen innerhalb der Einäscherungszyklen keine markanten Schwankungen zu verzeichnen. Lediglich in der Ausbrandphase ist ein leicht degressiver Verlauf zu erkennen.

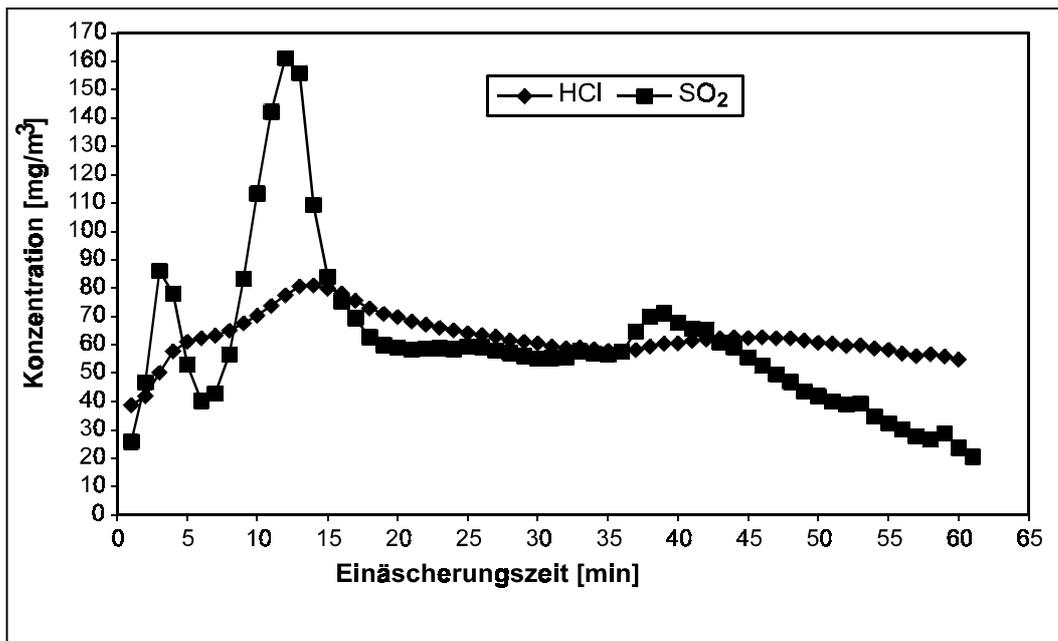


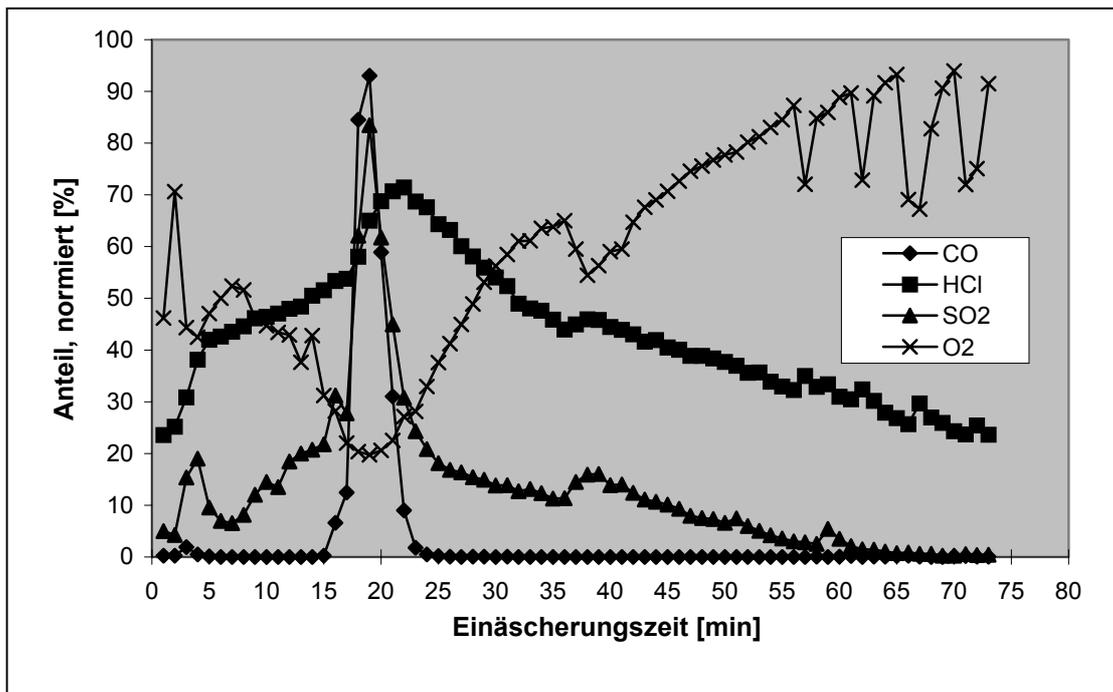
Bild 5.14 Typischer Konzentrationsverlauf von HCl und SO₂ während eines Einäscherungsvorganges
(Bem.: Kurvenpunkte repräsentieren Mittelwerte aus 20 Einzelmessungen)

Bei der Auswertung der Einäscherungen, die durch eine CO-Grenzwertüberschreitung gekennzeichnet sind, ist eine Korrelation zwischen den CO- und den SO₂/HCl-Stoßbelastungen festzustellen. Bild 5.15 verdeutlicht exemplarisch diesen Zusammenhang. Der CO-Spitzenwert in der Einäscherungsphase korrespondiert mit dem SO₂-Maximum; etwas zeitversetzt tritt die Maximalkonzentration an Chlorwasserstoff auf.

Wie Tabelle 5.5 veranschaulicht liegen im Falle einer CO-Grenzwertüberschreitung insbesondere die SO₂-Stundenmittelwerte i.d.R. deutlich über dem ermittelten Durchschnittswert (vgl. Tabelle 5.3).

Die Anordnung der Probenahmestellen gestattet eine Plausibilitätskontrolle der dargestellten Meßwerte und gleichzeitig eine Überprüfung der Funktionstüchtigkeit der Meßgeräte. Mittels der beiden FTIR-Spektrometer kann die Rauchgaszusammensetzung vor und nach dem Sorptionsfilter bestimmt werden (vgl. Bild 5.5). Im Sorptionsfilter findet eine Abscheidung der sauren Abgasbestandteile statt. Dagegen ist eine CO-Konzentrationsänderung zwischen diesen beiden Meßstellen nicht zu erwarten, so daß für diese Komponente die Voraussetzungen für eine vergleichende Doppelbestimmung gegeben sind.

Über den gesamten Wertebereich ergab sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung (Abweichung < 5%) der CO-Meßwerte. An Hand einer vergleichenden Betrachtung der SO₂/HCl-Konzentrationen am Ein- und Austritt des Sorptionsfilters läßt sich speziell bei hohen CO-Konzentrationen (oberhalb 10.000 mg/m³) aufzeigen, daß der gleichzeitig beobachtete Anstieg der SO₂/HCl-Meßwerte nicht durch eine entsprechende Querempfindlichkeit des Meßgeräts gegenüber CO verursacht wird. Folgerichtig werden reingasseitig auf Grund des Abscheideeffekts deutlich geringere SO₂/HCl-Meßwerte (bei unveränderter CO-Konzentration) ermittelt.



Bem.: Stundenmittelwerte: CO: 249 mg/m³; HCl: 64 mg/m³; SO₂: 66 mg/m³; O₂: 4,4 Vol%;
 Normierung: CO: 6000 mg/m³; HCl: 150 mg/m³; SO₂: 500 mg/m³; O₂: 21 Vol%

Bild 5.15 Zusammenhang zwischen CO/O₂ und den sauren Abgasbestandteilen SO₂/HCl

Bezeichnung	CO [mg/m ³]		SO ₂ [mg/m ³]		HCl [mg/m ³]		O ₂ [Vol%]	
	h-MW*	Max**	h-MW	Max	h-MW	Max	h-MW	Min'
1	101	4397	60	603	47	104	12,6	4,0
2	462	14.142	105	2.440	36	143	13,9	1,8
3	432	7.815	283	4.670	88	306	11,7	3,0
4	394	8.723	249	2.375	112	294	11,3	1,9
5	1096	18.729	145	2.170	70	203	11,5	3,0
6	342	5.208	46	226	45	81	11,9	4,2
7	445	5.827	221	1.522	102	226	14,6	3,3
8	249	5.582	66	417	64	107	12,7	4,4
9	618	12.964	153	1.613	80	199	12,7	2,9
10	2.176	23.228	305	2.096	133	229	7,9	1,4
11	256	9.171	156	1.595	95	211	11,5	2,3
12	133	5.449	82	605	78	140	13,1	3,5
13	238	5.363	70	962	45	94	12,5	3,3
14	807	9.653	112	1.218	55	135	12,2	3,8
15	1.545	10.936	282	2.107	78	208	10,3	2,7

Bem.: *=Stundenmittelwert; **=Gemessener Maximalwert; '=Gemessener Minimalwert

Tabelle 5.5 Überblick über die Einäscherungen mit CO-Grenzwertüberschreitung (Ofenlinie 3)

Bei einer abschließenden Bewertung der Relevanz der Emissionen ist unter Zugrundelegung von Zielwerten nach 17.BImSchV lediglich der HCl-Ausstoß von Bedeutung. Unter Berücksichtigung der vergleichsweise geringen Abgasvolumenströme ($< 5.000 \text{ m}^3/\text{h}$) erscheint in Anlehnung an die Bagatellregelung in Nr. 2.3 TA Luft [63] die Notwendigkeit zusätzlicher abgasseitiger Minderungsmaßnahmen jedoch nicht gerechtfertigt. Die Emissionsgrenzwerte nach 17.BImSchV für HF und NO_x werden beim Betrieb von Einäscherungsanlagen ohne besondere Vorkehrungen bzw. Maßnahmen sicher eingehalten.

5.2.2.3 Partikelförmige Emissionen

Für Feuerungsprozesse ist die Freisetzung partikelförmiger Emissionen omnipräsent. Zur Charakterisierung der Entstaubungsaufgabe wurden an der Ofenlinie 2, Meßstelle M 2,1 (vgl. *Tabelle 5.1b*), die Rohgasstaubgehalte bestimmt. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß bereits in den vorgeschalteten Baugruppen (Ofen mit Umlenkabscheider, Wärmetauscher) eine Schwer- bzw. Fliehkraftabscheidung der Stäube stattfindet.

In den Untersuchungen erfolgte die Probenahme in Anlehnung an VDI 2066 [64] mit dem Absaugrohr des Dioxinprobenahmesystems (vgl. *Kap. 5.1.2*). Zur Abscheidung des Staubes diente ein (in die Hauptgasströmung eingeführtes) Planfilterkopfgerät. Die Probenahme erfolgte stets unter gleichen Absaugbedingungen; der eingestellte Probevolumenstrom lag bei ca. $3 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Dies entspricht einer leicht überisokinetischen Absaugung. Zur Erfassung der zeitlichen Veränderung des Staubgehalts wurde die Probenahmezeit abweichend von VDI 3891 (Probenahmezeit von 60 min) variiert (Bem.: Variation der Probenahmedauer in Zeitintervallen von 5, 10, 15, 20, 30 und 40 Minuten, jeweils von Beginn der Einäscherung an).

In *Bild 5.16* ist die abgeschiedene Staubmasse als Funktion der abgesaugten Probevolumina aufgetragen. Anhand der dargestellten Meßwertepaare ist deutlich zu erkennen, daß vorwiegend in den ersten 20 Minuten (hier: Probevolumen von ca. 1 Nm^3) eine verstärkte Staubbefreiung stattfindet.

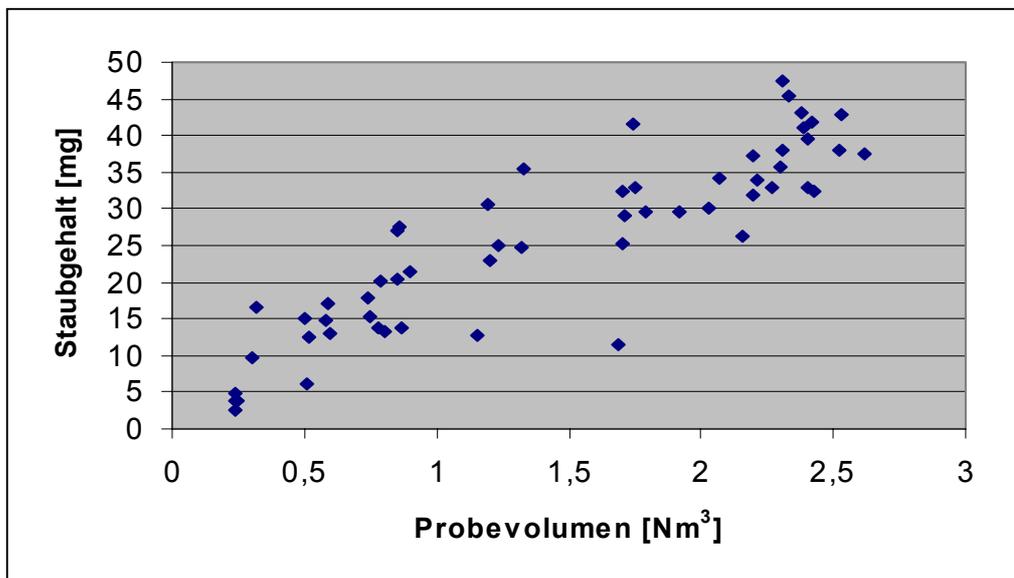


Bild 5.16 Staubgehalt als Funktion des Probevolumens bei gleichen Absaugbedingungen (Ofenlinie 2)

Durchschnittlich ergibt sich für eine Probenahmedauer von 60 Minuten eine Staubkonzentration von 15 bis 20 mg/m³. Im ersten Drittel des Einäscherungsprozesses überstiegen die Rohgasstaubkonzentrationen diesen Durchschnittswert um einen Faktor 2, so daß die Abscheidetechnik in diesem Zeitabschnitt einer viel höheren Belastung ausgesetzt ist.

Unter Berücksichtigung eines Abgasvolumenstroms von 1.700 bis 2.000 Nm³/h beträgt der Staubmassenstrom 30 bis 40 g/h. Die gemessenen Staubkonzentrationen unterschreiten deutlich die an anderen Einäscherungsanlagen [53] ermittelten Rohgasbelastungen. Dies deutet daraufhin, daß bereits im Ofen, Wärmetauscher und den zugehörigen Rohrleitungen eine nicht unerhebliche Staubabscheidung erfolgt. Alleine bei der wöchentlichen Reinigung des Umlenkabscheiders fällt eine Menge von ca. 10 kg an. Bei einer Anzahl von 70 Einäscherungen pro Woche entspricht dies einer zusätzlichen Staubmenge von etwa 140 g je Einäscherung.

Hinsichtlich der Wahl und Dimensionierung der Staubabscheidevorrichtungen ist die Korngrößenverteilung des Staubes in der Hauptgasströmung von besonderem Interesse. Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurden aus den Staubsammelbehältern des Multizyklons und des Gewebefilters Proben entnommen und im Labor mit einem optischen Partikelgrößen-Analysator der Fa. Sympatec Helos analysiert. Auf Grund von Agglomerationseffekten gibt die Korngrößenverteilung des abgeschiedenen Staubes die eigentliche Verteilung der dispersen Phase in der Hauptgasströmung nur unzureichend wieder (Verschiebung zu größeren Partikeln). Mit dem Ziel einer Fragmentierung von Agglomeraten wurden die Staubproben in eine mit Wasser gefüllte Suspensionszelle gegeben und vor der Messung zunächst mit Ultraschall dispergiert.

In *Bild 5.17* sind die jeweiligen Trennkurven des Multizyklons und des Gewebefilters dargestellt. Erwartungsgemäß gelingt im Multizyklon lediglich die Abscheidung von groben Flugaschepartikeln. Auffällig ist die vergleichsweise geringe Trennschärfe des Multizyklons. Dies läßt sich mit dem stark schwankenden Abgasvolumenstrom und damit einhergehenden Änderungen der Strömungsverhältnisse im Zyklon erklären.

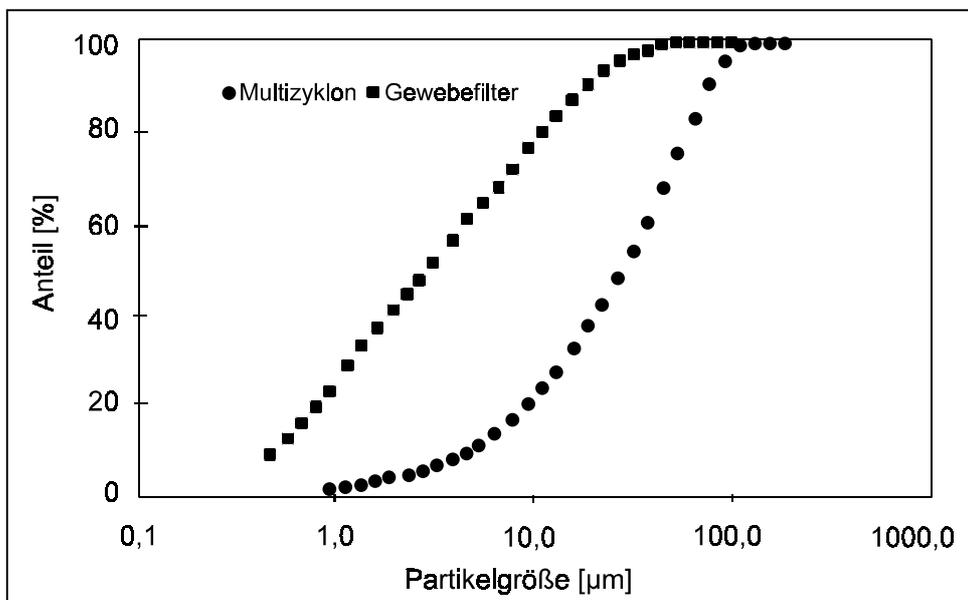


Bild 5.17 Korngrößenverteilung der abgeschiedenen Filterstäube (Ofenlinie 2)

Effiziente Staubabscheidevorrichtungen sind in bundesdeutschen Krematorien seit geraumer Zeit Stand der Technik. Das eigentliche Problem betrifft daher weniger die Einhaltung des zulässigen Reingasstaubgehaltes von 10 mg/m^3 nach 27.BImSchV, sondern vielmehr die Handhabung und Verbringung der abgeschiedenen Flugaschen. Von besonderer Relevanz ist dabei der Gehalt an Schwermetallen. Eine Metallanalyse der Aschen aus Multizyklon und Gewebefilter ist in *Tabelle 5.6* dargestellt. Ergänzend sind die Meßwerte einer zurückliegenden Untersuchung [65] des Landesamt für Umweltschutz (LAU) Sachsen-Anhalt mit aufgenommen.

Bezeichnung	Messung 1		Messung LAU SA 11/94 (Quelle: [65])		
	Multizyklon [ppm]	Gewebefilter [ppm]	Umlenkabscheider [ppm]	Multizyklon [ppm]	Gewebefilter [ppm]
Chrom	9,6	14	296	315	160
Mangan	52	19	1.517	3.505	633
Eisen	1.140	925			
Nickel	2,0	1,0	35	51	5
Kupfer	6,3	10	139	283	461
Zink	83	375	573	3.657	12.280
Cadmium	0,9	2,2	1	27	61
Blei	6,0	26	51	816	2.711

Tabelle 5.6 Metallgehalte der abgeschiedenen Flugaschen (Ofenlinie 2)

Die Abweichungen der beiden Untersuchungsreihen betragen z.T. ein bis zwei Zehnerpotenzen und sind ein Indiz für die große Schwankungsbreite derartiger Einzelmessungen. Die Ergebnisse lassen die Vermutung zu, daß sich Mangan und Chrom vorwiegend an größeren Partikeln, Zink, Cadmium und Blei an feineren Partikeln befindet. Speziell die hohen Gehalte der Aschen an Eisen, Chrom und Mangan lassen sich mit der Elementarzusammensetzung des menschlichen Körpers nach Angaben der VDI-Richtlinie 3891 nicht erklären. Eisen wird vermutlich mit dem Sarg eingebracht. Sieht man von einem Eintrag durch Einäscherungsbegleitstoffe ab, können die Gehalte an Chrom, Mangan und eventuell auch Eisen ein Hinweis auf vorliegende Korrosions- und/oder Temperaturschäden von Anlagenteilen sein.

Tabelle 5.7 zeigt eine vergleichende Gegenüberstellung von Filterstaub-Eluatwerten und den Zuordnungskriterien für Deponien nach Abfallablagereungsverordnung (AbfAbIV), Deponieklasse II. Überschreitungen der Zuordnungswerte zur Ablagerung auf Deponien gemäß AbfAbIV liegen im dargestellten Fall für Cadmium, Chrom VI und Quecksilber vor.

Wegen der Überschreitung von Zuordnungskriterien ist eine Ablagerung der Filterstäube auf oberirdischen Deponien nicht zulässig. Eine Beseitigungsmöglichkeit stellt die Verbringung in einer Untertagedeponie dar. In Sachsen-Anhalt [66] und weiteren Bundesländern wird dieser Entsorgungsweg durch entsprechende Ländererlasse vorgeschrieben.

Bezeichnung	AbfAbIV Deponieklasse II	Umlenk- abscheider*	Multizyklon*	Gewebefilter*
Zink	7 5.000 µg/l	< 7,0 µg/l	999 µg/l	4.020 µg/l
Blei	7 1.000 µg/l	< 70 µg/l	252 µg/l	< 70 µg/l
Cadmium	7 100 µg/l	< 5,0 µg/l	< 5,0 µg/l	810 µg/l
Nickel	7 1.000 µg/l	< 20 µg/l	< 20 µg/l	< 20 µg/l
Chrom VI	7 100 µg/l	324 µg/l	2.646 µg/l	6.278 µg/l
Kupfer	7 5.000 µg/l	< 10 µg/l	< 10 µg/l	< 10 µg/l
Quecksilber	7 20 µg/l	0,3 µg/l	128 µg/l	4.038 µg/l
Arsen	7 500 µg/l	< 1 µg/l	1 µg/l	220 µg/l

*Messung des Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt vom 12.02.96

Tabelle 5.7 Eluatwerte der abgeschiedenen Flugaschen (Ofenlinie 2)

5.2.2.4 PCDD/F-Emissionen

Im Hinblick auf die technische Erneuerung von Krematorien gemäß 27.BImSchV ist die Begrenzung der PCDD/F-Emissionen von zentraler Bedeutung. Für einen möglichst umfassenden Vergleich des PCDD/F-Emissionsverhalten verschiedener Einäscherungsanlagen werden bei der Auswertung neben den eigenen Messungen auch die Ergebnisse der Untersuchungen des Landesamt für Umweltschutz (LAU) Sachsen-Anhalt berücksichtigt (vgl. *Tabelle 5.8*).

Die betrachteten Einäscherungsanlagen zeichnen sich durch vergleichbare Anlagenkonzepte aus. Alle Anlagen verfügen über filternde Abscheider. Abgesehen von vorgeschalteten Staubabscheidevorrichtungen kommen keine weiteren Rauchgasreinigungstechniken zur Anwendung. Die in *Tabelle 5.8* dargestellten PCDD/F-Reingaskonzentrationen liegen bei diesen Anlagen ausnahmslos über $0,1 \text{ ngTE/m}^3$. Der experimentelle Befund untermauert die Feststellung, daß der PCDD/F-Emissionsgrenzwert allein mit nachgeschaltetem Gewebefilter nicht sicher unterschritten werden kann (vgl. *Kapitel 4.6*). Die ermittelten PCDD/F-Reingaskonzentrationen weisen große Streuungen auf. Dies trifft sowohl bei einem Vergleich der Meßreihen der verschiedenen Anlagen als auch innerhalb einer einzelnen Meßreihe (bestehend aus 3 Messungen, die in einem zeitlichen Abstand von einem Tag durchgeführt wurden) zu.

Der PCDD/F-Gehalt einer Probe ausgedrückt als TE-Wert errechnet sich, in dem die jeweilige Konzentration der 17 Kongenere mit dem zugehörigen Toxizitätsäquivalenzfaktor (TEF) nach NATO/CCMS multipliziert und die Produkte addiert werden. Gegenüber diesem Summenwert liefert die Verteilung der 2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongenere einen wesentlich größeren Informationsgehalt.

Für eine vergleichende Betrachtung unterschiedlicher Proben ist es zweckmäßig die relative Kongenerenverteilung, d.h. der Anteil der Einzelkongenere bezogen auf die Summe der 17 Kongenere, zu ermitteln.

Bezeichnung	Krematorium Halle Anlage 2	Krematorium B	Krematorium C	Krematorium D	Krematorium E
Mittlerer Volumenstrom [m ³ /h]	1.050	Rohgas: 840 Reingas: 1.378	1.903	2.130	2.016
Sauerstoffgehalt [Vol%]	15,9 15,3 15,6	18,4 18,8 19,4	18,6 17,9 17,4	18,0 17,5 17,8	11,5 11,7 12,0
Rauchgasreinigungstechniken	Umlenkabscheider, Zyklon, Gewebefilter	Zyklon, Gewebefilter	Gewebefilter	Zyklon, Gewebefilter	Zyklon, Gewebefilter
PCDD/F-Gehalt im Rohgas [ngTE/m ³] exkl. NWG	n.b.	1,473 1,723 2,258	n.b.	n.b.	n.b.
PCDD/F-Gehalt im Reingas [ngTE/m ³] exkl. NWG	0,448 0,583 1,136	0,175 0,501 1,017	0,137 1,886 1,308	1,730 1,886 1,308	2,33 0,69 0,91
PCDD/F-Gehalt in Reststoffen [ng TE/kg TS] exkl. NWG	Umlenkab.: 0,3 Zyklon: 1.016 Gewebefilter: 2.405	Zyklon: 21.255 Gewebefilter: 30.883	Gewebefilter: 7.873	Zyklon: 6.390 Gewebefilter: 5.920	Gemisch Zyklon/Gewebefilter: 51.300
Quelle	[65,67]	[67]	[67]	*	*

*Messungen des LAU

(unveröffentlicht)

Tabelle 5.8 PCDD/F-Messungen an Einäscherungsanlagen in Sachsen-Anhalt

In Bezug auf ihre toxikologische Relevanz wird neben dem 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (TeCDD) mit einem TEF von 1 den Kongeneren 1,2,3,7,8-PeCDD (TEF = 0,5) und 2,3,4,7,8-PeCDF (TEF = 0,5) besonderes Gewicht beigemessen. Den restlichen 14 Kongeneren werden hingegen deutlich geringere Toxizitätsäquivalenzfaktoren im Bereich von 0,1 bis 0,001 zugeordnet. In Anbetracht der unterschiedlichen Multiplikationsfaktoren bietet es sich an, neben der relativen Kongenerenverteilung den Anteil der Einzelkongenere bezogen auf den TE-Wert zu bestimmen. Weitere Aufschlüsse gestattet die Ermittlung der relativen Homologenverteilung, d.h. der Anteil einer Homologen Gruppe bezogen auf die Gesamtmenge aller Dioxine und Furane.

Bei der Auswertung von Messungen bilden die genannten Verteilungen einen Kriterienrahmen für die Prüfung, inwieweit Gemeinsamkeiten zwischen den Einzelergebnissen vorhanden sind. Für die betrachteten Einäscherungsanlagen stellt das Verhältnis der Summe aller Dioxine zur Summe aller Dioxine/Furane (PCDD/(PCDD+PCDF)) eine geeignete Kenngröße für eine Zuordnung charakteristischer Verteilungsmuster dar.

Bei einer vorgenommenen Klassifizierung nach dem Dioxin/Furan-Verhältnis kann zunächst zwischen zwei Grenzfällen unterschieden werden:

a) Emissionsproben mit sehr hohem Anteil an Furanen ($PCDD/(PCDD+PCDF) < 0,15$)

Dieses Charakteristikum ist für die Reingasproben der Krematorien D und E kennzeichnend. *Bild 5.18* dokumentiert für diese Proben die Homologen/Kongeneren-Verteilung sowie die Verteilung des relativen Anteils der Kongenere am Toxizitätsäquivalent.

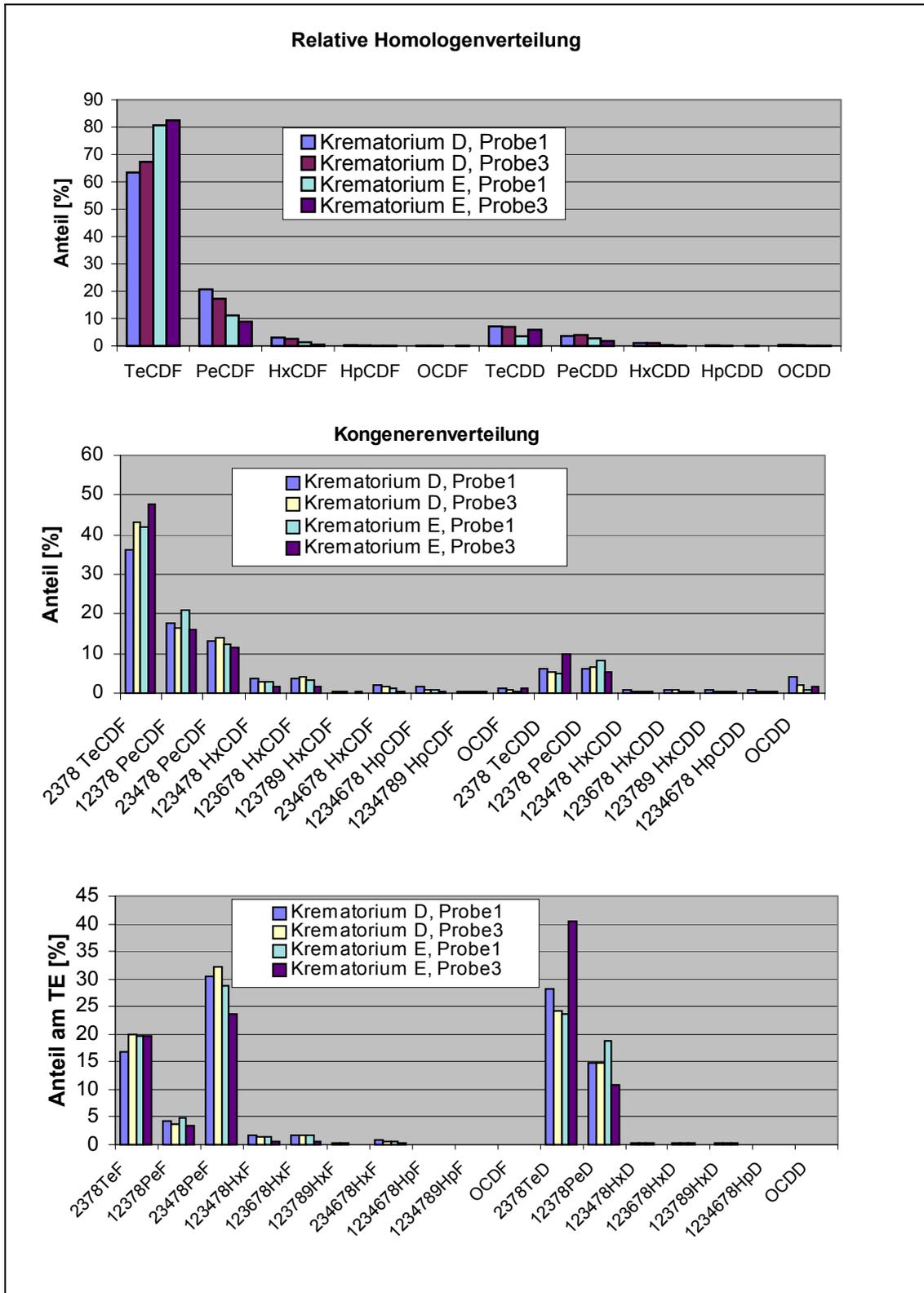
Hinsichtlich der Verteilung der Homologen ist eine deutliche Dominanz der Tetrafurane zu erkennen. In den skizzierten Fällen liegt deren Anteil oberhalb von 65%. Mit steigendem Furananteil der Proben ist eine weitere Verschiebung zugunsten der Tetrafurane festzustellen. Sowohl bei den Furanen als auch bei den Dioxinen fällt der relative Anteil der Homologen mit zunehmenden Chlorierungsgrad ab. Die gleiche Tendenz ist auch bei der Verteilung der Kongeneren zu beobachten. In Übereinstimmung zur Homologenverteilung weist das 2,3,7,8-TeCDF den größten Anteil auf. Trotz der hohen Furananteile in den Proben entfällt ein vergleichsweise hoher Anteil des TE-Summenwertes auf das 2,3,7,8-TeCDD. Vereinzelt zeichnet sich diese Verbindung für den größten Beitrag am Toxizitätsäquivalent verantwortlich. Durchschnittlich liefern die Anteile von 2,3,7,8-TeCDF etwa 20%, die Anteile von 2,3,4,7,8-PeCDF und 2,3,7,8-TeCDD jeweils ca. 30% des TE-Gesamtwertes.

b) Emissionsproben mit einem höheren Gehalt an Dioxinen ($PCDD/(PCDD+PCDF) > 0,5$)

Im Vergleich zu den Furanen besitzen die Dioxine eine sehr viel geringere thermische Stabilität [18, 68]. Bezogen auf das Dioxin/Furan-Verhältnis führt dieser Umstand dazu, daß im Abgas von Feuerungsanlagen i.d.R. mehrheitlich Furanverbindungen auftreten. Ein Übergewicht von PCDD ist daher eher in Ausnahmefällen anzutreffen. Aus Untersuchungen an Müllverbrennungsanlagen ist bekannt, daß hohe PCDD-Anteile vornehmlich für hohe Rauchgaskühlzeiten (> 5 s) in den Wärmetauschereinheiten kennzeichnend sind [69]. Unter Sauerstoffüberschußbedingungen erfolgt hierbei eine verstärkte PCDD/F-Freisetzung nach der De-novo-Synthese. Bei sonst gleichen Bedingungen begünstigen hohe Verweilzeiten unter Sauerstoffmangel die Zerstörung von PCDD/F [70].

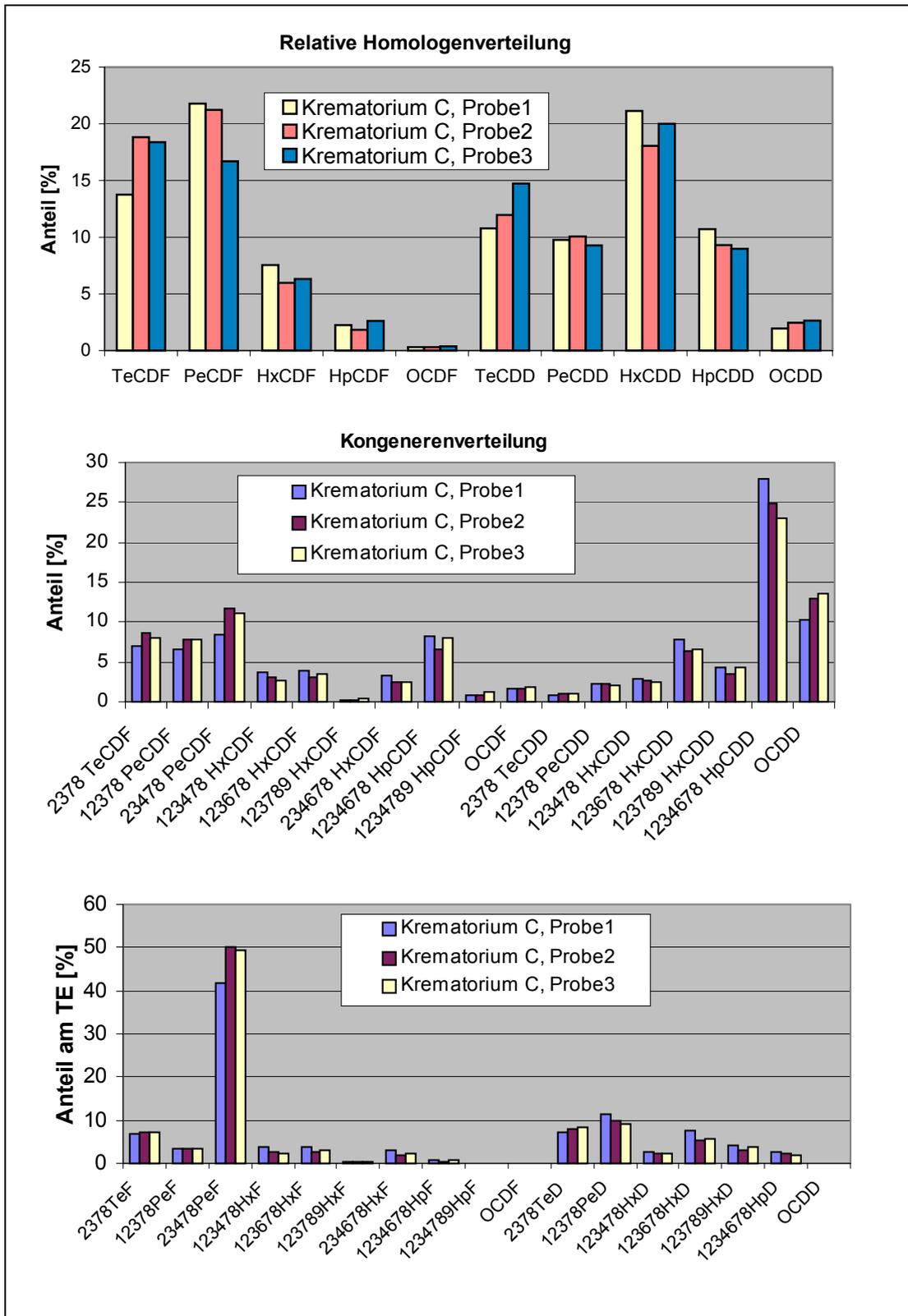
Den bisher vorliegenden Untersuchungen zufolge liegen im PCDD/F-haltigen Rauchgas des Krematoriums C die Dioxine im Überschuß vor. In *Bild 5.19* sind die entsprechenden Verteilungen von Emissionsproben des Krematorium C zusammengestellt.

Besonders auffällig ist der Tatbestand, daß ungeachtet des hohen Dioxinanteils allein der Gehalt an 2,3,4,7,8-Pentafuran nahezu die Hälfte des TE-Gesamtwertes ausmacht. Auf das 2,3,7,8-TeCDD und 1,2,3,7,8-PeCDD sowie alle übrigen Einzelkongenere entfallen weniger als 10% Toxizitätsäquivalenzanteile. Wie aus der Analyse der PCDD/F-Probenzusammensetzung hervorgeht, überwiegen bei den Kongeneren die höherchlorierten Dioxinverbindungen. Abgesehen von den niedrigen Anteilen der OCDD/F fallen die Unterschiede zwischen den Homologenanteilen gegenüber den in *Bild 5.18* dargestellten Verteilungsmustern deutlich geringer aus.



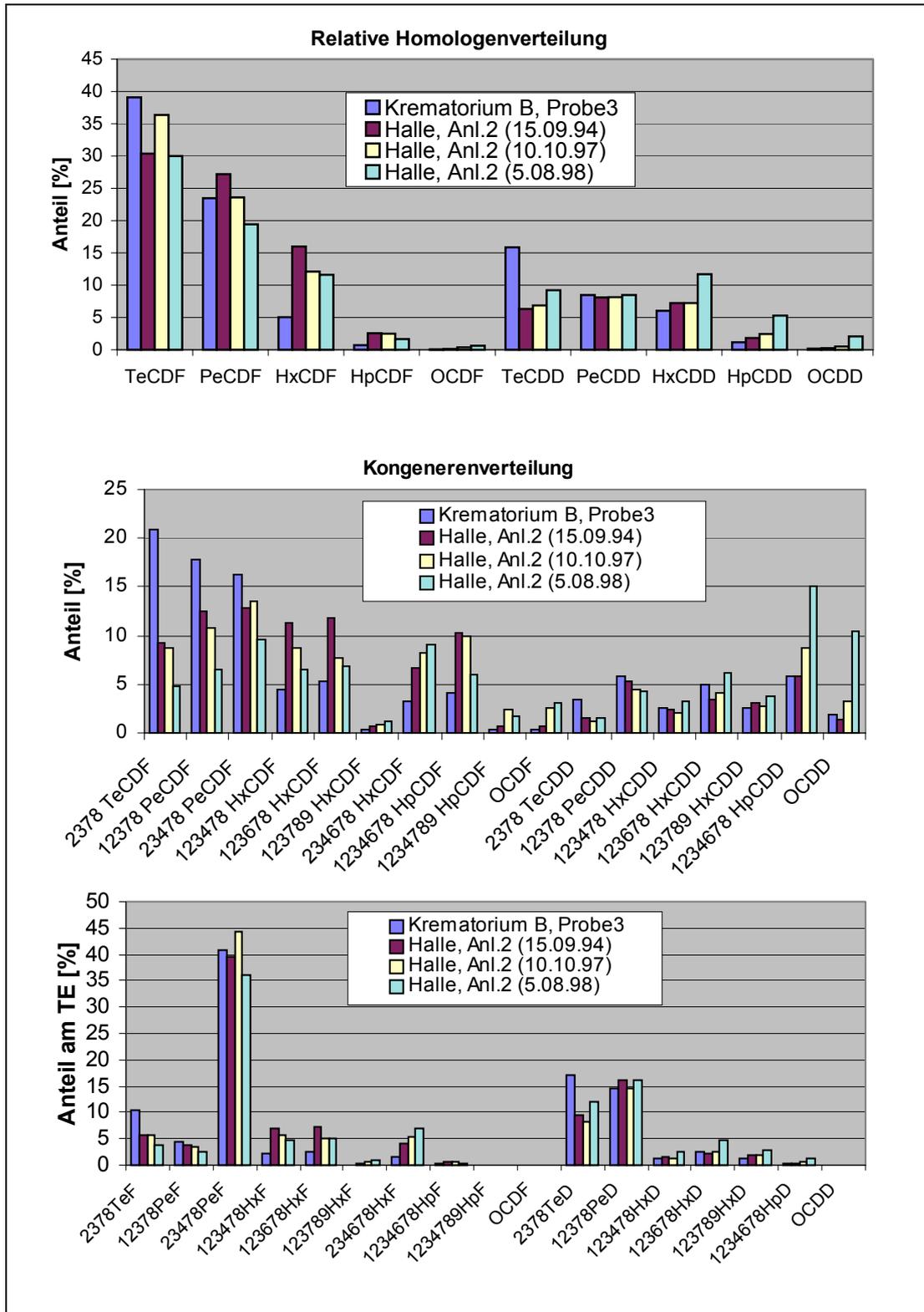
PCDD/(PCDD+PCDF): D,Probe1: 0,12; D,Probe3: 0,12; E,Probe 1: 0,07; E,Probe3: 0,08
 TE-Werte in ng TE/m³: D,Probe1: 1,730; D,Probe3: 1,308; E,Probe1: 2,335; E,Probe3: 0,914

Bild 5.18 Kongeneren-/Homologenverteilungen von Emissionsproben mit hohem Furananteil



PCDD/(PCDD+PCDF): Probe1: 0,54; Probe2: 0,52; Probe3: 0,56
 TE-Werte in ng TE/m³: Probe1: 0,137; Probe2: 0,123; Probe3: 0,106

Bild 5.19 Kongeneren-/Homologenverteilungen von Emissionsproben mit hohem Dioxinanteil



PCDD/(PCDD+PCDF): B,Probe3: 0,32; Halle(15.09.94): 0,2; Halle(10.10.97): 0,25; Halle(5.08.98): 0,37
 TE-Werte in ng TE/m³: B,Probe3: 1,017; Halle(15.09.94): 0,136; Halle(10.10.97): 0,724;
 Halle(5.08.98): 0,192

Bild 5.20 Kongeneren-/Homologenverteilungen von Emissionsproben des Krematorium Halle (Ofenlinie 2)

Das PCDD/(PCDD+PCDF)-Verhältnis der Emissionsproben des Krematoriums Halle (Ofenlinie 2) und des Krematoriums B umfaßt den Wertebereich von 0,2 bis etwa 0,4. Die zugehörigen Verteilungen (vgl. *Bild 5.20*) können gewissermaßen als interzonale Stufen der beiden Grenzfälle a und b gewertet werden.

Allgemein ist festzuhalten, daß bei mehreren PCDD/F-Bestimmungen an einer Anlage eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den betreffenden Verteilungsmustern besteht. Für eine bestimmte Probenahmestelle läßt sich somit jeder Anlage bei einer vorgenommenen Differenzierung nach Homologen, Kongeneren und deren Toxizitätsäquivalenzanteilen jeweils ein spezifisches Verteilungsmuster zuweisen. Wiederholungsmessungen an der Anlage 2 im Krematorium Halle deuten darauf hin, daß sich selbst über Zeiträume von mehreren Jahren keine gravierenden Änderungen der anlagentypischen Verteilungsmuster einstellen (vgl. *Bild 5.20*), wenngleich für den betrachteten Fall ausgehend von der Erstbestimmung eine kontinuierliche Erhöhung des Dioxin/Furan-Anteils zu beobachten ist.

In Anlehnung an eine von Hagenmaier, Lindig und She [71] vorgestellte Darstellungsmethode gibt *Bild 5.21* für die erfaßten Einäscherungsanlagen das Verhältnis der 2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongenere zur Summe aller Kongenere der entsprechenden Homologengruppe wieder. Speziell für das OCDD bzw. OCDF wird das Verhältnis zur Summe aller Dioxine bzw. Furane ermittelt.

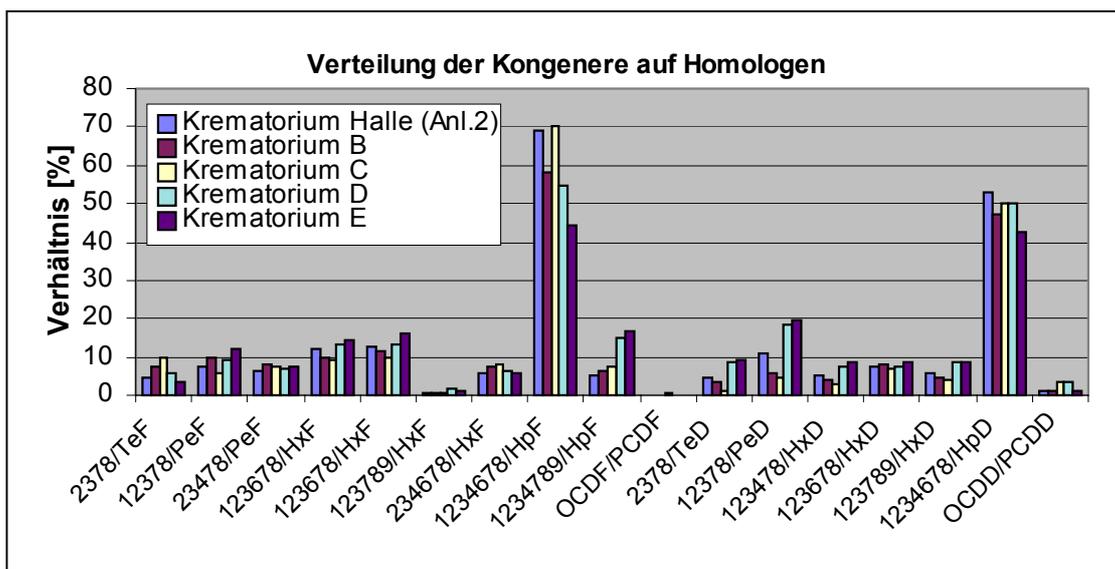


Bild 5.21 Verhältnis der chlorsubstituierten 2,3,7,8 Kongenere zur Homologengruppe

Wie die Darstellung in *Bild 5.21* vermittelt, bestehen zwischen den in die Betrachtung einbezogenen Anlagen keine signifikanten Unterschiede. Die größten Anteile entfallen auf 1,2,3,4,6,7,8-HeCDF (ca. 45%-70%) und 1,2,3,4,6,7,8-HeCDD (ca. 45%-55%). Der Anteil von 1,2,3,7,8,9-HxCDF bezogen auf die Summe aller Hexafurane ist vernachlässigbar gering. Das prozentuale Verhältnis der übrigen Einzelkongenere bzgl. ihrer Homologengruppe bewegt sich in einem Bereich von 5% bis etwa 20%.

Zur Beurteilung der Wirkungsweise der eingesetzten Entstaubungstechnik in bezug auf die PCDD/F-Minderung besteht die Notwendigkeit einer zeitparallelen Probenahme im Roh- und Reingas der Staubabscheidevorrichtung. Für das Krematorium B liegen entsprechende PCDD/F-Bestimmungen im Roh- und Reingas des Gewebefilters vor (vgl. Bild 5.22).

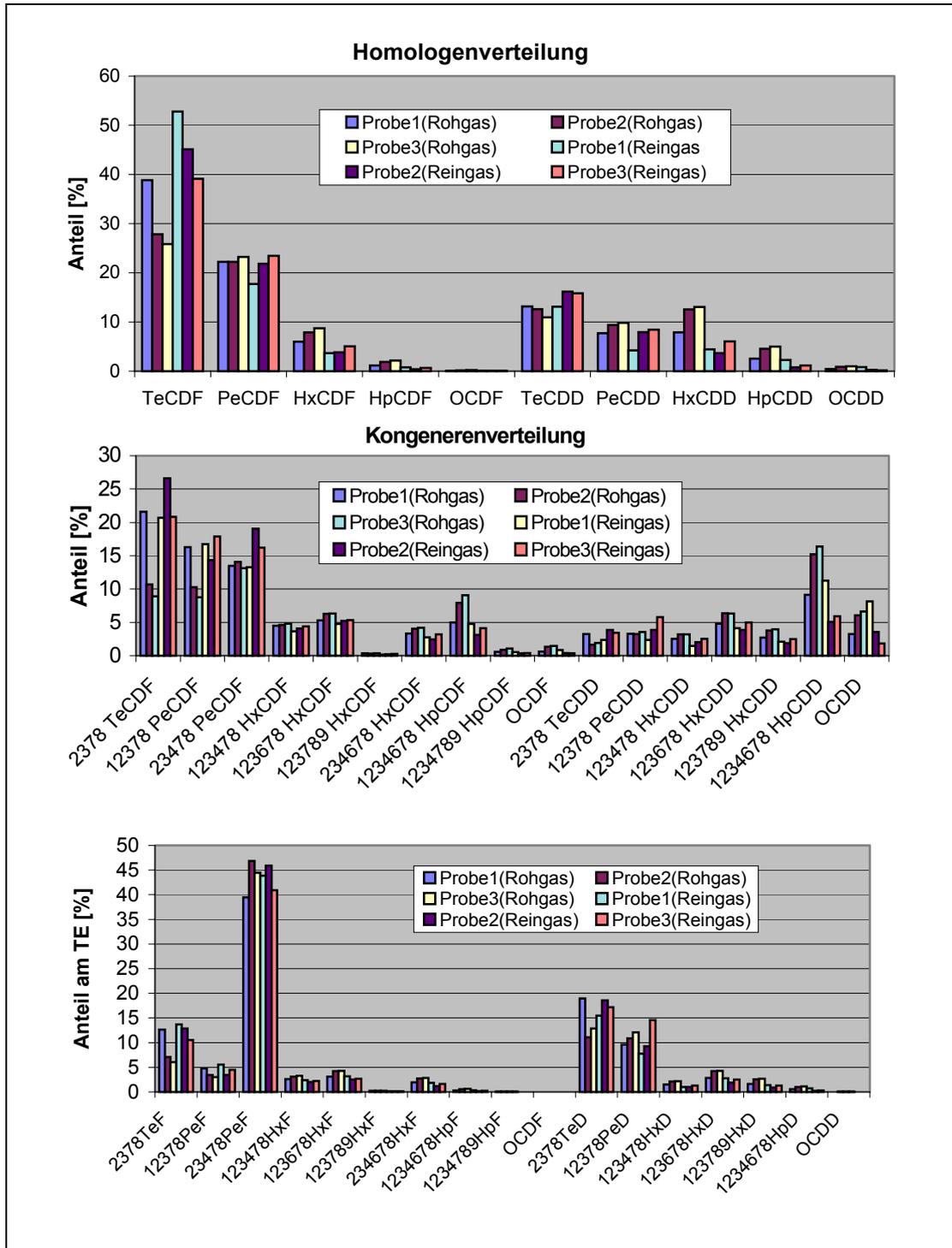
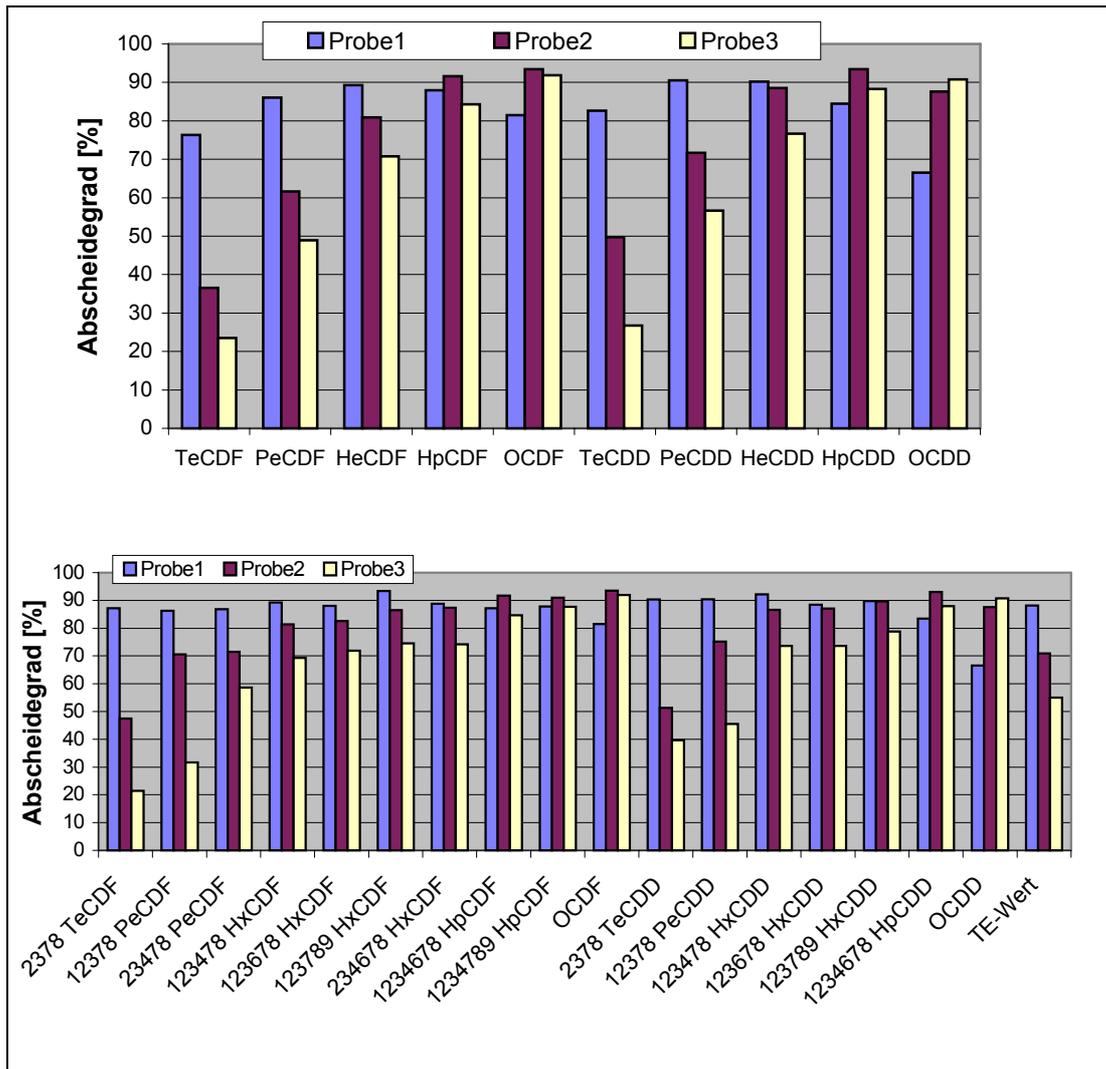


Bild 5.22 Kongeneren-/Homologenverteilungen von Emissionsproben im Roh- und Reingas eines Gewebefilters (Krematorium B; vgl. Tabelle 5.8)

Bei einem Vergleich zwischen der PCDD/F-Homologenzusammensetzung vor und nach dem Gewebefilter ist im Reingas eine Verlagerung zu den Tetrafuranen und –dioxinen zu erkennen (vgl. *Bild 5.23*). Weiterhin zeigt die Bilanz am Gewebefilter eine reingasseitige Verschiebung zu höheren Furananteilen.

Bei allen Vergleichsmessungen wurden erwartungsgemäß im Reingas stets deutlich geringere PCDD/F-Konzentrationen ermittelt. Die vorliegenden Meßergebnisse signalisieren eine Verschlechterung des PCDD/F-Gesamtabscheidegrades mit zunehmender PCDD/F-Rohgaskonzentration.



TE-Werte in ngTE/m³: Rohgas Probe1: 1,473; Probe2: 1,723; Probe3: 2,258
 Reingas Probe1: 0,175; Probe2: 0,501; Probe3: 1,017

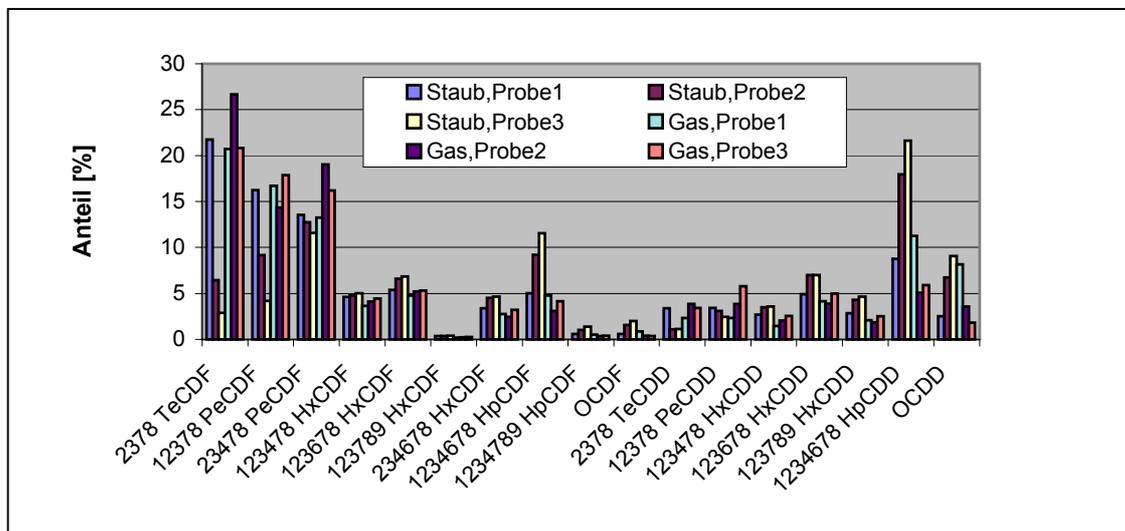
Bild 5.23 PCDD/F-Abscheidung an einem Gewebefilter (Krematorium B)

Hinsichtlich der Einzelabscheidegrade der Homologen/Kongeneren sind deutliche Unterschiede zwischen den Versuchsreihen auszumachen (vgl. *Bild 5.23*). Bei der ersten Messung zur PCDD/F-Abscheidung (Probe1 im Roh- bzw. Reingas) wurden für alle Homologengruppen relativ hohe Einzelabscheidegrade erzielt.

Die Bandbreite der Einzelumsätze umfaßt dabei einen Bereich von 65% (für OCDD) bis 92% (für PeCDD und HxCDD). Für die Roh- und Reingasproben 2 und 3 ergibt sich hingegen ein kontinuierlicher Anstieg des Abscheidegrades mit zunehmenden Chlorierungsgrad.

Eine Verschlechterung der PCDD/F-Gesamtverminderung macht sich insbesondere bei den Einzelabscheidegraden der niederchlorierten Verbindungen bemerkbar. Unabhängig von den Gesamtumsätzen der TE-Werte ergeben sich dagegen nahezu konstant hohe Einzelabscheidegrade für die Hepta- und Octahomologen. Hieraus läßt sich schlußfolgern, daß Hepta- und Octahomologen überwiegend partikelgebunden vorliegen. Dieser Sachverhalt läßt sich unter der heuristischen Annahme einer vollständigen Feststoffabscheidung aufzeigen. Auf die Reingasseite des Gewebefilters gelangen insofern nur gasförmige PCDD/F-Spezies, so daß die PCDD/F-Verteilung der abgeschiedenen Flugasche an Hand der Differenz zwischen Roh- und Reingaszusammensetzung ermittelt werden kann. Die Berechnungsgleichung für den Anteil der partikelgebundenen PCDD/F im Rohgas stimmt somit mit der Formel für den PCDD/F-Abscheidegrad überein. Ein hoher PCDD/F-Minderungsgrad ist gleichbedeutend mit einem hohem Feststoffanteil der zum TE-Wert besonders beitragenden Verbindungen.

Ausgehend von diesen Überlegungen zeigt *Bild 5.24* die Kongenerenmuster von PCDD/F im Rohgas mit einer Aufteilung zwischen Flugstaub und Gasphase. Bei einem Vergleich der TE-Werte der Staubproben sind nur geringfügige Abweichungen festzustellen. Ein Anstieg der PCDD/F-Emissionskonzentration im Reingas des Gewebefilters ist somit vorwiegend auf eine höhere Rohgaskonzentration gasförmiger PCDD/F zurückzuführen.



TE-Werte: Staub: Probe1: 1,298 ng TE/m³; Probe2: 1,222 ng TE/m³; Probe3: 1,241 ng TE/m³
 Gas: Probe1: 0,175 ng TE/m³; Probe2: 0,501 ng TE/m³; Probe3: 1,017 ng TE/m³

Bild 5.24 Kongenerenverteilung von partikelgebundenen und gasförmigen PCDD/F im Rohgas (Krematorium B; Bem.: Phasenzuordnung auf Grundlage der PCDD/F-Massenbilanz unter Annahme einer vollständigen Staubabscheidung am Gewebefilter)

Die ermittelten annähernd konstanten TE-Werte der Flugstäube stimmen mit der Vorstellung überein, daß der PCDD/F-Minderungseffekt am Gewebefilter hauptsächlich das Resultat einer wirksamen Abscheidung partikelgebundener PCDD/F ist.

Wie praktische Erfahrungen belegen kann in einem Gewebefilter beim langsamen Durchströmen (ca. 1cm/s) eine adsorptive Anlagerung gasförmiger PCDD/F stattfinden [72]. Vor diesem Hintergrund ist davon auszugehen, daß abgesehen von der Feststoffabscheidung die parallel stattfindende Adsorption gasförmiger Spezies ebenfalls einen nennenswerten Beitrag zur PCDD/F-Minderung leisten kann. Anhaltspunkte für derartige Adsorptionseffekte ergeben sich aus einer vergleichenden Betrachtung der verschiedenen Kongenerenmuster. Der hohe Anteil niedrigchlorierter PCDD/F im Flugstaub der Probe 1 (vgl. *Bild 5.24*) in Verbindung mit einer PCDD/F-Gesamtminderungsrate von ca. 90% (bzgl. TE-Wert) sind in diesem Zusammenhang Hinweise für adsorptive Reinigungsmechanismen.

Für vergleichende PCDD/F-Massenbilanzen ist es aufschlußreich, den PCDD/F-Gehalt der abgeschiedenen Flugstäube mit einzubeziehen. *Bild 5.25* zeigt die PCDD/F-Zusammensetzung einer aus dem Staubsammelbehälter entnommenen Mischprobe sowie die entsprechenden rechnerisch auf Grundlage der Änderung der Abgasprobenzusammensetzung ermittelten Verteilungen. Bei der Filterstaubprobe handelt es sich hierbei um ein Gemisch aus mehreren Einzelproben, die zeitparallel über den Meßzeitraum der Abgasproben 2 und 3 (vgl. Krematorium B in *Tabelle 5.8*) entnommen wurden.

Unter Berücksichtigung der im Rahmen der Bilanzierung getroffenen Vereinfachungen sowie den erzielbaren Genauigkeiten bei der PCDD/F-Bestimmung von Emissionen und Reststoffen zeigen die in *Bild 5.25* graphisch dargestellten Verteilungsmuster der Homologen und insbesondere der Kongenere eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Gegenüber den gasförmigen PCDD/F weisen die partikelgebundenen PCDD/F einen höheren Dioxinanteil bezogen auf die Summe der Dioxine/Furane auf. Der PCDD/F-Gehalt der abgeschiedenen Filterstäube liegt im skizzierten Fall bei 30.833 ng TE/kg. Durch Multiplikation der PCDD/F-Filterstaubbeladung mit der Rohgasstaubkonzentration erhält man in erster Näherung die Rohgaskonzentration der partikelgebundenen PCDD/F. Zur Veranschaulichung dieses Zusammenhangs sind in *Tabelle 5.9* die berechneten PCDD/F-Filterstaubbeladungen für unterschiedliche Staub- und PCDD/F-Rohgaskonzentrationen aufgetragen.

PCDD/F-Konzentration des Staubes im Rohgas [ng TE/m ³]	Rohgas-Staubkonzentration [mg/m ³]					
	20	50	100	200	300	400
0,01	500	200	100	50	33	25
0,05	2.500	1.000	500	250	167	125
0,1	5.000	2.000	1.000	500	333	250
0,5	25.000	10.000	5.000	2.500	1.667	1.250
1	50.000	20.000	10.000	5.000	3.333	2.500
5	250.000	100.000	50.000	25.000	16.667	12.500
10	500.000	200.000	100.000	50.000	33.333	25.000
PCDD/F-Beladung des Filterstaubes [ng TE/kg]						

Tabelle 5.9 Massenbilanzen für die Abscheidung PCDD/F-haltiger Flugstäube an einem Gewebefilter unter der Voraussetzung einer vollständigen Partikelabscheidung

Für den betrachteten Fall ergibt sich bei einer PCDD/F-Rohgasstaubkonzentration von durchschnittlich $1,232 \text{ ng TE/m}^3$ (vgl. Bild 5.24) und einer PCDD/F-Beladung des abgezogenen Filterstaubes von 30.833 ng TE/kg ein Staubgehalt von ca. 40 mg/m^3 .

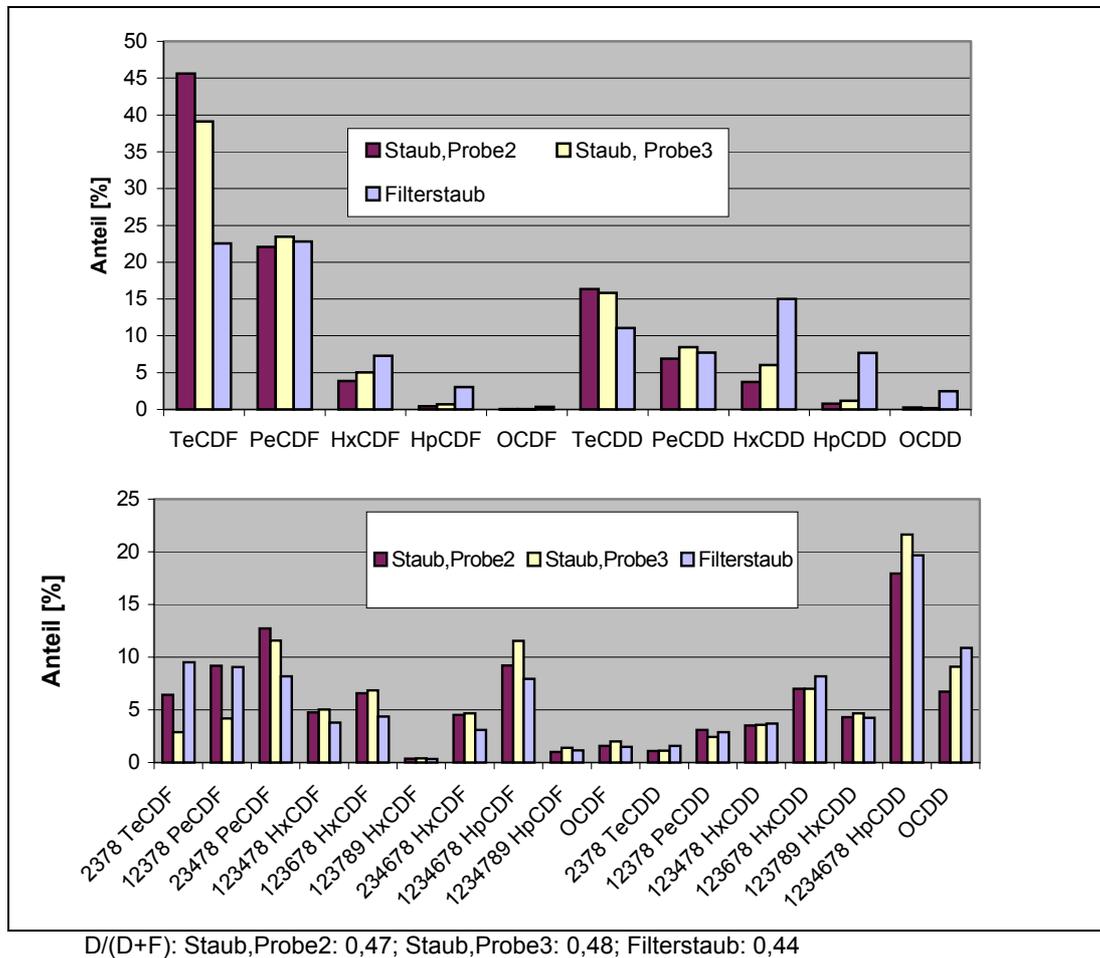


Bild 5.25 PCDD/F-Zusammensetzung der Filterstäube (Krematorium B): Vergleich zwischen Analyseergebnis des anfallenden Filterstaubs und der auf Basis von Roh- und Reingasmessung ermittelten Daten unter der Annahme einer vollständigen Partikelabscheidung (Staub, Probe 1 und Probe 2)

Bei der vorgenommenen PCDD/F-Bilanzierung am Gewebefilter ist wiederum zu berücksichtigen, daß die zur PCDD/F-Abscheidung beitragenden Vorgänge (Staubfiltration, Adsorption) lediglich in ihrer Gesamtwirkung erfaßt werden. Um eine gewisse Abschätzung der auf den PCDD/F-Abscheidegrad Einfluß nehmenden Größen vorzunehmen, ist es hilfreich die im vorgeschalteten Zyklon anfallende Staubmenge zu analysieren. Die an den Zyklonwandungen abgeschiedenen Flugstäube werden schnell aus dem Rauchgasstrom entfernt, so daß eine zusätzliche PCDD/F-Anreicherung durch Adsorption gasförmiger Komponenten vernachlässigt werden kann. Der Minderungseffekt beruht unter diesen Voraussetzungen ausschließlich auf der Feststoffabscheidung partikelgebundener PCDD/F und läßt sich mit Hilfe einer zeitparallelen Staubkonzentrationsmessung vor und nach dem Zyklon quantifizieren.

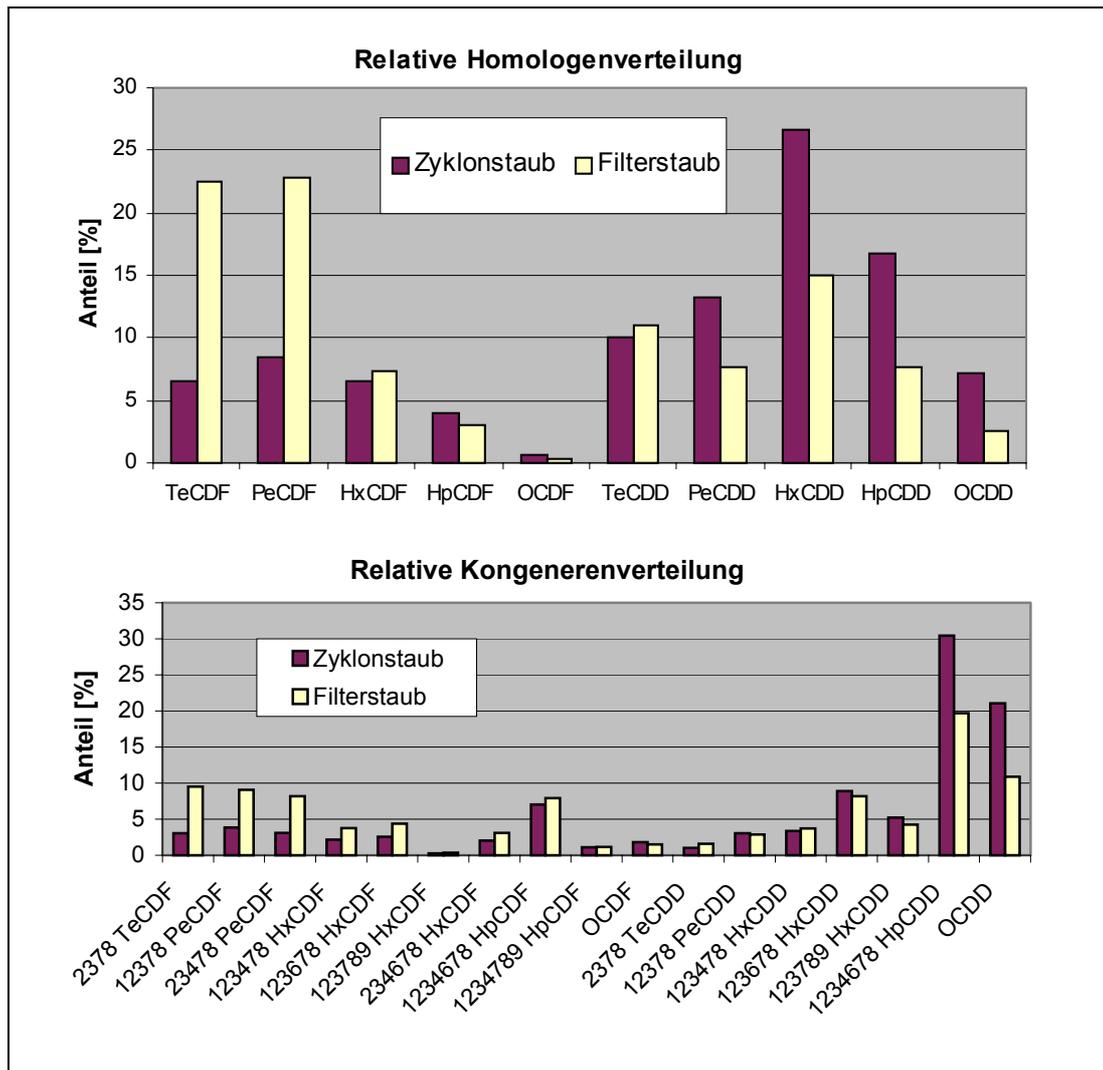


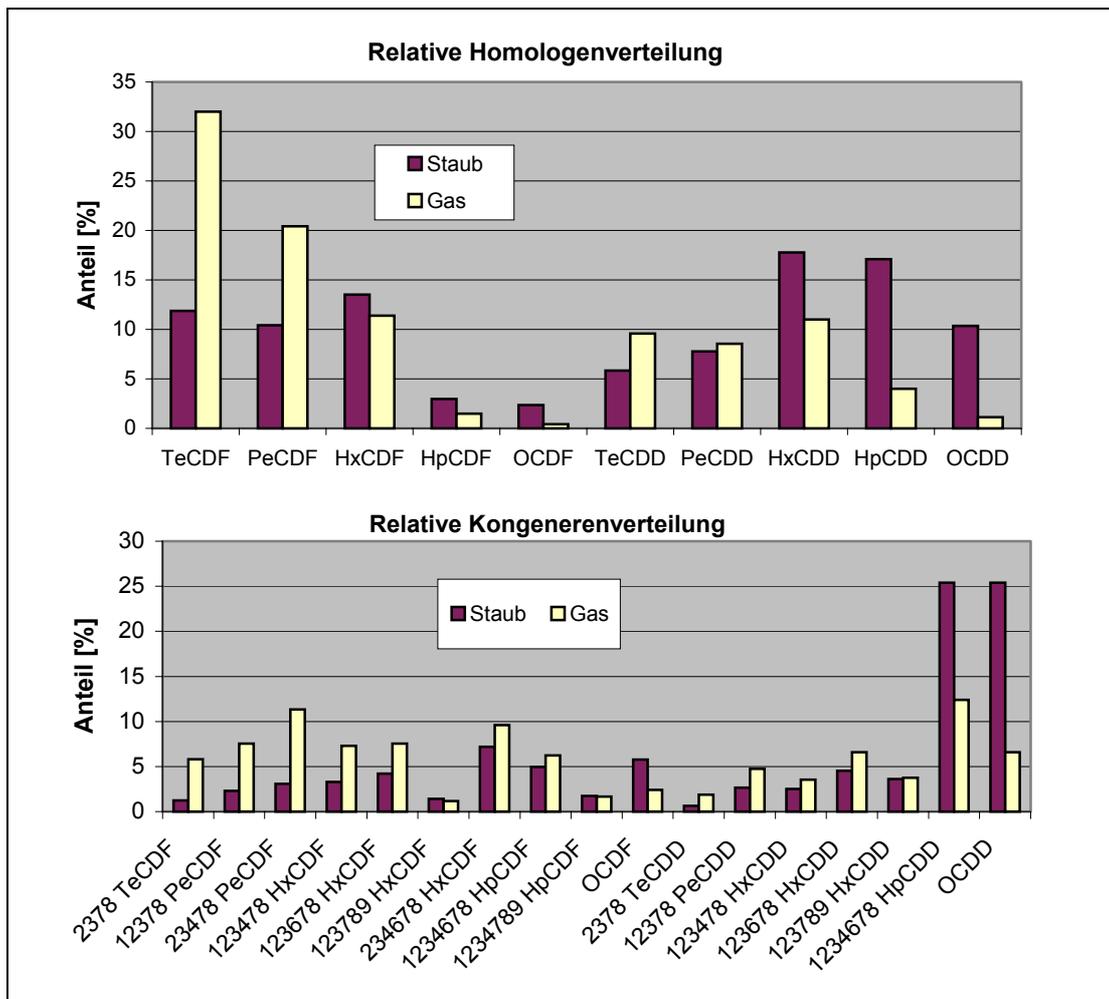
Bild 5.26 PCDD/F-Zusammensetzung abgesetzter Flugstäube (Krematorium B)

Kennzeichnendes Merkmal der PCDD/F-Zusammensetzung der Zyklonstäube ist der hohe Gehalt an PCDD bezogen auf die Gesamtsumme der PCDD/F (vgl. *Bild 5.26*). Der relative Anteil der niedrigchlorierten Verbindungen fällt jedoch im Vergleich zur PCDD/F-Zusammensetzung der Filterstäube deutlich geringer aus. Allgemein ist festzuhalten, daß Abweichungen der PCDD/F-Beladungen und ggf. der Verteilungsmuster auf Grund der unterschiedlichen Korngrößenverteilungen zwischen Zyklon- und Gewebefilterstäube zu erwarten sind. Letztere zeichnen sich durch einen wesentlich höheren Feinanteil und demzufolge einer geringeren mittleren Korngröße gegenüber den Zyklonstäuben aus. Mit abnehmender Partikelgröße ergeben sich durch die Vergrößerung der Oberfläche günstigere Anlagerungsmöglichkeiten für gasförmige niedrigchlorierte PCDD/F. Dieser Effekt spiegelt sich in der vergleichenden Gegenüberstellung der Zyklon- und Filterstaubproben wider.

Ergänzend ist anzumerken, daß Erhöhungen der PCDD/F-Filterstaubbelastungen infolge Brutreaktionen weitgehend ausgeschlossen werden können, da die Betriebstemperaturen am Gewebefilter stets unter 160 °C und damit unterhalb der kritischen Schwellentemperatur von 180 °C für PCDD/F-Synthesereaktionen [68] liegen. Der Gewebefilter

wird bei Überschreitung der maximal zulässigen Eintrittstemperatur von 160 °C (vor Gewebefilter) mittels Bypassleitung umfahren.

Meßtechnische Möglichkeiten für die Ermittlung der PCDD/F-Phasenzusammensetzung in Rauchgasen sind durch den Einsatz von PCDD/F-Probenahmeverfahren nach der Filter/Kühler-Methode [58] gegeben. Allen apparatetechnischen Ausführungsvarianten derartiger Probenahmesysteme ist gemeinsam, daß das Probengas zunächst einen vorgeschalteten Planfilter (0,3 µm) passiert. Hierdurch eröffnet sich die Möglichkeit für eine separate PCDD/F-Bestimmung der Staubfraktion und des filtergängigen Anteils. In *Bild 5.27* ist hierzu beispielhaft das Ergebnis einer Einzelmessung dargestellt. Im skizzierten Fall war auf Grund der vergleichsweise hohen Staubgehalte im Rohgas ein mehrfacher Wechsel (Wechsel nach jeder Einäscherung) des Planfilters über den etwa achtstündigen Probenahmezeitraum erforderlich. Bedingt durch den ständigen Filterwechsel und den hohen zugrundeliegenden Anströmgeschwindigkeiten des Planfilters in der Größenordnung von etwa 60 cm/s sind Adsorptionseffekte in der Filterschicht von untergeordneter Bedeutung. Bei der Bewertung des Meßergebnisses sind daher mögliche PCDD/F-Phasenverschiebungen gegenüber der Rohgaszusammensetzung eher unwahrscheinlich.



D/(F+D): Staub: 0,55; Gas: 0,34
 TE-Wert in ng TE/m³: Staub: 0,02; Gas: 0,172

Bild 5.27 PCDD/F-Gehalt des Filteranteils (Staub) und des filtergängigen Anteils (Gas) Probenahme nach der Filter/Kühler-Methode im Rohgas (Anlage2, Krematorium Halle)

Auffällig ist die gute Übereinstimmung der Verteilungsmuster zwischen der Staubfraktion und der in *Bild 5.26* dargestellten Zyklonstaubprobe. Dies legt die Vermutung nahe, daß mit Hilfe eines Probenahmesystems nach der Filter/Kühler-Methode eine der Realität sehr nahe kommende Information über die PCDD/F-Phasenzusammensetzung im Abgas ermittelt werden kann.

Bei einer getrennt nach Flugstaub und Gasphase durchgeführten PCDD/F-Bestimmung entfällt auf die partikelgebundenen Spezies ein Toxizitätsäquivalentanteil von ca. 10% bezogen auf den Summenwert der Probe (vgl. TE-Werte in *Bild 5.26*). Dieser Sachverhalt ist ein weiterer Hinweis für die Bedeutung von Adsorptionsvorgängen bei der PCDD/F-Abscheidung in Gewebefiltern.

Allgemein ist festzustellen, daß mit Hilfe von Gewebefiltern die PCDD/F-Emissionskonzentrationen in Einäscherungsanlagen erheblich abgesenkt werden können. Unter dem Gesichtspunkt möglichst niedriger Emissionswerte ist die beim Filtrationsvorgang einhergehende Adsorption gasförmiger PCDD/F zweifellos als Vorteil anzusehen. Die hiermit verbundene PCDD/F-Anreicherung in den Filterstäuben ist jedoch kritisch zu bewerten. Bei einer Belastung der Filterstäube von 2.000 ng/kg TS für das 2,3,7,8-TeCDD liegt eine Überschreitung nach § 35 der Gefahrstoffverordnung vor [73]. Im Rahmen des anlagenbezogenen Dioxinmeßprogramms in Sachsen-Anhalt wurden für Filterstäube aus Krematorien z.T. grenzwertüberschreitende Beladungen nach § 35 der Gefahrstoffverordnung nachgewiesen [67]. Dies verdeutlicht, daß in vielen Fällen die PCDD/F-Belastung der Filterrückstände das eigentliche Problem darstellt.

Die adsorptive Reinigung gasförmiger PCDD/F am Gewebefilter wird letztendlich durch einen hohen Kohlenstoffgehalt (> 1%) der Flugstäube begünstigt. So ist es denkbar, daß ungeachtet der geringen Ausbrandgüte eine hohe PCDD/F-Minderung bzgl. des Abgaspfades erreicht werden kann. Tendenziell erhöht sich jedoch die PCDD/F-Fracht im Rauchgas mit zunehmenden Kohlenstoffgehalt der Flugstäube [72]. Bei einer ganzheitlichen Betrachtung hat die Verminderung der PCDD/F-Fracht Vorrang vor der Begrenzung der PCDD/F-Emissionskonzentration. Angesichts der hohen PCDD/F-Beladungen der Filterstäube aus Krematorien läßt sich hieraus eine Optimierung des Ausbrandes der Flugstäube als mögliche Verbesserungsmaßnahme ableiten.

5.3 Erprobung von Primärmaßnahmen zur Emissionsbegrenzung

Primärmaßnahmen, im Sinne der VDI-Richtlinie 3891, beinhalten sämtliche vorbeugende Strategien durch Ausschluß, Aussortierung und Verzicht von bestimmten Einsatzstoffen die Schadstoffemissionen aus Einäscherungsanlagen zu vermeiden bzw. auf ein Minimum zu begrenzen. Diese einsatzstoffbezogenen Maßnahmen beziehen sich ausschließlich auf die zusammenfassend als Einäscherungsbegleitstoffe (Sarg, Bestattungswäsche, u.ä.) bezeichneten Materialien. In *Tabelle 5.10* sind die wesentlichen Vorgaben gemäß VDI 3891 überblickartig zusammengestellt.

Bezeichnung	Anforderungen
Sarg	<ul style="list-style-type: none"> - Verwendung von Vollholzsärgen bzw. gleichwertiger Sargwerkstoffe - Maximaler Feuchtigkeitsgehalt eines Holzsarges von 15 Gew% bezogen auf das Darrgewicht (nach DIN 52183) - Einsatz von Beschlägen und Tragegriffen aus Holz oder Polyolefinen - Verzicht auf Imprägnierstoffe, Holzschutzmittel und halogenorganische Verbindungen - Verzicht auf schwermetallhaltige Zusatzstoffe - Verzicht auf nitrozellulosehaltige Decklacke - Beschränkung der Elementarzusammensetzung verwendeter Klebstoffe auf die Elemente C, H, N und O - Lackierungen und Beschichtungen müssen schwerentflammbar sein und raucharm verbrennen
Bestattungswäsche und Sargausstattung	<ul style="list-style-type: none"> - Verwendung von Materialien, die lediglich die Elemente C, H und O enthalten und im Molekülbau keine Mehrfachbindungen aufweisen (z.B. natürliche Zellulose, Zelluloseprodukte mit einem Synthetikanteil von 30 %, Polyalkene, u.a.)
Allgemeines	<ul style="list-style-type: none"> - Ausschluß von körperfremden Gegenständen am Leichnam (z.B. Schmuck) - Hilfsstoffe zur Desinfektion und Geruchsmaskierung müssen frei von halogenorganischen und schwermetallhaltigen Stoffen sein

Tabelle 5.10 Einsatzstoffbezogene Primärmaßnahmen nach VDI-Richtlinie 3891 [30,56]

Die in *Tabelle 5.10* genannten Anforderungen hinsichtlich der Beschaffenheit von Särgen und Bestattungswäsche sind Bestandteil entsprechender Leitlinien [74-76] des Bundesverband Sargindustrie e.V. (BVSI) und des Verbandes der Deutschen Bestattungswäsche-Industrie e.V. (VDBI). Produkte der Verbandsmitgliedfirmen sind durch Stempel unter Angabe einer Herstellernummer gekennzeichnet. Die Einhaltung der o.g. Anforderungen an die Einäscherungsbegleitstoffe erfolgt durch verbandseigene Kontrollen der Produktion und Produkte. Emissionsmessungen bei der Einäscherung von Leersärgen wurden in [77] veröffentlicht.

Um ein besseres Verständnis über mögliche Rückwirkungen des Inputs auf das Emissions- und Betriebsverhalten zu gewinnen, wurden bei den Betriebsversuchen folgenden Daten aufgenommen:

1.) Angaben zum Betriebsverhalten

- Betriebstag
- Einäscherungsbeginn, Einäscherungsdauer
- Betriebsstörung (z.B. Ausfall eines Brenners, Verklemmen der Drehplatte, etc.), Dauer der Störung
- Aschequalität (Konsistenz, Geruch, Farbe, Anteil an Fremdstoffen und unverbrannten Bestandteilen (z.B. Papier, künstliche Gelenke, etc.))

2.) Angaben zum Leichnam

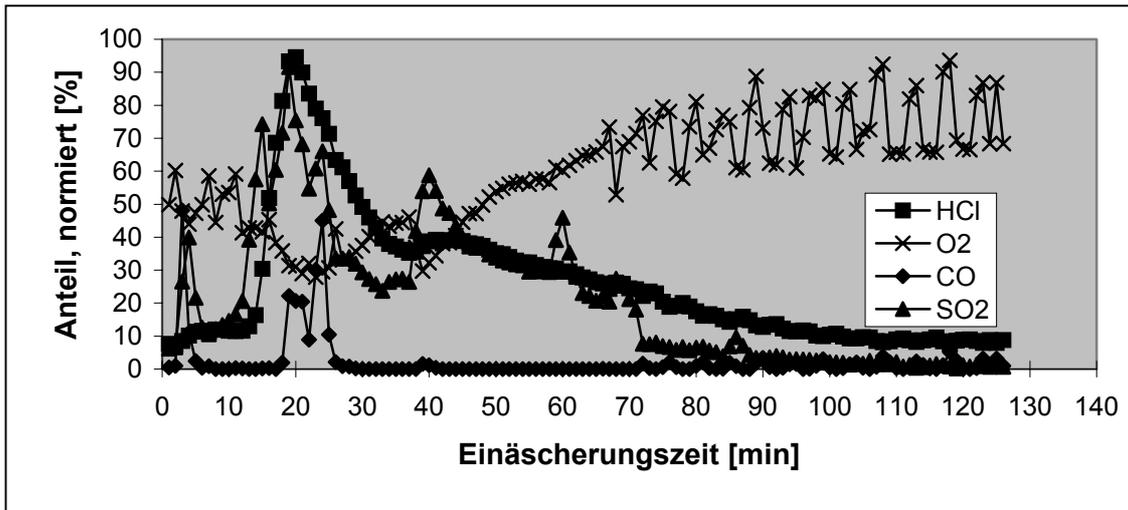
- Alter, Geschlecht, Gewicht
- Zeitspanne bis zum Todestag
- Sonstige Besonderheiten (z.B. Krebstod, Leichnam wurde autopsiert, Herzschrittmacher, u.a.)

3.) Angaben zu den Einäscherungsbegleitstoffen

- Sargmaterial (Vollholzsarg, Holzart, BVSI-Zeichen, Pappsarg, etc.)
- Sargausstattung (Synthetik, Leinen, Baumwolle, Holzwolle, etc.)
- Lack (VHH-Lack, d.h. Verwendung eines umweltverträglichen Lackes entsprechend der sog. Hamburger Vereinbarung von 1976)
- Bekleidung (Totenwäsche, zivile Kleidung)
- Sonstige Beigaben (Blumen, Kränze, etc.)

Wie bereits in *Kap. 5.2.2.1* ausgeführt wurde, findet in den ersten 10 Minuten einer Einäscherung annähernd eine reine Holzfeuerung statt. Innerhalb dieses Zeitabschnitts ist insofern eine kausale Zuordnung eines Sargtyps zur Emissionsbelastung möglich. Eine rußfördernde Wirkung in Verbindung mit erhöhten CO-Werten (bis zu 1.000 mg/m^3 während der Beschickungs-/Holzfeuerungsphase) war für zwei Sargmodelle (bei insgesamt etwa 40 Modellen) nachweisbar. Die übrigen meßtechnisch erfaßten Schadgase weisen im Bereich der Holzfeuerungsphase relativ niedrige Konzentrationen im Abgas auf. Beispielsweise liegt der über 500 Einzelmessungen gemittelte HCl-Wert bei $17,6 \text{ mg/m}^3$.

Eine differenzierte Beurteilung der Rückwirkung von Einäscherungsbegleitstoffen auf die Emissionswerte ist für den Bereich der Einäscherungsphase nur bedingt möglich. Als Indikatoren für mögliche Schadstoffinhalte im Aufgabegut eignen sich prinzipiell die HCl/SO₂-Konzentrationsverläufe [78]. In *Bild 5.28* ist ein Fallbeispiel illustriert, bei denen die aufgezeichneten HCl/SO₂-Spitzen mit hoher Wahrscheinlichkeit durch die Einäscherungsbegleitstoffe hervorgerufen wurden. Auf Grundlage einer Sichtkontrolle war bei dem skizzierten Fall ein - im Vergleich zur durchschnittlichen Zusammensetzung der Sargbeigaben - hoher Anteil an Materialien aus Gummi und PVC zu erkennen.



Bem.: Normierung: CO (300 mg/m³); HCl (600 mg/m³); SO₂ (400 mg/m³); O₂ (21 Vol%)
 1h-Mittelwert: CO (13 mg/m³); HCl (152 mg/m³); SO₂ (83 mg/m³); O₂ (12,8 Vol%)

Bild 5.28 SO₂/HCl-Konzentrationsverlauf beim Einsatz chlororganischer Sargbeigaben

Unterschiede gegenüber den Durchschnittswerten in *Tabelle 5.3* sind für die Komponente HCl auszumachen. Im dargestellten Beispiel wurde für HCl ein um Faktor 3 höherer Stundenmittelwert ermittelt. Bei der Analyse des zeitlichen Verlaufs ist eine weitgehende Übereinstimmung der jeweiligen Schadstoffmaxima festzustellen. Speziell für SO₂ sind über die gesamte Einäscherungsdauer vergleichsweise große Schwankungen in Verbindung mit mehreren Emissionsspitzen zu verzeichnen. Auffällig ist der verhältnismäßig niedrige CO-Stundenmittelwert. Die Verbrennung chlororganischer Einäscherungsbegleitstoffe erfolgt insofern ohne nennenswerten Anstieg der CO-Konzentration.

Von insgesamt 207 Betriebsversuchen wurden 9 Fälle (≠ 4,3%) ermittelt, bei denen in Bezug auf die Zusammensetzung der Einäscherungsbegleitstoffe eine verstärkte HCl/SO₂-Freisetzung im Vorfeld zu erwarten und später durch Messung belegbar war. Die Einäscherungsbegleitstoffe zeichnen sich daher nur in Ausnahmefällen als unmittelbare Ursache für das Auftreten der gasförmigen Luftverunreinigungen verantwortlich. Der beobachtete SO₂-Anstieg bei den Einäscherungen mit CO-Grenzwertüberschreitung läßt sich nicht unmittelbar mit der Zusammensetzung der Einäscherungsbegleitstoffe in Verbindung bringen. Ein Zusammenhang zwischen erhöhtem CO/SO₂-Ausstoß und bestimmten Merkmalen, die den einzuäschernden Leichnam kennzeichnen, wie z.B. das Körpergewicht, war ebenfalls nicht zu erkennen.

Allgemein wird im Zusammenhang mit der Begrenzung von PCDD/F-Emissionen vielfach auf das Minderungspotential von einatzstoffbezogenen Primärmaßnahmen hingewiesen [4]. Über die Wirkung einzelner Bestandteile des Inputs auf das Ausmaß der PCDD/F-Emissionen liegen allerdings bislang nur wenige Untersuchungen vor [18]. Speziell für den Problembereich Krematorien sind in [4] für einen Krematoriumsbetrieb Emissionswerte mit und ohne Beschränkung der Einsatzstoffe dargestellt. Die 3 aufgelisteten Meßwerte ohne Einsatzstoffbeschränkung liegen bei 4.02, 5.22 und 14.4 ng TE/m³. Mit Einsatzstoffbeschränkung wurden PCDD/F-Konzentrationen von 0.72, 0.95 und 2.0 ng TE/m³ gemessen. Weitere erläuternde Angaben zu den Randbedingungen werden in [4] nicht angeführt.

Nachweismessungen zur Wirksamkeit von einatzstoffbezogenen Primärmaßnahmen werden generell dadurch erschwert, daß abgesehen von der Zusammensetzung des Inputs ein Vielzahl weiterer Parameter (z.B. Temperatur, Reisezeit, etc.) die PCDD/F-Konzentration im Abgas beeinflussen. Bei Messungen an Einäscherungsanlagen ist weiterhin zu berücksichtigen, daß eine sechsstündige Probenahmedauer den Zeitraum von durchschnittlich 6 Einäscherungen umfaßt, weshalb eine eindeutige Zuordnung in Form einer Einzelfallbetrachtung nicht möglich ist. Um einerseits die zeitliche Auflösung zu erhöhen und andererseits die aufwendige PCDD/F-Bestimmung zu umgehen, sind in der Vergangenheit vielfältige Anstrengungen unternommen worden geeignete PCDD/F-Leitkomponenten zu ermitteln. Die Bestimmung geeigneter Kenngrößen erweist sich jedoch selbst für Prozesse mit bekannter Spezifikation der Einsatzmaterialien als schwierig. Beispielsweise geben die in [79] veröffentlichten Ergebnisse keinen Hinweis auf eine signifikante Korrelation zwischen der C_{ges} -Konzentration und dem PCDD/F-Gehalt im Abgas einer Sinteranlage. Auf den Erfahrungen aus dem Bereich der Abfallverbrennung aufbauend, gestattet die kontinuierliche Messung der HCl-Gaskonzentration ebenfalls keine ausreichend zuverlässige Prognose für das Ausmaß der PCDD/F-Emissionen [18].

Bei den im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen PCDD/F-Bestimmungen wurden routinemäßig alle erfaßbaren Daten aufgenommen. Abgesehen von der geringen Zahl der Einzelmessungen für ein repräsentatives Ergebnis sind angesichts der vielen, nicht quantifizierbaren Einflußgrößen keine Aussagen über Inputeinflüsse und Korrelationen möglich.

Da Schwermetalle während des Einäscherungsprozesses nicht entstehen können, wird seitens der VDI 3891 die Vermeidung durch stoffliche Primärmaßnahmen präferiert. Schwermetalle können grundsätzlich im Leichnam sowie in den Einäscherungsbegleitstoffen enthalten sein. *Tabelle 5.11* zeigt für ausgewählte Metalle Durchschnittswerte als Massenanteil des menschlichen Körpers.

Eine überschlägige Rechnung zeigt, daß insbesondere bei den Elementen Chrom und Cadmium die hohen nachgewiesenen Konzentrationen in Filterstäuben (vgl. *Tabelle 5.6*) anderen Ursprungs sein müssen. Seitens inkorporierter Fremdstoffe im menschlichen Körper sind Dentalwerkstoffe für einen Schwermetalleintrag in die Filterstäube relevant. Dentalamalgame enthalten i.d.R. 40 bis 60% Quecksilber.

Bezeichnung	Massenanteil in %	Bezeichnung	Massenanteil in %
Calcium	1,5	Kalium	0,2
Natrium	0,15	Magnesium	0,05
Eisen	0,006	Zink	0,0033
Aluminium	0,00014	Kupfer	0,00014
Blei	0,00011	Cadmium	0,000043
Zinn	0,000043	Mangan	0,00003
Vanadium	0,00003	Barium	0,000023
Arsen	0,00002	Quecksilber	Keine Angabe

Tabelle 5.11 Durchschnittliche Metallgehalte als prozentualer Massenanteil des menschlichen Körpers (Quelle: [56])

Die Verteilung der Plombenträger konzentriert sich bei Verstorbenen allerdings auf das mittlere Lebensalter. Darüber hinaus nehmen wegen der in die Kritik geratenen Amalgamverbindungen derartige Zahnfüllungen anteilmäßig ab, so daß diese Problematik nicht überbewertet werden sollte. Implantate, die u.a. Chrom, Molybdän, Nickel und Cobalt enthalten, sollten auf Grund der hohen Schmelzpunkte dieser Materialien für die in den Filterstäuben nachgewiesenen Schwermetalle nicht die Ursache sein. Holzschutzmittelbelastete Sargmaterialien tragen insbesondere Chrom, Kupfer und Bor ein. Kunststoffhaltige Beigaben, die Stabilisatoren und Farbpigmente enthalten, können zu Spitzenbelastungen für die Elemente Cadmium (hauptsächlich für die Kunststoffgruppen der Styrene und Polyolefine), Blei und Zink führen.

Stoffliche Primärmaßnahmen beziehen sich ausschließlich auf die in Verbindung mit der Einäscherung zum Einsatz kommenden Materialien. Es liegen jedoch nur unzureichende Kenntnisse vor, in welchem Umfang Beschränkungen gemäß *Tabelle 5.10* durch das beteiligte Gewerbe tatsächlich eingehalten werden. Filterstaubproben, die Abscheidern entnommen werden, repräsentieren lediglich den Mittelwert für eine Vielzahl von Einäscherungen und gestatten daher keinen unmittelbaren Bezug zu den verwendeten Einäscherungsbegleitstoffen. Mit dem Ziel einer möglichst hohen zeitlichen Auflösung der Messung wurden in der vorliegenden Arbeit Proben mittels Absaugrohr und Planfilterkopfgerät aus dem Rohgas (an Meßstelle M2,1; Ofenlinie 2; vgl. *Bild 5.5*) im Zeitregime einer Einäscherung entnommen, so daß eine Zuordnung zu den eingesetzten Einäscherungsbegleitstoffen gegeben war.

Der Metallgehalt der Staubproben wurde hierbei jeweils unter Totalaufschluß in 50 ml Königswasser mittels AAS/ICP bestimmt. In *Tabelle 5.12* sind die Mittelwerte von 25 Analysen der Staubinhaltsstoffe dargestellt.

Bezeichnung	Gehalt [mg/kg Staub]	Anteil [%]
Quecksilber	56	0,02
Aluminium	1.081	0,47
Bor	555	0,24
Barium	181	0,08
Calcium	9.877	4,29
Chrom	317	0,14
Kupfer	354	0,15
Eisen	3.426	1,49
Kalium	176.112	77,42
Lithium	73	0,03
Magnesium	1.560	0,68
Mangan	462	0,20
Phosphor	4.780	2,08
Blei	1.659	0,72
Zink	27.569	11,98
Summe	230.062	100

Tabelle 5.12 Metallgehalte in der Flugasche (Durchschnittswerte aus 25 Proben; Probenahmezeit jeweils 40 min bzgl. Beginn der Einäscherung)

Der größte Anteil entfällt auf die Elemente Kalium und Zink. Die Schwermetalle Cadmium (ca. 5 mg/kg Staub) und Nickel (ca. 17 mg/kg Staub) waren lediglich in einzelnen Proben nachzuweisen. Der Gehalt an Arsen und Cobalt lag bei allen Analysen im Bereich des entsprechenden Blindwertes.

Bild 5.29 zeigt den Metallgehalt als Funktion der Probenahmedauer. Die aufgetragenen Wertepaare repräsentieren jeweils Mittelwerte aus mehreren Einzelmessungen.

An Hand der vorgewählten zeitlichen Auflösung der Probenahmedauer ist zu erkennen, daß die betrachteten Metalle im Zeitregime zwischen 20 und 30 min Maximalwerte durchlaufen.

Zur Veranschaulichung der Schwankungsbreite der Schwermetallgehalte einzelner Proben sind in *Bild 5.30* exemplarisch 5 Analysenergebnisse vergleichend gegenübergestellt.

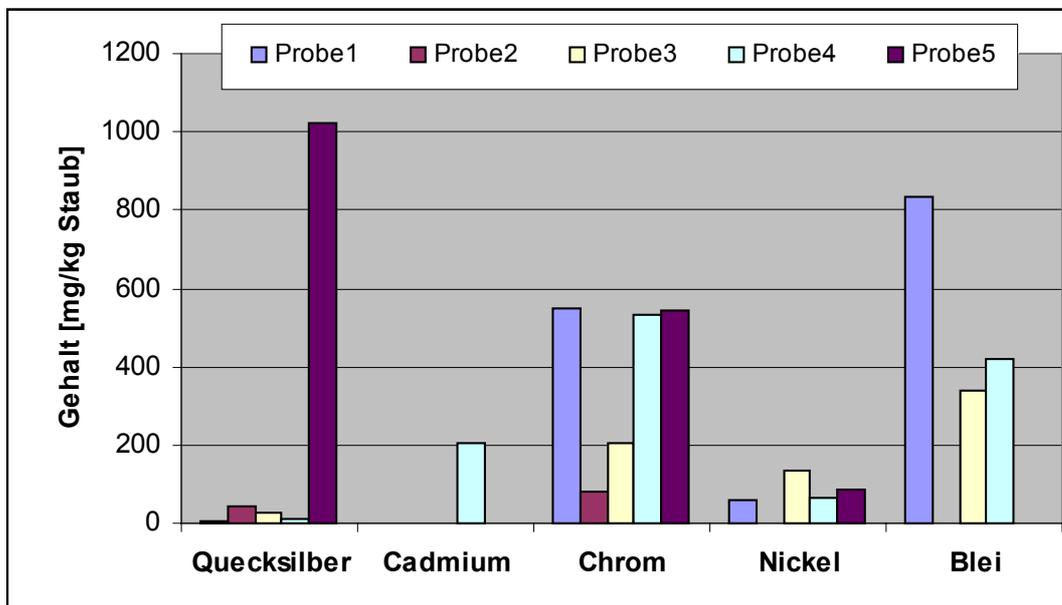


Bild 5.30 Vergleich der Gehalte verschiedener Schwermetalle in Flugascheproben (Probenahmedauer: 30 min)

Die Ergebnisse zeichnen sich durch große Schwankungen in Verbindung mit z.T. sehr hohen Schwermetallbelastungen aus. Dies trifft insbesondere auf Quecksilber und Blei zu. Spitzenbelastungen beschränken sich i.d.R. auf ein einzelnes Element, d.h. ohne korrespondierende Maxima weiterer Schwermetalle.

Belastbare kausale Zusammenhänge zwischen den erfaßten Daten zum Input und dem Schwermetallgehalt konnten nicht nachgewiesen werden. Im Hinblick auf die Festlegung von Entsorgungswegen für Flugaschen aus Einäscherungsanlagen sind besonders die hohen Gehalte an Zink und Chrom problematisch. Gemessen an den vergleichsweise niedrigen Durchschnittswerten stellen hingegen hohe Anreicherungen von Cadmium oder Quecksilber in der Flugasche eher die Ausnahme dar.

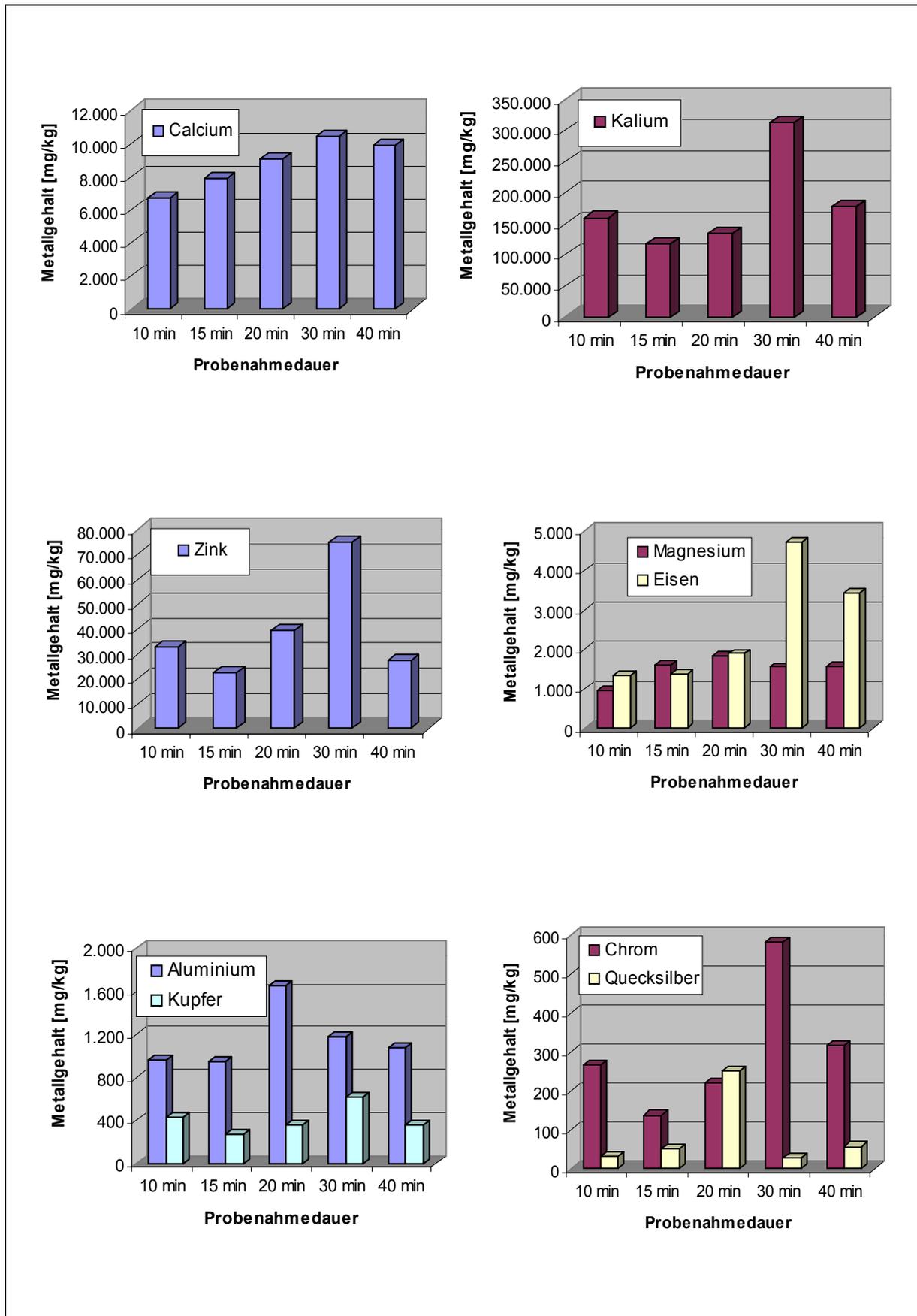


Bild 5.29 Metallhaltige Staubinhaltsinhaltsstoffe im Rohgas als Funktion der Einäscherungszeit

6 Teil 2: Barrierentladungen zur Verringerung des PCDD/F-Austrags aus Einäscherungsanlagen

Ausgehend von der Erkenntnis, daß durch primärseitige Maßnahmen und nachgeschaltete Staubabscheidevorrichtungen der PCDD/F-Grenzwert von $0,1 \text{ ng TE/m}^3$ in Einäscherungsanlagen nicht sicher eingehalten werden kann, besteht die Notwendigkeit der Einbindung eines zusätzlichen PCDD/F-Rauchgasreinigungsverfahrens. Die Grundidee der vorliegenden Arbeit basiert auf der Anwendung nichtthermischer Plasmen zur oxidativen Entfernung von PCDD/F. Die Bezeichnung „nichtthermisches Plasma“ charakterisiert ein unter Wirkung elektrischer Entladungen erzeugtes Gasmedium, dessen Teilchenspektrum einerseits durch sehr hohe Elektronentemperaturen von einigen 10.000 K gekennzeichnet ist, während andererseits die Temperatur der übrigen „schweren“ Teilchen nur eine geringfügige Erhöhung gegenüber der Ausgangstemperatur erfährt. Im nichtthermischen Plasma können die energiereichen Elektronen in inelastischen Stoßprozessen mit den schweren Teilchen, wie z.B. Dissoziation und Anregung, reaktive Spezies freisetzen. Hierdurch eröffnet sich die Möglichkeit nichtthermische Plasmen als Reaktionsmedium zu nutzen. Das angestrebte Wirkprinzip besteht darin, Wechselwirkungsprozesse zwischen reaktiver Spezies und PCDD/F-Schadgasmolekülen einzuleiten, in deren Folge chemische Reaktionen stattfinden, die letztendlich eine Überführung in weniger umweltgefährdende Stoffe bewirken. Bei der verfahrenstechnischen Umsetzung wird der Rauchgasstrom durch eine Plasmaentladungsvorrichtung geleitet, so daß die reaktiven Spezies in situ, also aus den Hauptbestandteilen des Abgases selbst, erzeugt werden.

Die Erforschung der Entladungsvorgänge brachte schon frühzeitig die Erkenntnis, daß mit Hilfe elektrischer Entladungen eine Initiierung chemischer Reaktionen möglich ist. So wurde bereits 1796 von einer chemischen Umsetzung von Acetylen in einer Funkenentladung berichtet [80]. Im Bereich der Luftreinhaltung sind seit rund 20 Jahren Bestrebungen erkennbar, nichtthermische Plasmen zielgerichtet als Reaktionsmedium für die Reinigung von Abgasströmen zu nutzen.

Bekannt und in der Literatur breit beschrieben sind die Verfahren zur kombinierten Abscheidung von SO_x und NO_x aus Feuerungsanlagen [81-84]. Diesen Verfahren liegt die Idee zugrunde, die in den Rauchgasen enthaltenen Schadgase NO_x und SO_x mit Hilfe elektrischer Entladungen zu oxidieren und in ihre korrespondierenden Säuren (HNO_3 bzw. H_2SO_4) zu überführen. Durch Zugabe von Ammoniak werden diese Säuren neutralisiert und in feste Ammoniumsalze (NH_4NO_3 bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) umgewandelt, die mit Filtern abgeschieden werden können. Hier wurden bereits Ende der 70er Jahre erste Untersuchungen durchgeführt Koronaentladungen zur Reaktionsaktivierung einzusetzen [85]. Dieser Entladungstyp bildet die Grundlage für die Staubabscheidung in Elektrofiltern, wodurch sich die Möglichkeit eröffnet durch Kombination der Verfahren anorganische Schadstoffe und Stäube simultan zu entfernen.

Abgesehen von einer Anwendung zur Beseitigung von NO_x/SO_x aus Rauchgasen eröffnen sich für nichtthermische Plasmen im Bereich Luftreinhaltung vielfältige Einsatzmöglichkeiten:

- Abbau von Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen in Abgasen von Verbrennungsmotoren [86-88]
- Reinigung VOC-haltiger Industrieabgase [89-93]
- Beseitigung von Ammoniak, H_2S und sonstige Geruchsstoffe [94-96]
- Zerstörung hochtoxischer Verbindungen [97,98]

Die Anwendung von nichtthermischen Plasmaverfahren zur Verringerung des Ausstoßes organischer Luftschadstoffe befindet sich noch in der Entwicklung. Aufbauend auf den derzeitigen Stand der Untersuchungen sind die Verfahren zu energieintensiv und im Vergleich zu etablierten Technologien wie die katalytische Nachverbrennung wirtschaftlich nicht darstellbar. Ferner ist zu berücksichtigen, daß die in der Gasentladung erzeugten, hochreaktiven Spezies in schwer vorhersagbarer Weise unter kinetischer anstelle thermodynamischer Kontrolle ablaufen. Dies birgt insbesondere in Gegenwart eines breiten Spektrums an organischen Substanzen die Gefahr einer Problemverlagerung in Verbindung mit der Freisetzung von Sekundäremissionen wie z.B. NO_x oder CO und Bildung hochtoxischer Verbindungen wie PCDD/F, so daß die grundsätzliche Machbarkeit für generelle Anwendungen nichtthermischer Plasmen zur Reinigung organischer Luftschadstoffe in Frage gestellt werden muß.

Vor diesem Hintergrund erfolgt in der vorliegende Arbeit eine Fokussierung auf eine ausgewählte Aufgabenstellung. Bei Orientierung auf PCDD/F sind Fragen zur Plasmachemie hochtoxischer Verbindungen kein zu beachtender Nebenaspekt, sondern vielmehr zentraler Bestandteil der Untersuchungen. Weiterhin handelt es sich bei der Begrenzung der PCDD/F-Emissionen um eine rechtlich relevante Problemstellung. Die Untersuchungen konzentrieren sich auf einen konkreten Anwendungsfall mit klar definierten Anforderungsprofil (27.BImSchV), so daß der Erfolg des Verfahrens geprüft sowie sein technisches und wirtschaftliches Potential unter realistischen Bedingungen abgeschätzt werden kann.

Bei der verfahrenstechnischen Umsetzung ist ein Rückgriff auf bekannte Plasmatyphen und Reaktorsysteme gegeben. Die vorliegende Arbeit widmet sich speziell der Barrierenentladung, die bis ins Jahr 1857 auf *Werner von Siemens* zurückgeht [99] und industriell hauptsächlich für die Synthese von Ozon Anwendung findet. Sowohl von der apparativen Ausführung als auch der Betriebsweise handelt es sich bei der Barrierenentladung um einen sehr einfachen Gasentladungstyp. Der Leistungseintrag erfolgt im einfachsten Fall mittels hochgespannter, netzfrequenter Wechselspannung. Kennzeichnend für die Barrierenentladung ist der hohe Kenntnisstand hinsichtlich der Entladungsvorgänge und das Vorhandensein zahlreicher Erfahrungswerte. Technische Ausführungen sind modular in Platten- oder Röhrenanordnung aufgebaut. Die Modulbauweise ermöglicht eine Parallelschaltung mehrerer Entladungselemente und damit eine einfache Skalierbarkeit auf größere Maßstäbe. Hierdurch eröffnet sich die Möglichkeit, das Verfahren in einem technisch interessanten Maßstab zu erproben.

Barrierentladungen entstehen, wenn beim Steigern der Spannung die Zündspannung der gasisolierten Elektrodenanordnung überschritten wird. Die Isolierstoffbarriere verhindert hierbei den direkten stromstarken Lichtbogendurchschlag zwischen den Elektroden und ermöglicht somit das Auftreten von Teilentladungen. Das Erscheinungsbild der Barrierentladung zeichnet sich durch eine Vielzahl fluktuierender Filamente aus. Demnach liegt keine kontinuierliche Entladung vor, sondern der Stromtransport erfolgt über nur wenige Nanosekunden dauernde, räumlich und zeitlich versetzte Einzelentladungen (Mikroentladungen) [100]. Der Durchmesser der filamentartigen Mikroentladungen liegt in der Größenordnung von einigen 100 μm [101]. Da während des Entladungsvorganges an der Isolierschicht feldkompensierende Ladungsträger angesammelt werden, ist für die Aufrechterhaltung eines stabilen Entladungsbetriebes eine Speisung mit Wechselspannung erforderlich.

Bild 6.2 zeigt ein vereinfachtes Ersatzschaltbild, das einer Barrierentladung mit direkt an der Elektrode aufliegender Isolierstoffbarriere zugeordnet werden kann [102]. Die Anordnung besteht aus einer Vielzahl parallelgeschalteter Elemente, die ihrerseits als Ersatzschaltung einer Einzelentladung aufzufassen sind. Ein Einzelelement setzt sich aus den Kapazitäten der Isolierstoffbarriere C_B und des Luftspalts C_L zusammen.

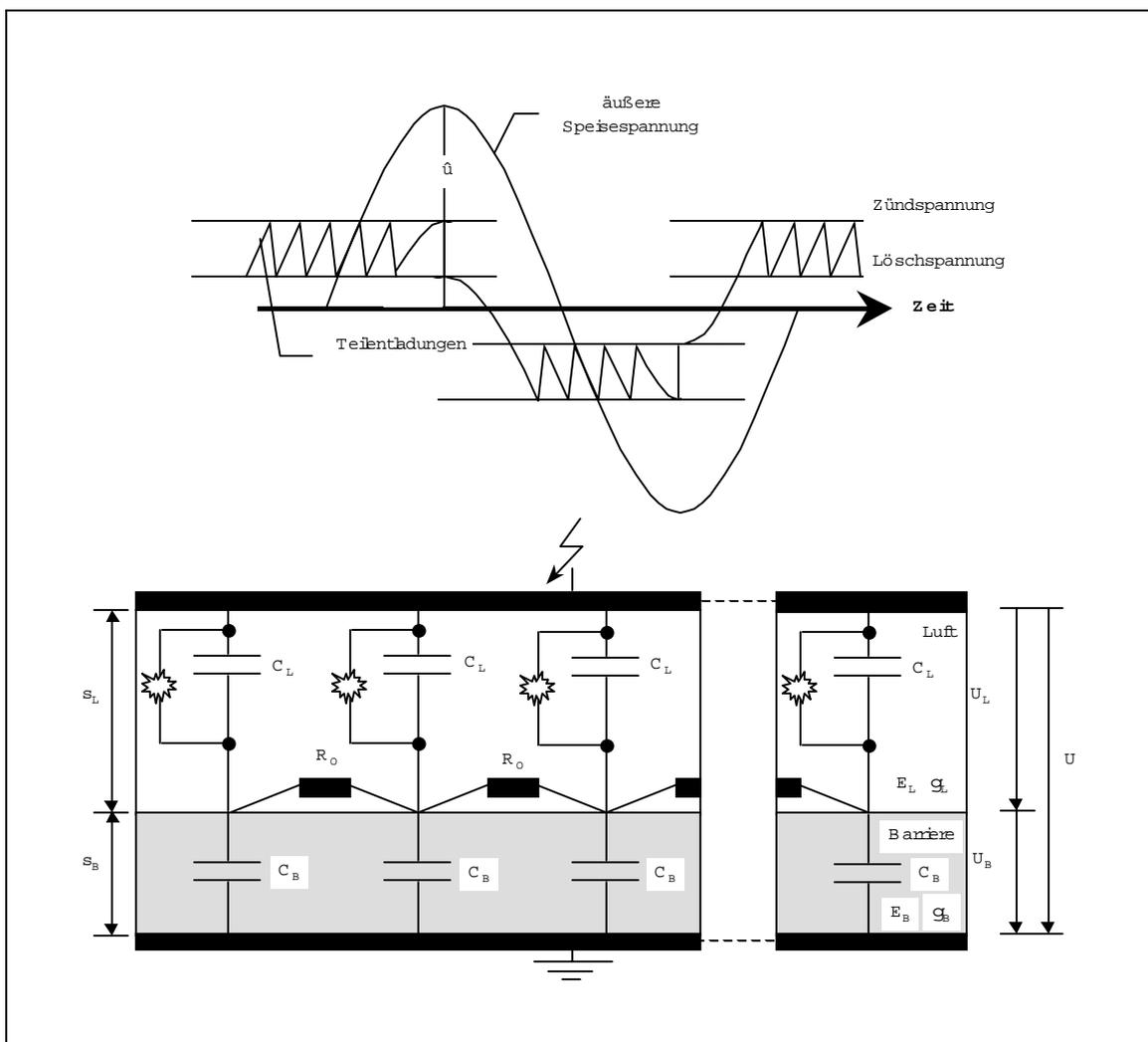


Bild 6.2 Barrierentladungen - Ersatzschaltbild und Kennzeichnung des Spannungsverlaufes

Im Wechselfeld bricht beim Überschreiten der Zündspannung $U_{\text{Zünd}}$ des Luftspalts die Spannung bis auf den Wert einer Löschspannung $U_{\text{Lösch}}$ zusammen (vgl. *Bild 6.2*). Die Entladung kommt jedoch nicht zum Erliegen, da bei Wechselfeld über die kapazitiv in Reihe geschaltete Isolierstoffbarriere C_B stets eine Nachladung erfolgt. Bis zum Spannungsmaximum der äußeren Speisespannung kann es folglich mehrfach zur Ausbildung von Teilentladungsimpulsen mit einer Spannungsdifferenz von $\Delta U = U_{\text{Zünd}} - U_{\text{Lösch}}$ kommen. Auf Grund der geringen Oberflächenleitfähigkeit des Dielektrikums wird die räumliche Ausdehnung einer Einzelentladung durch einen sehr hohen Oberflächenwiderstand R_O begrenzt, so daß die Teilentladungen näherungsweise als elektrisch entkoppelt betrachtet werden können. Im allgemeinen ist jedoch je nach Betriebsbedingungen (Spaltweite, Frequenz, etc.) eine mehr oder weniger starke gegenseitige Beeinflussung zu beobachten.

Nach Durchlaufen des Maximalwertes der äußeren Speisespannung setzt eine Umladungsphase ein, in der die Dipole des Dielektrikums neu ausgerichtet werden. Bei Erreichen der Zündspannung des Luftspalts treten erneut Teilentladungen – allerdings mit umgekehrten Vorzeichen – auf, die spätestens bis zur Umpolung der äußeren Spannung wieder verlöschen. Im Ergebnis stellt sich die Barrierenentladung als alternierende Folge von Umladungs- und Teilentladungsphasen dar.

In der Umladungsphase und bei äußeren Spannungen mit einem Scheitelwert $\hat{u} < U_{\text{Zünd}}$ fließt lediglich ein kapazitiver Verschiebungsstrom entsprechend dem kapazitiven Teilverhältnis aus C_L und C_B . Für das bereichsweise homogene Feld dieses Plattenkondensators läßt sich die elektrische Feldstärke wie folgt berechnen:

$$U = U_L + U_B = E_L \cdot s_L + E_B \cdot s_B \quad \text{Gl.(6.1)}$$

$$\frac{E_L}{E_B} = \frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_L} \quad \text{Gl.(6.2)}$$

$$E_L = \frac{U}{s_L + s_B \cdot \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_B}} \quad \text{Gl.(6.3)}$$

$$E_B = \frac{U}{s_L \cdot \frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_L} + s_B} \quad \text{Gl.(6.4)}$$

Bei Steigerung der äußeren Speisespannung auf einen Maximalwert U_D kommt es infolge der großen Ladungsträgeranzahl zwischen den Elektroden zur Ausbildung eines besonders leitfähigen Entladungskanals, so daß ein Durchschlag (instabile Teilentladung) stattfindet und das Feld zusammenbricht [103].

6.1.2 Plasmachemie

Für eine technische Nutzung elektrischer Gasentladungen zur Reinigung organischer Schadgase eignet sich lediglich der Bereich stabiler Teilentladungen zwischen Zünd- und Durchschlagsspannung U_D . In diesem Gebiet ist der Stromtransport unmittelbar an das Auftreten von Stoßprozessen gebunden, aus denen die für die Schadstoffwandlung benötigten reaktiven Teilchen hervorgehen. Da unter Atmosphärendruck bei Elektrodenanordnungen mit homogenen bzw. schwach inhomogenen elektrischen Feldern unmittelbar mit dem Zünden der Entladung ein elektrischer Durchschlag erfolgt, sind für die Aufrechterhaltung stabiler Teilentladungen besondere Maßnahmen hinsichtlich der apparativen Gestaltung bzw. der Betriebsweise erforderlich [92]. Allen Entladungssystemen ist jedoch gemeinsam, daß keine vollständige Ausnutzung des verfügbaren Reaktorraumes möglich ist, da die Entladungsgebiete hoher elektrischer Feldstärke (sogenannte aktive Plasmazone), die zur Ausbildung eines Entladungspasmas führen, sowohl örtlich als auch zeitlich limitiert sind.

Bei der Barrierenentladung verhindert der Isolierstoffschirm einen direkten stromstarken Durchschlag und Zusammenbruch der anliegenden Spannung. Aufgrund des hohen Oberflächenwiderstandes des Dielektrikums können insofern trotz der Gegenwart eines primären Überbrückungskanal weitere Mikroentladungen entstehen, die parallel oder zeitlich versetzt an anderen Stellen auftreten. Für die Nutzung der Barrierenentladung als Reaktionsmedium ist es vorteilhaft, die eingespeiste Energie über möglichst viele dicht verteilte Mikroentladungen einzukoppeln, um dadurch eine intensive Wechselwirkung der Reaktionsgase zu gewährleisten. Mit abnehmender Anzahl der Mikroentladungen verschlechtert sich die energetische Effizienz der Entladungsanordnung, da ein zunehmender Anteil der in die Entladung eingekoppelten Energie nicht auf die Elektronen übertragen, sondern durch Wärmedissipation umgesetzt wird. Dies äußert sich in geringen Raum-Zeit-Ausbeuten der gewünschten Zielprodukte und dementsprechend einem hohen spezifischen Energieaufwand. Im Idealfall wird daher die zugeführte Energie vollkommen gleichmäßig auf das gesamte Reaktionsvolumen verteilt. Allerdings liegt es in der Natur des Plasmas diesem idealen Entladungsverhalten gerade entgegenzuwirken. Plasmen neigen dazu ein möglichst enges Gebiet im Gasvolumen einzunehmen (Pincheffekt) [104], so daß bei kontinuierlicher Steigerung des Energieeintrags zwangsläufig die Kontraktion auf einen einzigen Durchschlagskanal erfolgt.

Durch die Lokalisierung der aktiven Zone auf bestimmte Teilvolumina ist auch die Aktivierung chemischer Reaktionen räumlich begrenzt. Auf Grund des Auftretens von aktiven Plasmazonen (Erzeugung von Ladungsträgern) und passiven Totzonen (ausschließlich Transport von Ladungsträgern) werden in diesen Bereichen verschiedene Reaktionsprodukte bevorzugt gebildet.

Der plasmagestützte Reinigungsprozeß organischer Schadgase läßt sich hierbei in einer vereinfachten Betrachtung in drei Phasen untergliedern:

1. Initiierungsphase (Ausbildung aktiver Plasmazonen)
Erzeugung aktivierter Spezies durch Primärreaktionen
Hauptanteile des Abgases (N_2 , O_2 , H_2O) + Elektronen e
→ *aktivierte Spezies (OH, O, etc.)*
2. Oxidationsphase
Oxidativer Abbau organischer Schadgase durch aktivierte Spezies vorrangig während der Plasmatotzeit bzw. in den passiven Zonen ohne Entladungsaktivität
Schadgas ($C_xH_yX_z$) + aktivierte Spezies (OH, O, etc.)
→ *Reaktionsprodukte (CO_2 , H_2O , HX , etc.)*
3. Strömungsphase
Akkumulation der Reaktionsprodukte

In der Initiierungsphase werden durch Elektronenstoß Anregungs-, Dissoziations- und Ionisationsprozesse eingeleitet. Während der nur einige Nanosekunden dauernden Teilentladungsvorgänge werden durch derartige Primärreaktionen aktivierte Teilchen wie Radikale, Ionen und angeregte Moleküle freigesetzt, die die Ausgangsstoffe für die eigentlichen Abbaureaktionen der organischen Schadgase darstellen. Eine direkte Anregung bzw. Dissoziation der Schadgasmoleküle durch Elektronenstoß ist bei der Stoffwandlung in nichtthermischen Plasmen angesichts vergleichsweise niedriger Elektronenkonzentrationen und der ebenfalls geringen Konzentration organischer Schadgase von untergeordneter Bedeutung [87]. Die Erzeugung der reaktiven Spezies beschränkt sich auf die aktive Zone.

Außerhalb der aktiven Zonen treten verstärkt Wechselwirkungsprozesse zwischen den organischen Schadgasmolekülen und den reaktiven Spezies auf, wobei im günstigen Fall nur Wasserdampf, Kohlendioxid und in Gegenwart halogenierter Verbindungen Halogenwasserstoff (HX) als Reaktionsprodukte entstehen. Der zeitliche Ablauf dieser Oxidationsphase umfaßt einige Millisekunden.

Beim Durchströmen der Entladungsapparatur durchläuft ein infinitesimal kleines Volumenelement ΔV innerhalb einer Verweilzeit von wenigen Sekunden mehrere Initiierungs- und Oxidationsphasen. Dauer und Intensität der Behandlungsphasen hängen hierbei von der örtlichen und zeitlichen Verteilung der Entladungsfilamente ab. Geht man vereinfachend von örtlich fixierten Entladungsfilamenten aus, so zeichnet sich die Strömungsphase in einer Barrierenentladung durch eine alternierende Folge von Initiierungs- und Oxidationsphasen aus (vgl. *Bild 6.3*).

In Analogie zum Strömungsrohrreaktor findet in Strömungsrichtung eine Akkumulation der Reaktionsprodukte statt. Für den Grenzfall eines vollständig homogen über den Reaktorraum verteilten Entladungsplasmas wird die Totzeit des Plasmas und damit die Dauer der Oxidationsphase direkt durch die Frequenz der anliegenden Speisespannung bestimmt.

Bezeichnung	Elektronenstoßprozeß	Elektronen-Energieverlust
Elastischer Elektronenstoß (Translation)	$e + AB \rightarrow AB + e$	< 0,5 eV
Rotationsanregung	$AB(\text{rot1}) + e \rightarrow AB(\text{rot2}) + e$	0,5 – 1 eV
Schwingungsanregung	$AB(\text{vib1}) + e \rightarrow AB(\text{vib2}) + e$	0,5 – 1 eV
Elektronische Molekül- anregungen	$e + AB \rightarrow AB^* + e$	1 – 10 eV
Dissoziation (Radikalbildung)	$e + AB \rightarrow A + B + e$	> 6 eV
Ionisation	$e + AB \rightarrow AB^+ + 2e$ $e + AB \rightarrow A + B^+ + 2e$	> 10 eV (O ₂ : 12 eV; N ₂ : 15,6 eV)
Elektronenanlagerung	$e + AB \rightarrow AB^-$ $e + AB \rightarrow A + B^-$	-
Rekombination	$AB^+ + M + e \rightarrow AB + M$	-

Tabelle 6.1 Beispiele für Elektron-Molekül-Wechselwirkungsprozesse in nichtthermischen Plasmen (AB = zweiatomiges Molekül; Indizes: ⁺ positiv geladen; ⁻ negativ geladen; * angeregt; M = beliebiger dritter Stoßpartner) [104-108]

Für einen Elektronenstoßprozeß sind die Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner und der energieabhängige Wirkungsquerschnitt maßgebend. *Bild 6.4* veranschaulicht hierzu den Zusammenhang zwischen Elektronenenergie und Wirkungsquerschnitt für Elektronenstoßprozesse in einem reinem Sauerstoffplasma.

Bei einer vergleichenden Betrachtung der Stoßprozesse ist festzustellen, daß die elastischen Stöße im Energiebereich bis 100 eV die größten Wirkungsquerschnitte besitzen und dementsprechend am häufigsten auftreten.

Die Energieaufnahme der Elektronen ergibt sich aus dem Produkt von elektrischer Feldstärke E und freier Weglänge λ . Da die freie Weglänge umgekehrt proportional zur Gasdichte n ist, wird die Energieaufnahme durch den Parameter E/n festgelegt. Die sogenannte dichterduzierte Feldstärke E/n wird in der Gasentladungsphysik in der Einheit Townsend Td ($1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ Vcm}^2$) angegeben. Bei Kenntnis der Wirkungsquerschnitte und gegebener Gaszusammensetzung ist die Energieverteilung der Elektronen ausschließlich eine Funktion der dichterduzierten Feldstärke. In Gasentladungen bei Atmosphärendruck stellt sich bereits nach wenigen Picosekunden eine stationäre Elektronenenergieverteilung ein [109].

Bild 6.5 zeigt für verschiedene dichterduzierte Feldstärken den Kurvenverlauf der stationären Elektronenenergieverteilung bei einer Entladung in Luft. Erwartungsgemäß verschiebt sich die stationäre Elektronenenergieverteilung mit zunehmender dichterduzierter Feldstärke zu höheren Elektronenenergien. Da im Vergleich zu den Hauptkomponenten der Abluft die Schadstoffe in verhältnismäßig geringen Konzentrationen (ppm-Bereich) vorliegen, wird durch diese Stoffe die Elektronenenergieverteilung gegenüber unbelasteter Luft nur unwesentlich beeinflusst.

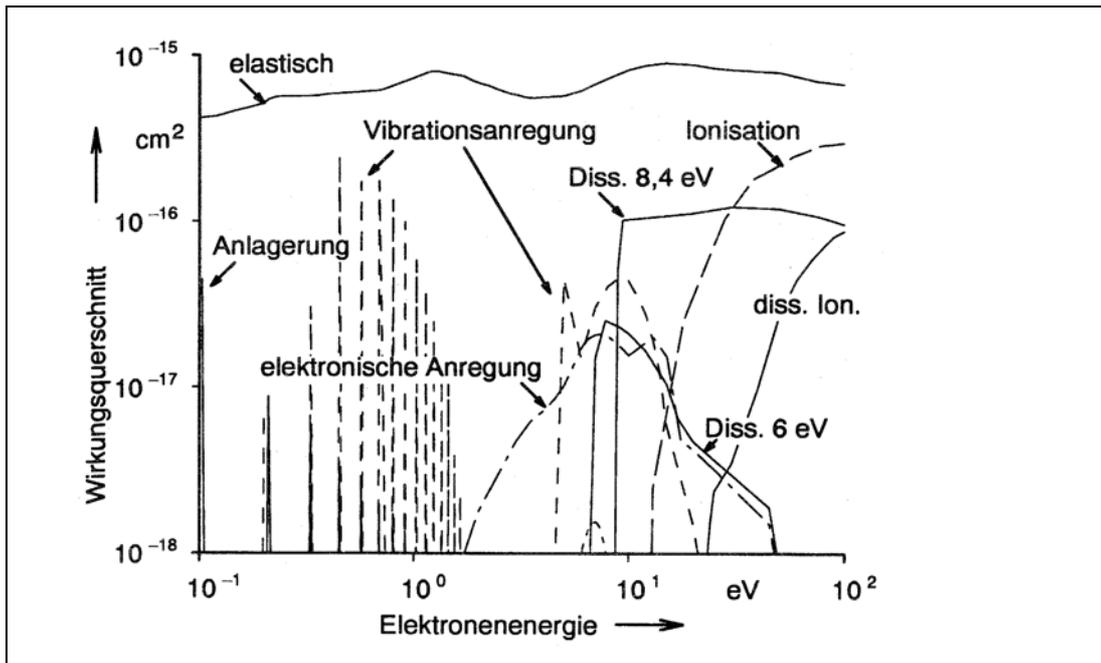


Bild 6.4 Wirkungsquerschnitt als Funktion der Elektronenenergie für Elektronenstoßprozesse in einem Sauerstoffplasma [108]

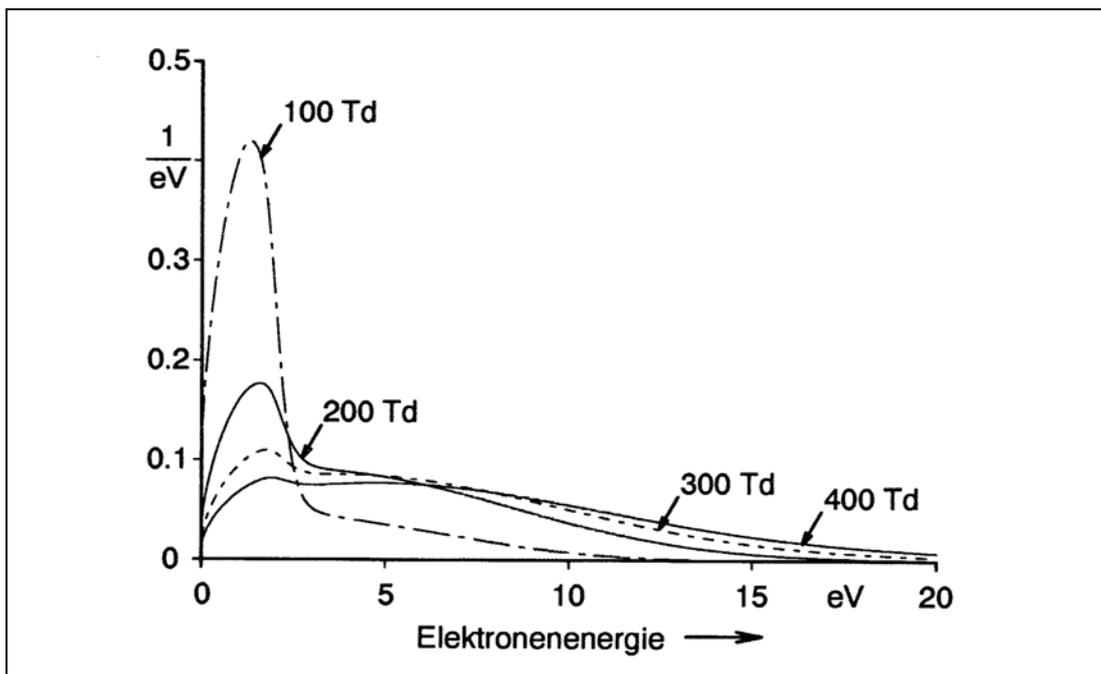
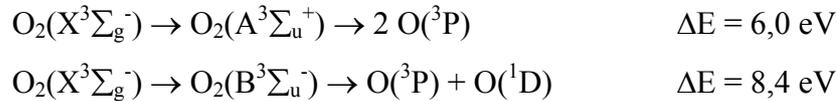


Bild 6.5 Stationäre Elektronenenergieverteilung bei einer Entladung in Luft [108]

Angesichts von Elektronenkonzentrationen in Mikroentladungen von etwa 10^{14} cm^{-3} sowie Schadstoffkonzentrationen im ppm-Bereich sind direkte Wechselwirkungen dieser Teilchen von untergeordneter Bedeutung [87]. Für den Schadstoffabbau sind vielmehr die dominierenden Stoßprozesse mit den Hauptkomponenten Stickstoff (78%) und Sauerstoff (21%) relevant.

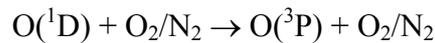
Im Hinblick auf die Effizienz des Abbaus organischer Schadstoffe spielt insbesondere die Bereitstellung von atomaren Sauerstoffspezies eine zentrale Rolle, da diese Teilchen direkt die gewünschten Oxidationsprozesse auslösen können. Ausgehend vom Grundzustand des Sauerstoffmoleküls $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ können energiereiche Elektronen durch Elektronenstoß folgende Dissoziationsreaktionen initiieren:



Abgesehen von einer direkten Sauerstoffdissoziation können auch die im Triplett-Zustand elektronisch angeregte Stickstoffmoleküle $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ einen Beitrag zur Bildung atomaren Sauerstoffs leisten [110]:



Gegenüber dem Grundzustand $O(^3P)$ zeichnet sich das Sauerstoffatom im elektronisch angeregten Zustand $O(^1D)$ durch eine deutlich höhere Reaktivität in Bezug auf den Abbau organischer Verbindungen aus. Allerdings verfügen die $O(^1D)$ Spezies über eine äußerst geringe Lebensdauer und können durch superelastische Stöße vorrangig mit Stickstoff-/Sauerstoffmolekülen in Verläufe weniger Nanosekunden wieder in den Grundzustand überführt werden [109]:



Neben der Freisetzung reaktiver Sauerstoffspezies kommt den Ionisationsprozessen besondere Bedeutung zu, da die Bereitstellung freier Elektronen eine unabdingbare Voraussetzung für die Aufrechterhaltung eines stabilen Gasentladungsprozesses darstellt.

Ausgehend von den stationären Elektronenenergieverteilungen und unter Zugrundelegung der betreffenden Wirkungsquerschnitte der wichtigsten Elektronenstoßprozesse läßt sich die Aufteilung der Elektronenenergie auf die verschiedenen Elementarprozesse bestimmen. *Bild 6.6* zeigt die Energieaufteilung der Elektronenstoßprozesse in Luft [109].

Betrachtet man den Kurvenverlauf der Sauerstoffdissoziation, so läßt sich bezogen auf den Energieeintrag im Feldstärkebereich zwischen 150 und 180 Td eine maximale Ausbeute an $O(^1D)$ und $O(^3P)$ erzielen. In diesem Bereich entfällt etwa ein Fünftel der Elektronenenergie auf die Dissoziation des molekularen Sauerstoffs. Bei dichte-reduzierten Feldstärken oberhalb etwa 230 Td fließt ein großer Anteil der Energie in die elektronische Anregung der Stickstoffmoleküle ein. Aus energetischer Sicht liegt der günstige Bereich für die Erzeugung im Triplett-Zustand angeregter Stickstoffmoleküle zwischen 230 und 320 Td. Unter der Annahme, daß etwa 80% der Stoßprozesse zwischen Sauerstoffmolekülen und den im Triplett-Anregungszustand befindlichen Stickstoffmolekülen zu einer Freisetzung von atomarem Sauerstoff führt [101], kann im Hinblick auf eine Anwendung zur Schadgasreinigung der Wertebereich zwischen etwa 170 und 300 Td als optimaler Feldstärkebereich angesehen werden.

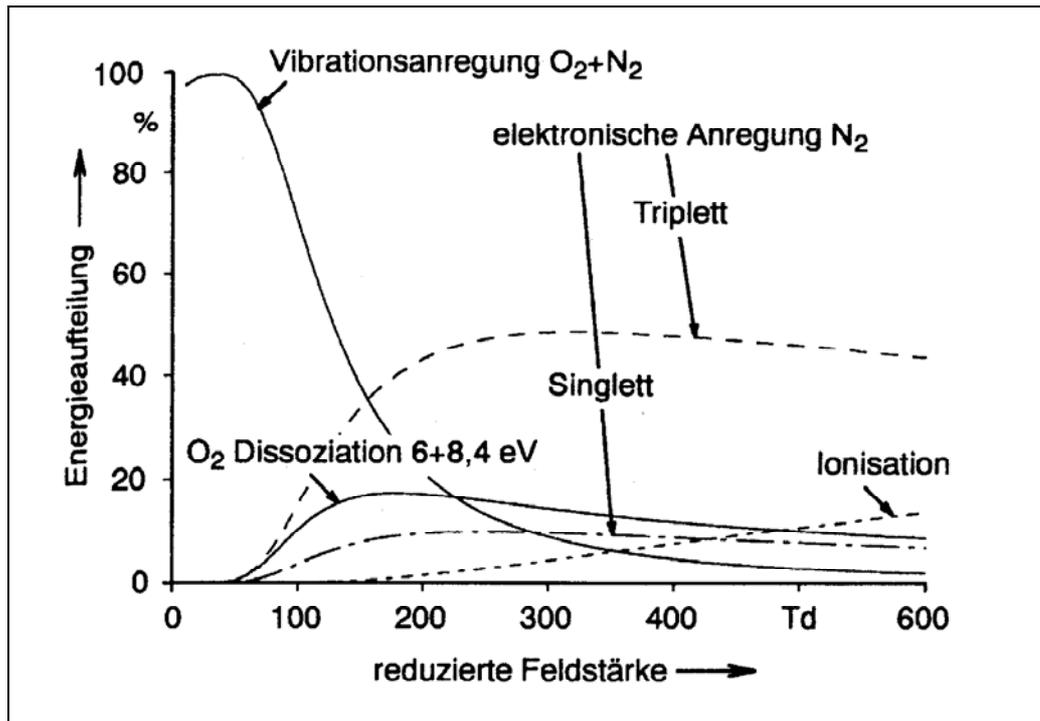


Bild 6.6 Aufteilung der Elektronenenergie auf die verschiedenen Elektronenstoßprozesse bei einer Barrierenentladung in Luft [109]

Unterhalb von 170 Td wird ein zunehmend größer werdender Anteil der Elektronenenergie für Vibrationsanregungen aufgebracht. Derartig angeregte Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle spielen für den Abbau organischer Schadgase eine untergeordnete Rolle [111], so daß die aufgebrachte Energie vom Standpunkt der Reinigungseffizienz als Verlust zu betrachten ist.

Bei hohen dichterereduzierten Feldstärken sind sowohl die Energieverteilungskurve der O₂-Dissoziation als auch der elektronischen N₂-Tripletanregung durch einen leicht depressiven Verlauf gekennzeichnet. In diesem Abschnitt gewinnen die Ionisationsprozesse zunehmend an Bedeutung. Demnach verringert sich trotz Erhöhung der dichterereduzierte Feldstärke der prozentuale Energieanteil der für die Bildung von O(¹D) und O(³P) investiert wird.

Oberhalb von ca. 300 Td führt eine weitere Leistungssteigerung zunächst lediglich zu einem erhöhten Anteil an Ionisationsprozessen (O₂⁺-Ionen) und Energiedissipation durch Wärme, während gleichzeitig die Bildungsrate der gewünschten reaktiven Spezies O(¹D) und O(³P) kontinuierlich gesenkt wird. Erst bei sehr hohen Elektronenenergien können verstärkt Dissoziationsprozesse der O₂⁺-Ionen ablaufen, die zur Freisetzung hochreaktiver Sauerstoffspezies wie O(²D) oder O(⁴S) führen [112]. Im Bereich der reduzierten Feldstärke < 500 Td typischer Barrierenreaktoren kommen diese Reaktionsmechanismen jedoch nicht zum Tragen.

6.2 Voruntersuchungen mit Modellgasen im Labormaßstab

6.2.1 Versuchsaufbau

Der Aufbau der für die experimentellen Untersuchungen im Labormaßstab verwendeten Versuchsanlage geht aus *Bild 6.7* hervor. Die für einen kontinuierlichen Betrieb bei Umgebungsbedingungen ausgelegte Anlage besteht im wesentlichen aus einer Gasversorgungseinheit, der Entladungsanordnung mit Hochspannungserzeugeranlage sowie on-line geschalteten Meßgeräten für die Analyse der wichtigsten Reaktionsprodukte. Aus Sicherheitsgründen ist die Hochspannungseinrichtung einschließlich Versuchsapparatur in einem abgesicherten Betriebsraum untergebracht. Durch eine Schutzschaltung wird beim Betreten des Betriebsraums die Stromversorgung unterbrochen.

Beim Betrieb der Anlage wird gereinigte, trockene Luft mit Toluol angereichert und gelangt in den mit der Hochspannungserzeugereinheit verbundenen Versuchsreaktor. Zur Herstellung eines kontinuierlichen Versuchsgasstrom wird eine Gasmischstation (Fa. UCZ Umwelttechnik) eingesetzt.

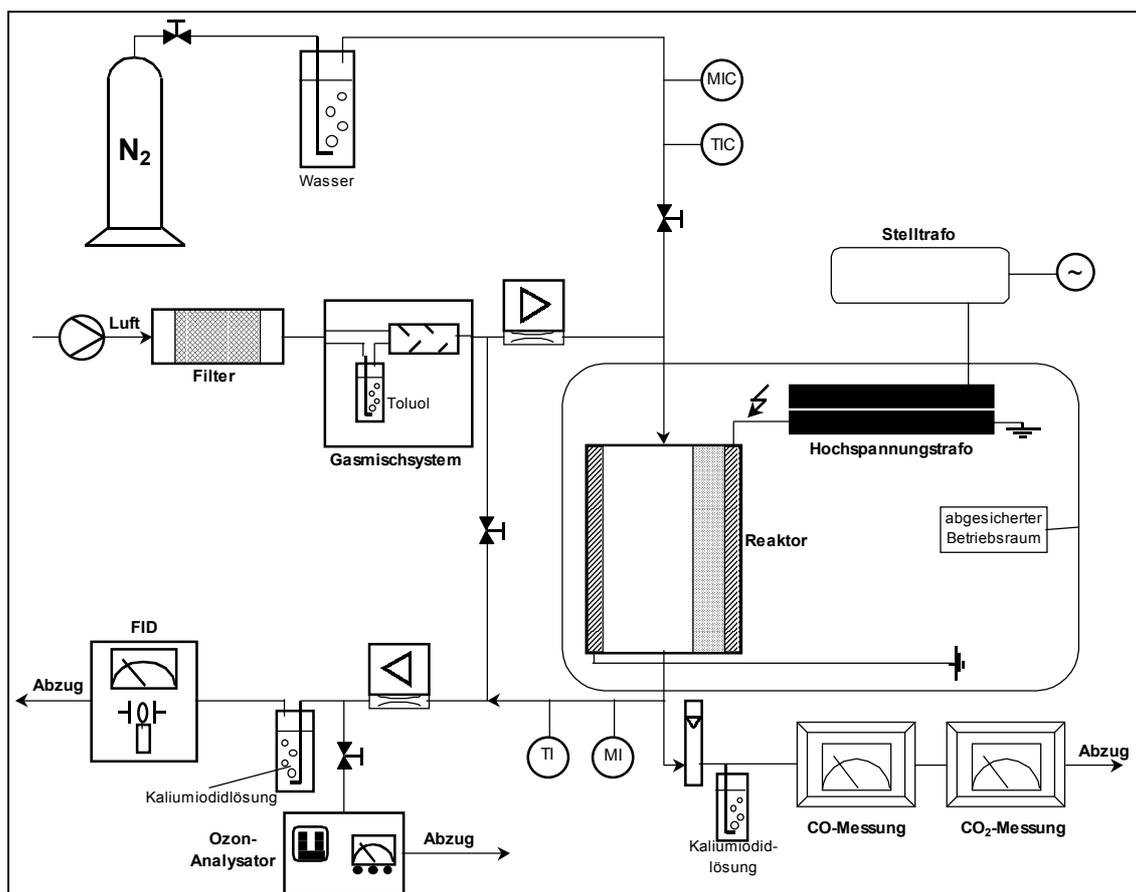


Bild 6.7 Schema der Laborversuchsanlage

Das Verfahrensprinzip des Prüfgasgenerators beruht auf der in der VDI-Richtlinie 3490 (Blatt 13) [113] beschriebenen Sättigungsmethode und eignet sich für die Herstellung von Gasgemischen mit Beimengungen von unter Umgebungstemperatur leicht kondensierbaren Komponenten.

Beim Betrieb der Gasmischstation wird der Nullgasstrom (synthetische Luft) in zwei ungleiche Teilströme aufgeteilt, so daß ein kleiner, druck geregelter Teilstrom (vgl. F_1 in *Bild 6.8*) im Bereich von einigen 100 ml/min durch ein mit Toluol befülltes und beheiztes Perlgefäß geleitet wird. Der angereicherte Gasstrom durchströmt einen Peltierkühler und gelangt im Sättigungszustand in die Mischkammer. Hier erfolgt eine Vermischung mit einem Verdünnungsstrom (vgl. F_2 in *Bild 6.8*). Die Toluolkonzentration kann durch Änderung des Verdünnungsflusses und der Kühltemperatur in weiten Bereichen variiert werden. Wahlweise besteht die Möglichkeit das Gasgemisch zu befeuchten, indem ein feuchtebeladener Stickstoffstrom entsprechend dem gewünschten Feuchtegehalt zudosiert wird (vgl. *Bild 6.7*).

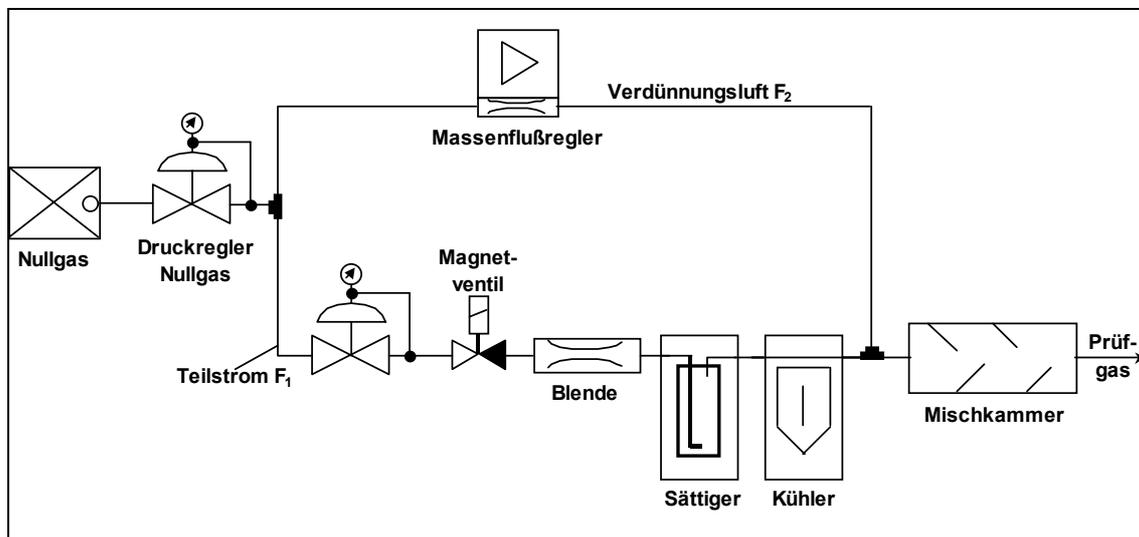


Bild 6.8 Aufbau der Gasmischstation

Nach Passieren des Versuchsreaktors durchströmt ein Teilstrom der Abluft zwei in Reihe geschaltete nichtdispersive Fotometer (Fa. Junkalor), die zur Messung der Komponenten CO_2 und CO eingesetzt werden. Aufgrund der vorhandenen Querempfindlichkeit der Meßgeräte bzgl. Ozon ist eine Spülflasche mit Kaliumiodidlösung zur Vernichtung von Ozon vorgeschaltet. Um Querempfindlichkeiten gegenüber Wasser zu vermeiden, erfolgt anschließend eine Trocknung des Gasstromes. Für die Messung der Temperatur und Feuchte des Prozeßgases werden Feuchtesensoren (Fa. Rotronic) verwendet. Der Ozongehalt wird mittels UV-Fotometer (Fa. Anseros) kontinuierlich erfaßt. Über eine Bypassschaltung können zur diskontinuierlichen Ermittlung der Ozonkonzentration zusätzlich Proben für einen naßchemischen Aufschluß mit Kaliumiodidlösung [114] entnommen werden. Zur Bestimmung des Gehalts an organisch gebundenen Kohlenstoff besteht die Möglichkeit vor und nach dem Reaktor ein Teilstrom abzuziehen. Um insbesondere bei geringen Durchsätzen eine rückwirkungsfreie Teilstromentnahme zu gewährleisten, wird der Teilstrom über einen thermischen Massendurchflußregler (Fa. MKS) auf 4 l/h begrenzt. Da die integrierte Meßgaspumpe des Gesamtkohlenstoffanalysators (Fa. Bernath Atomic) einen Meßgasvolumenstrom von ca. 30 l/h ansaugt, erfolgt ein Differenzabgleich durch Zumischen

von gereinigter Falschluff. Angenehmer Nebeneffekt dieser betriebsbedingten Maßnahme ist die Verdünnung des Meßgasstroms, wodurch sich die Möglichkeit einer Messung in einem wesentlich empfindlicheren Meßbereich eröffnet.

Das Gasleitungssystem besteht überwiegend aus temperierten PTFE-Schläuchen und Verbindungen aus Edelstahl mit Swagelok-Verschraubung. Der Massendurchfluß der Gase wird entweder mittels thermischer Massendurchflußregler (Fa. MKS) geregelt oder mit Präzisions-Schwebekörperdurchflußmesser (Fa. Messer-Griesheim) gemessen und mit Dosierventilen eingestellt. Die Hochspannungserzeugeranlage ist auf eine maximale Betriebsspannung von 100 kV ausgelegt. Für die Messung der netzfrequenten, sinusförmigen Wechselspannung wird ein kapazitiver Spannungsteiler mit einem Übersetzungsverhältnis von 1:1000 eingesetzt. Der Strom wird in der Masseleitung über den Spannungsabfall an einem Meßwiderstand bestimmt. Zur Ermittlung der in den Reaktor eingespeisten Energie werden die Spannung $u(t)$ und der Strom $i(t)$ zeitaufgelöst auf einem Oszillographen registriert. Das mittels angeschlossenen PC berechnete Integral

$$P_{el} = \frac{1}{T_{\text{Periode}}} \int_0^{T_{\text{Periode}}} u(t) \cdot i(t) dt \quad \text{Gl.(6.5)}$$

entspricht der pro Periode eingetragenen Wirkleistung.

Der Versuchsreaktor ist als plattenförmige Elektrodenanordnung mit einer Glasplatte als Barriere ausgeführt (vgl. *Bild 6.9*). Plattenmodule gestatten gegenüber einer konventionellen, konzentrisch-zylindrischen Elektrodenkonfiguration eine einfachere Veränderung geometrischer Parameter und ein besseres Handling (Umbauten, Reinigung, etc.). Da abgesehen von der Metallelektrode alle verwendeten Materialien transparent sind, kann der Entladungsraum zur visuellen Erfassung der Entladungscharakteristik eingesehen werden.

Der Reaktor besteht aus einem Plexiglasgehäuse mit zwei Öffnungen für den Zu- und Ablauf des Gases sowie einer integrierten 2 mm starken Aluminiumplatte (178 x 336 mm²) als Masseelektrode. Diese wird über eine metallische Stiftverbindungen elektrisch nach außen verbunden. Das Dielektrikum (Glasplatte) wird über entsprechende Vorrichtungen auf einen im Reaktor befindlichen Rahmen gepreßt und schließt den Entladungsraum luftdicht ab. Zur Variation der Spaltweite können verschiedene austauschbare Rahmen eingesetzt werden. Die einstellbaren Spaltweiten betragen 2 mm, 3 mm, 5 mm und 7 mm. Das Reaktionsvolumen kann dementsprechend in einem Bereich von 0,17 l (2 mm-Spaltweite) und 0,59 l (7 mm-Spaltweite) verändert werden. Für die Realisierung einer spaltfreien Kontaktfläche und zur Gewährleistung einer einseharen Entladungsanordnung, wird die Glasplatte mit Wasser beaufschlagt, das als Hochspannungselektrode dient.

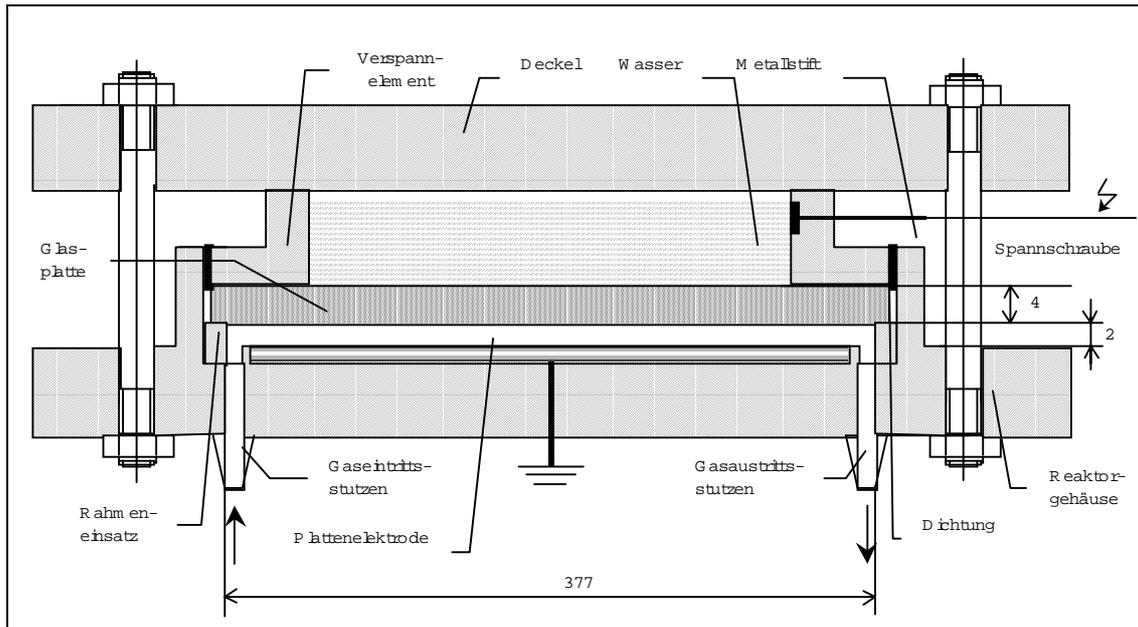


Bild 6.9 Aufbau des Versuchsreaktors im Labormaßstab

6.2.2 Parameterstudien

An Hand von labortechnischen Untersuchungen zum Abbau einer Modellsubstanz lassen sich zunächst wichtige Anhaltspunkte hinsichtlich Ausführung, Betriebsverhalten und Wirksamkeit des Verfahrens gewinnen. Laboruntersuchungen gestatten im Gegensatz zu Betriebsversuchen an der Einäscherungsanlage Messungen unter definierten und konstanten Bedingungen, wodurch sich günstigere Möglichkeiten für eine möglichst genaue Interpretation der Meßergebnisse in Verbindung mit einem besseren Verständnis über die relevanten Prozeßeinflußgrößen eröffnen. Nachfolgend werden Parameter wie Verweilzeit, Feuchte, Temperatur, u.a. auf ihre Auswirkungen auf den Schadstoffabbau in synthetischen Abgasen unter Laborbedingungen untersucht. Wesentliche Bewertungskriterien für die Wirksamkeit des Verfahrens sind neben der erzielbaren Reinigungsleistung, die Selektivität, die Betriebssicherheit sowie der spezifische Energieaufwand.

Zur Charakterisierung der Effizienz des Abbaus an organischen Schadstoffen wird im folgenden der Umsatz U_{TOC} herangezogen, der wie folgt berechnet wird:

$$U_{TOC} = \frac{c_{TOC,ein} - c_{TOC,aus}}{c_{TOC,ein}} \quad \text{Gl.(6.6)}$$

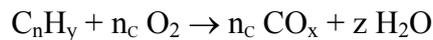
Die Größen $c_{TOC,ein}$ und $c_{TOC,aus}$ kennzeichnen hierbei die Konzentration an organischen Schadstoffen am Reaktoreintritt bzw. -austritt.

Wie bereits beschrieben, wird während des Versuchsbetriebs die organische Schadstoffkonzentration mit einem Gesamtkohlenwasserstoff-Analysator (FID) kontinuierlich bestimmt. Aus der Meßwertanzeige des FID läßt sich die Konzentration einer kohlenwasserstoffhaltigen Modellsubstanz c_s gemäß folgender Berechnungsformel bestimmen:

$$c_s = \frac{n_{C,PG}}{n_{C,S} \cdot r_s} \cdot c_{PG} \quad \text{Gl.(6.7)}$$

Hierin sind c_{PG} der angezeigte Meßwert, $n_{C,PG}$ die Anzahl der Kohlenstoffatome des für die Gerätekalibrierung eingesetzten Prüfgases PG, $n_{C,S}$ die Anzahl der Kohlenstoffatome im Modellsubstanzmolekül und r_s der Responsefaktor. Dieser ist stoffspezifisch und berücksichtigt die unterschiedliche Nachweisbarkeit der in Abhängigkeit von den Bindungsverhältnissen (z.B. mit Sauerstoff) gebildeten Radikale. Für reine, nicht substituierte Kohlenwasserstoffe liegt er etwa bei 1.

Der Kohlenwasserstoffgehalt des aus dem Reaktor austretenden Gasstroms stellt lediglich ein äquivalentes Konzentrationsmaß für eine bestimmte Modellsubstanz dar, da bei der vorliegenden Meßmethodik die konkrete Zusammensetzung der entstandenen Reaktionsprodukte nicht bekannt ist. Aus der stöchiometrischen Bilanz der Oxidationsreaktion nach folgender allgemeiner Reaktionsgleichung



läßt sich der Schadstoffabbau bei Kenntnis der eingesetzten Kohlenwasserstoffe und bekannter Eintrittskonzentration durch meßtechnische Erfassung der Oxidationsprodukte CO_x (CO und CO_2) bestimmen. Auf Grundlage der Kohlenstoffbilanz wird der Abbau organischer Substanzen zu CO_x gemäß folgendem Rechenansatz ermittelt:

$$U_{CO_x} = \frac{c_{CO} + c_{CO_2}}{n_C \cdot c_{TOC,ein}} \quad \text{Gl.(6.8)}$$

Erfolgt ausschließlich eine Schadstoffkonversion zu CO_x , so gilt

$$U_{TOC} = \frac{c_{TOC,ein} - c_{TOC,aus}}{c_{TOC,ein}} = U_{CO_x} = \frac{c_{CO} + c_{CO_2}}{n_C \cdot c_{TOC,ein}} \quad \text{Gl. (6.9)}$$

Neben dem erzielbaren Reinigungsgrad kennzeichnet die in den Reaktor eingespeiste elektrische Energie je Gasvolumen maßgeblich die Wirksamkeit des Verfahrens. Dieses im folgenden als volumenspezifischer Energieeintrag E_v bezeichnete Verhältnis wird meßtechnisch durch Bestimmung der in die Barrierenentladung eingekoppelten Wirkleistung P_{el} und des Gasdurchsatzes D erfaßt.

$$E_v = \frac{P_{el}}{D} \quad [J/l] \quad \text{Gl.(6.10)}$$

Bei der Bewertung der Verfahrensergebnisse müssen erzielbarer Schadstoffumsatz und spezifischer Energiebedarf in Zusammenhang gesehen werden. Als Kenngröße für vergleichende Betrachtungen gibt der plasmachemische Wirkungsgrad η_{TOC}

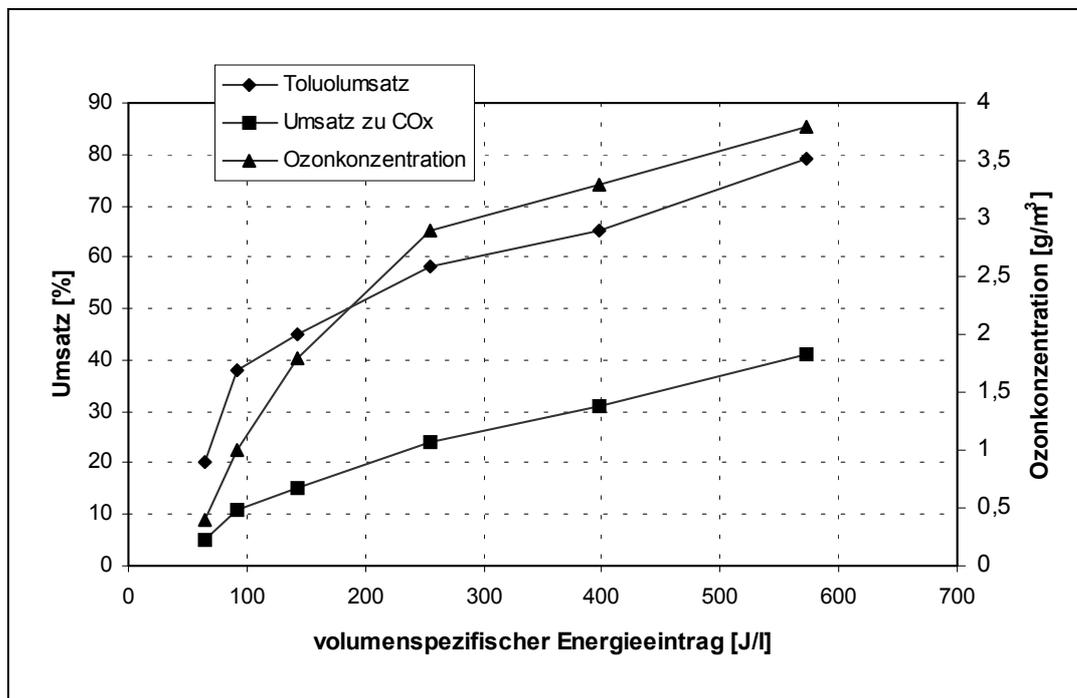
$$\eta_{\text{TOC}} = \frac{C_{\text{TOC},\text{ein}} - C_{\text{TOC},\text{aus}}}{E_v} \quad \text{Gl.(6.11)}$$

Aufschluß über den für eine bestimmte Schadstoffkonzentrationsabnahme erforderlichen spezifischen Energiebedarf.

6.2.2.1 Einfluß des volumenspezifischen Energieeintrages

In den Untersuchungen mit synthetischen Abgasen wurde Toluol als Modellsubstanz gewählt. Bei der Ergebnisdarstellung werden die am Reaktorein- bzw. -austritt mittels FID gemessenen Kohlenwasserstoffe auf toluoläquivalente Konzentrationen umgerechnet und der Umsatz entsprechend als Toluolumsatz ausgewiesen.

Bild 6.10 zeigt beispielhaft den typischen funktionalen Zusammenhang zwischen Toluol-CO_x-Umsatz und volumenspezifischen Energieeintrag. Bei konstantem Abgasvolumenstrom und vorgewählter Reaktorgeometrie wurde der volumenspezifische Energieeintrag durch Variation der anliegenden Spannung verändert.



Versuchsbedingungen Konzentration: 200 ppmv Toluol in trockener, synthetische Luft;
Gasdurchsatz: 200 l/h; Verweilzeit: 2,2 s; Spaltweite: 2 mm

Bild 6.10 Toluol- und CO_x-Umsatz sowie Ozonkonzentration als Funktion des volumenspezifischen Energieeintrages

Erwartungsgemäß steigt der Schadstoffumsatz mit zunehmenden Energieeintrag an. Bei einem Spannungsanstieg erhöht sich die mittlere kinetische Energie der Elektronen, wodurch die Erzeugungsrate reaktiver Spezies und letztlich der Schadstoffumsatz intensiviert werden.

Der Vergleich zwischen Toluolumsatz und Konversionsrate zu CO_x offenbart deutliche Abweichungen, die weder auf Meßungenauigkeiten noch auf Toluol-Kondensatabscheidungen zurückzuführen sind. Da sämtliche kohlenwasserstoffhaltigen Gase meßtechnisch erfaßt werden, ist die Differenz zwischen Toluol- und CO_x -Umsatz nur durch die Entstehung flüssiger sowie fester Reaktionsprodukte (Aerosole, Wandansätze) zu erklären. Die im Rahmen der Untersuchungen deutlich sichtbaren braunen Niederschläge sind als klares Indiz für diesen Sachverhalt zu werten. Die Wandansätze zeichnen sich durch eine geringe elektrische Leitfähigkeit (10^{-13} bis 10^{-17} Ω/cm) sowie eine äußerst klebrige Konsistenz aus. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit bewirken die am Dielektrikum abgeschiedenen Beläge keine signifikante Änderung des Entladungsverhaltens. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit das Dielektrikum beim Entladungsbetrieb mit kohlenwasserstofffreier Luft zu regenerieren.

Die Ausbildung von Belägen an den Reaktoroberflächen ist bei der plasmachemischen Stoffwandlung von kohlenwasserstoffhaltigen Gasen eine häufig beobachtete Erscheinung [115, 116]. Das Ausmaß der Aerosol- und Belagbildung hängt hierbei stark von den eingesetzten Kohlenwasserstoffen ab. Aus der Literatur [80] ist bekannt, daß bei nicht halogenierten Aromaten die Neigung zur Belagbildung weitaus stärker ausgeprägt ist als beispielsweise für gesättigte Kohlenwasserstoffe oder halogenierte Kohlenwasserstoffverbindungen.

Die Differenz zwischen Toluol- und CO_x -Umsatz charakterisiert die Bildungsrate von Aerosolen und Belägen. Aus *Bild 6.10* geht hervor, daß sich tendenziell mit zunehmenden volumenspezifischen Energieeintrag der Umsatz zu Aerosolen und Belägen erhöht.

Für die Schadstoffbehandlung in der Barrierenentladung ist neben der Entstehung von flüssigen und festen Nebenprodukten das Auftreten von gasförmigen Sekundäremissionen kennzeichnend. Im nichtthermischen Plasma gelingt selbst bei unendlich langer Behandlungsdauer grundsätzlich keine Totaloxidation der Kohlenwasserstoffe, so daß abgesehen von CO_2 stets in mehr oder minder großen Umfang CO als unerwünschtes Begleitprodukt auftritt. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, daß thermodynamische Gleichgewichtsbetrachtungen auf nichtthermische Plasmasysteme nicht übertragen werden können, da Teilchenkonzentrationen und –geschwindigkeiten vorwiegend plasmaelektrischen Einflüssen unterliegen. In der Konsequenz bedeutet dies eine deutliche Abweichung von der klassischen Boltzmannschen Teilchengeschwindigkeitsverteilung im thermischen Gleichgewicht. Das Auftreten von Konzentrationsverhältnissen fernab thermodynamischer Gleichgewichtskonzentrationen zählt insofern zu den Besonderheiten der Stoffwandlung in nichtthermischen Plasmen.

Bei der Umsetzung von Toluol in trockener Luft überwiegt bezogen auf den CO_x -Umsatz der CO -Anteil (vgl. *Bild 6.10*). In den Untersuchungen waren für Entladungen in trockener Luft unabhängig vom volumenspezifischen Energieeintrag und der Toluolkonzentration am Reaktoreintritt keine nennenswerten Unterschiede hinsichtlich der CO/CO_2 -Verhältnisse am Reaktorausstritt festzustellen.

Das CO/CO₂-Verhältnis lag stets in einer Größenordnung von 1 bis 1,2 und kann unter diesen Entladungsbedingungen annähernd als konstant betrachtet werden.

Unter Einwirkung elektrischer Entladungen können abgesehen von CO und unvollständig oxidierten Kohlenwasserstoffen weitere Oxidationsprodukte aus den Hauptbestandteilen der Luft (N₂ und O₂) entstehen. In *Bild 6.10* ist hierzu der typischen Verlauf der Ozonkonzentration als Funktion des volumenspezifischen Energieeintrages ebenfalls mit aufgetragen. Die Erhöhung der Ozonkonzentration bei steigendem Energieeintrag stimmt dabei mit dem Betriebsverhalten eines klassischen Ozonerzeugers überein.

Aus der umfangreichen Literatur zur Ozontechnik ist bekannt, daß beim luftbetriebenen Ozonerzeuger im nennenswerten Umfang Stickoxide (N₂O, NO, NO₂, NO₃, N₂O₅) entstehen können [117-119]. Messungen der Konzentration an Stickoxiden wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Es ist jedoch davon auszugehen, daß bei der Behandlung organischer Schadgase in Analogie zum luftbetriebenen Ozonerzeuger ebenfalls Stickoxide freigesetzt werden.

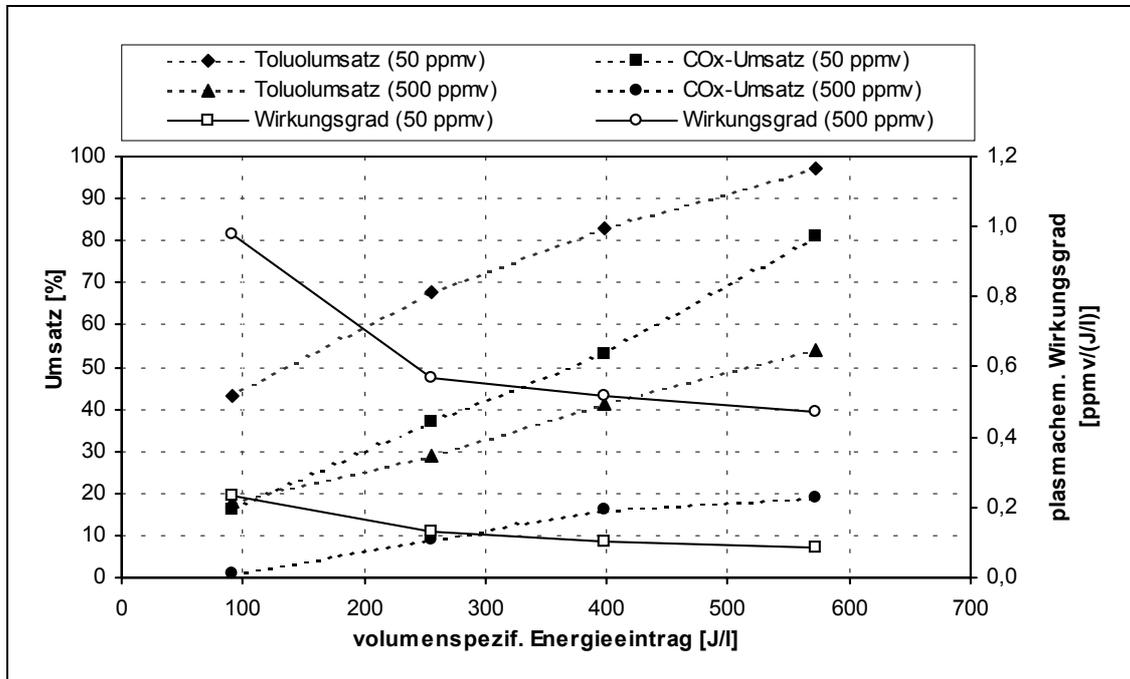
Allgemein gilt festzuhalten, daß bedingt durch die hohe Reaktivität der im nicht-thermischen Plasma erzeugten Spezies parallel zu den erwünschten Abbaureaktionen der Kohlenwasserstoffe vielfältige Konkurrenzreaktionen initiiert werden können, die zum einen aus energetischer Sicht stets als Verlustprozesse zu werten sind. Zum anderen handelt es sich bei den freigesetzten Reaktionsprodukten wie NO_x oder Ozon ebenfalls um Luftschadstoffe. Im Hinblick auf die praktische Umsetzung des Verfahrens schränkt die skizzierte geringe Reaktionsselektivität die Einsatzmöglichkeiten deutlich ein. Aufgrund des Ausstoßes an CO und anderen Schadstoffen kann das Verfahren ggf. nur in Verbindung mit einer oder mehreren nachgeschalteten Reinigungsstufen eingesetzt werden. Die Konversion von CO zu CO₂ durch Oxidation mit Ozon wäre in diesem Zusammenhang sicherlich ein vorteilhafter Verfahrensansatz. Eine Anwendung als einstufiges Verfahren ist nur dann gegeben, wenn beispielsweise die Reduktion hochtoxischer Verbindungen wie PCDD/F zu weniger umweltgefährdenden Substanzen erfolgt und gleichzeitig die Freisetzung an Sekundäremissionen auf ein vertretbares Niveau begrenzt wird.

6.2.2.2 Einfluß der Schadstoffkonzentration

Bild 6.11 dokumentiert den Zusammenhang zwischen Umsatz, plasmachemischer Wirkungsgrad und volumenspezifischer Energieeintrag für zwei unterschiedliche Schadstoffkonzentrationen am Reaktoreintritt.

Bei einem Vergleich der erzielbaren Umsätze ist zunächst zu erkennen, daß der Toluolumsatz bei gleichem volumenspezifischen Energieeintrag mit zunehmender Schadstoffbelastung am Reaktoreintritt abnimmt. Daraus läßt sich die Schlußfolgerung ableiten, daß der Schadstoffabbau unter den zugrunde liegende Plasmabedingungen durch die Anzahl der energiereichen Elektronen bzw. reaktiven Teilchen limitiert wird. Die CO_x-Umsatzkurven spiegeln den gleichen Sachverhalt wider.

Gegenüber dem Betrieb mit 500 ppmv Toluol ergibt sich bei einer Konzentration von 50 ppmv am Reaktoreintritt eine wesentlich geringere Differenz zwischen Toluol- und CO_x-Umsatz. Dies deutet darauf hin, daß die Aerosol- bzw. Belagbildung mit steigender Eintrittskonzentration der Kohlenwasserstoffe zunimmt.



Versuchsbedingungen Konzentration: 50 ppmv bzw. 500 ppmv Toluol in trockener, synthetischer Luft; Gasdurchsatz: 200 l/h; Verweilzeit: 2,2 s; Spaltweite: 2 mm

Bild 6.11 Toluol- und CO_x-Umsatz sowie plasmachemischer Wirkungsgrad als Funktion des volumenspezifischen Energieeintrages und der Toluolkonzentration am Reaktoreintritt

Aus *Bild 6.11* ist weiterhin ersichtlich, daß bei Variation der Parameter Toluoleintrittskonzentration und volumenspezifischer Energieeintrag die den Schadstoffabbau charakterisierenden Kenngrößen Umsatz und plasmachemischer Wirkungsgrad völlig konträr verlaufen. Der plasmachemische Wirkungsgrad erhöht sich demnach mit zunehmender Schadstoffkonzentration am Reaktoreintritt. Für eine gegebene Schadstoffkonzentration konvergiert der plasmachemische Wirkungsgrad bei schrittweise Verringerung des volumenspezifischen Energieeintrages gegen einen Maximalwert. Der zugehörige Abszissenwert kennzeichnet hierbei den volumenspezifischen Mindestenergieeintrag $E_{v,min}$, der aufzubringen ist, um eine Schadstoffmengeneinheit plasmachemisch umzusetzen.

Für praktische Problemstellungen ist die möglichst vollständige Umsetzung der Kohlenwasserstoffe von zentraler Bedeutung. Hohe Umsätze lassen sich insbesondere bei geringen Schadstoffkonzentrationen realisieren. Die Vorgabe einer vollständigen Umsetzung von Schadstoffkonzentrationen > 100 ppmv erfordert hingegen hohe volumenspezifische Energieeinträge bei geringen plasmachemischen Wirkungsgraden.

Im Rahmen einer vergleichenden Betrachtung mit konventionellen Oxidationsverfahren (Hochtemperaturverbrennung, katalytische Nachverbrennung) ist weiterhin zu berücksichtigen, daß bei den thermischen Verbrennungstechniken die im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe Deckungsbeiträge zur benötigten thermischen Energie liefern, wohingegen in einer Barrierenentladung ausschließlich elektrische Energie ohne Nutzung des Wärmegehalts heizwertreicher Abgasbestandteile verbraucht wird. Für die Bewertung der energetischen Effizienz von Barrierenentladung mit herkömmlichen Verbrennungsverfahren ist eine Gegenüberstellung der eingetragenen elektrischen Energie im Plasmareaktor E_v mit der Enthalpieänderung ΔH_L bei der Erwärmung eines Luftstromes aufschlußreich.

$$E_v \cong \Delta H_L = \rho_L \cdot c_p \cdot \Delta T \quad \text{Gl.(6.12)}$$

Anschaulich bedeutet dies, daß bezogen auf einen volumenspezifischen Energieeintrag von ca. 130 J/l (ca. 36 Wh/m³) ein Luftstrom um etwa 100 °C erwärmt werden kann. Ausgehend von einem Betrieb bei Umgebungstemperaturen entspricht beispielsweise der für einen 97%-igen Toluolumsatz (50 ppmv Toluol am Reaktoreintritt) benötigte volumenspezifische Energieeintrag von 573 J/l (vgl. *Bild 6.11*) einer Lufterwärmung um rund 440 °C bzw. 1.100 °C unter Berücksichtigung des Wirkungsgrades für die Stromerzeugung. Dieser Betrag übersteigt die typischen Betriebstemperaturen für die katalytische Nachverbrennung (220-450 °C) bereits um einen Faktor 2 bzw. 5. Bei einem Anstieg der zu behandelnden Schadstofffracht verschieben sich die Verhältnisse noch weiter zugunsten thermischer Verbrennungstechniken. Bereits ab einem Kohlenstoffgehalt von 2 g/Nm³ ist bei neuartigen nichtkatalytischen Verbrennungsverfahren ein autothermer Betrieb ohne Stützfeuerung möglich [120].

Die vereinfachten Vergleichsbetrachtungen zur Energieeffizienz verdeutlichen, daß die Behandlung von Kohlenwasserstoffen in Barrierenentladungen unter energetischen Aspekten nur für mengenmäßig schwach belastete Abgasströme im ppbv-Bereich gegenüber thermischen Verbrennungstechniken bestehen kann.

6.2.2.3 Einfluß der Verweilzeit und der Reaktorgeometrie

In der Literatur [121-123] wird zur Bestimmung der Abbaurate organischer Schadstoffe in Barrierenentladungen häufig folgende Näherungsgleichung vorgeschlagen:

$$\frac{c_{TOC,aus}}{c_{TOC,ein}} = 1 - U_{TOC} = \exp\left(-\frac{E_v}{E_{v,0}}\right) \quad \text{Gl.(6.13)}$$

Der Parameter $E_{v,0}$ kennzeichnet hierin den volumenspezifischen Energieeintrag der erforderlich ist, um die Kohlenwasserstoffkonzentration auf e^{-1} zu reduzieren. $E_{v,0}$ ist eine stoffspezifische Größe, die ansonsten lediglich von der Kohlenwasserstoffkonzentration abhängt [124,125]. Bei gegebener Schadstoffkonzentration am Reaktoreintritt unterliegt der Umsatz unter diesen Voraussetzungen lediglich dem volumenspezifischen Energieeintrag.

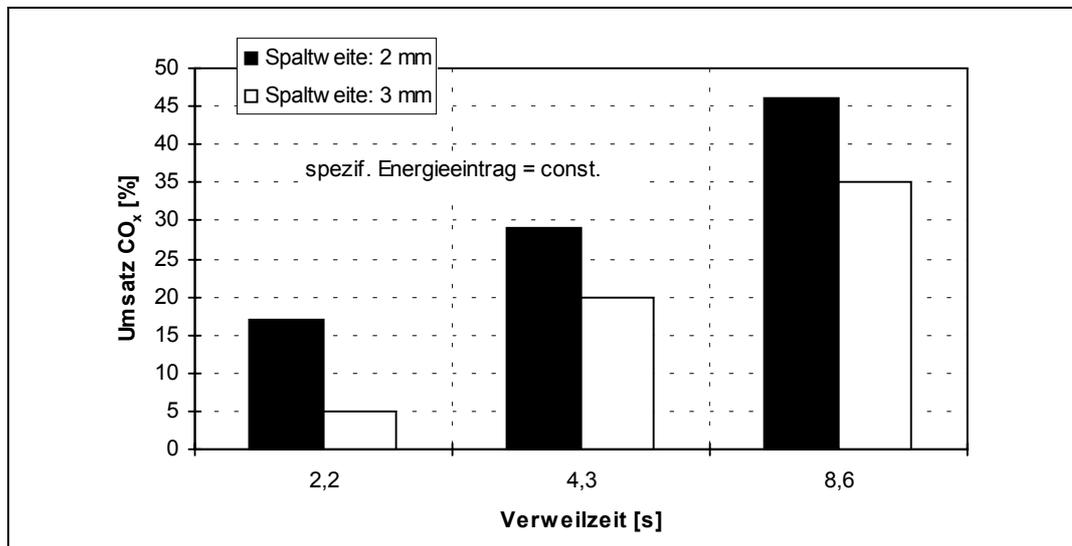
Auf Grundlage der Beziehung

$$E_V = \frac{P_{el}}{D} = \frac{P_{el} \cdot \tau}{V_R} \quad \text{Gl.(6.14)}$$

läßt sich der volumenspezifische Energieeintrag durch Änderung von elektrischer Wirkleistung (Spannung), Reaktorvolumen V_R (Spaltweite) und Verweilzeit τ (Durchsatz) variieren. Bei konstantem volumenspezifischen Energieeintrag stellt sich gemäß Näherungsfunktion in Gl. (6.13) unabhängig von der Einstellung der 3 genannten Parameter stets der gleiche Schadstoffumsatz ein.

Bild 6.12 illustriert hierzu den Zusammenhang zwischen CO_x -Umsatz, Spaltweite und Verweilzeit bei gleichbleibendem volumenspezifischen Energieeintrag. Wie die Meßergebnisse belegen, gibt es bei Variation der Spaltweite als auch der Verweilzeit signifikante Differenzen bzgl. der CO_x -Umsätze. Die Anwendung von Gl. (6.13) ist insofern nicht auf das Betriebsverhalten des eingesetzten Reaktors übertragbar.

Bei der Analyse des experimentellen Befundes ist festzustellen, daß der CO_x -Umsatz mit zunehmender Verweilzeit und bei Verringerung der Spaltweite gesteigert werden kann. Die Ursachen hierfür liegen vorrangig in Änderungen der Erscheinungsform der Barrierenentladung begründet. Da bei konstant gehaltenem volumenspezifischen Energieeintrag die Parameter Verweilzeit und Spannung miteinander gekoppelt sind, muß eine Erhöhung des Gasdurchsatzes (Verringerung der Verweilzeit) durch eine entsprechende Steigerung der angelegten Spannung ausgeglichen werden. Hohe Spannungsamplituden verstärken allerdings die Filamentierung des Plasmas.



Versuchsbedingungen Konzentration: 200 ppmv Toluol in trockener, synthetischer Luft;
volumenspezifischer Energieeintrag: ca. 570 J/l

Bild 6.12 CO_x -Umsatz als Funktion der Verweilzeit und Spaltweite bei konstantem volumenspezifischen Energieeintrag

Bedingt durch die Abnahme der Anzahl der Entladungskanäle verringert sich bei konstantem Durchsatz die Zahl der Wechselwirkungsprozesse der Reaktanden und damit der Schadstoffumsatz.

Die Vergrößerung der Spaltweite führt ebenfalls zu geringeren Filamentdichten in Verbindung mit einer Verschlechterung der Raum-Zeit-Umsätze.

Optimierungsschritte zur Intensivierung des Schadstoffabbaus zielen vor diesem Hintergrund auf eine möglichst homogene Ausbildung des Plasmas. Geringe Spaltweiten und ein Betrieb bei nicht zu hohen Spannungen begünstigen den gleichmäßigen Energieeintrag. Im Hinblick auf eine Verfahrensoptimierung ist dies gleichbedeutend mit der Forderung den volumenspezifischen Energieeintrag anstelle eines Spannungsanstiegs vorzugsweise durch Erhöhung der Verweilzeit zu steigern [124]. Der Umsetzung dieser Forderung sind in der Praxis jedoch enge Grenzen gesetzt, da selbst für vergleichsweise geringe Abgasvolumenströme im Bereich von 3.500 m³/h die Realisierung von Verweilzeiten > 5 s zu nicht praktikablen Reaktorabmessungen führt.

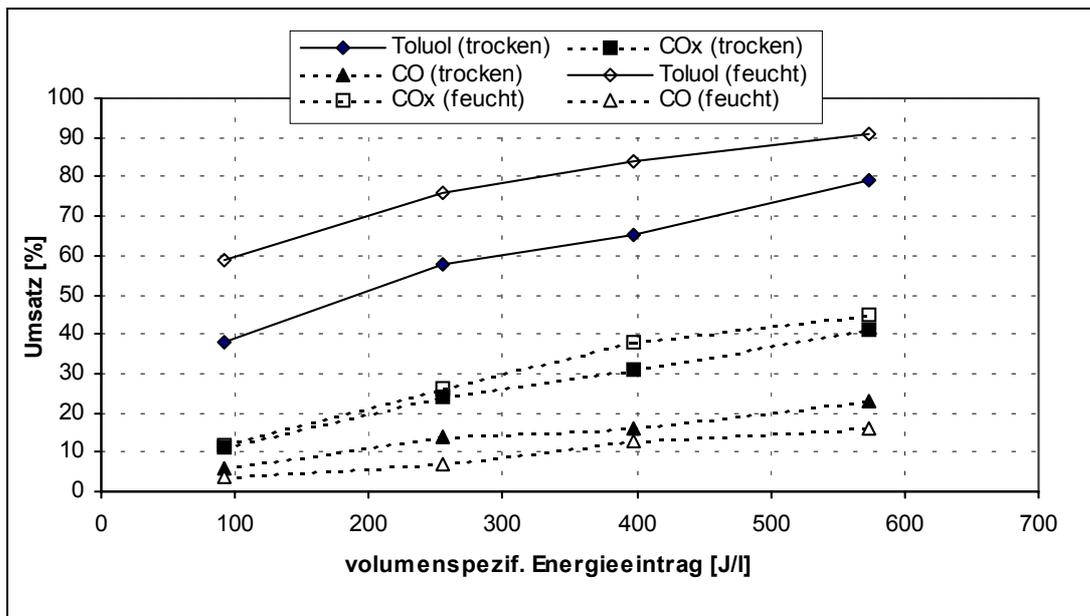
Zur Klärung der Diskrepanz zwischen vorliegendem Meßbefund und experimentell verifizierten Ergebnissen gem. *Gl. (6.13)* ist es hilfreich, Unterschiede der jeweils zugrunde liegenden Versuchsbedingungen näher zu beleuchten.

In [123] erfolgt der Leistungseintrag in den Barrierenreaktor hauptsächlich über die Frequenz im Wertebereich von 2.000-4.000 kHz. Da eine über die Netzfrequenz von 50 Hz hinausgehende Frequenzerhöhung mit der in dieser Arbeit eingesetzten elektrischen Versorgungseinrichtung nicht möglich war, wird an dieser Stelle auf in der Literatur beschriebene Zusammenhänge zwischen Erscheinungsform der Barrierenentladung und Frequenz eingegangen.

Optische Untersuchungen in [125] zeigen, daß bei Frequenzen im kHz-Bereich die Verteilung der Entladungsfilamente gleichmäßiger wird und dadurch die Bildung von einzelnen stromstarken Filamenten vermieden werden kann. Schrittweise Frequenzerhöhungen manifestieren sich in einer steigenden Dichte der Entladungskanäle [100]. Auf diese Untersuchungen aufbauend entspricht die Erscheinungsform der Barrierenentladung im kHz-Bereich annähernd der Idealform eines homogenen Plasmas. Unter diesen Voraussetzungen liegt eine gleichmäßige Verteilung der reaktiver Spezies im Entladungsraum vor, deren Anzahl in erster Näherung ausschließlich dem volumenspezifischen Energieeintrag unterliegt. Bei Aufrechterhaltung eines homogenen Plasmas bleibt daher der Schadstoffumsatz für einen bestimmten volumenspezifischen Energieeintrag ungeachtet der Parametereinstellung von Spannung, Frequenz, Verweilzeit und Spaltweite konstant.

6.2.2.4 Einfluß der Abgaszusammensetzung

Grundvoraussetzung für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Barrierenentladungen ist das Vorhandensein von ausreichend Sauerstoff bzw. andere sauerstoffhaltige Verbindungen wie beispielsweise Wasser. Zur Veranschaulichung der Auswirkungen des Wassergehalts auf den Schadstoffabbau zeigt *Bild 6.13* den Zusammenhang zwischen Toluol-, CO_x -, und CO -Umsatz beim Abbau in trockener bzw. feuchter Luft.



Versuchsbedingungen Konzentration: 200 ppmv Toluol; Gasdurchsatz: 200 l/h; Spaltweite: 2 mm; Temperatur: 20 °C

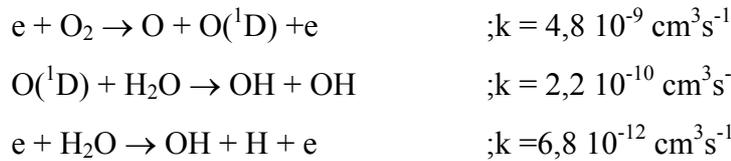
Bild 6.13 Schadstoffumsatz in trockener ($0 \text{ g H}_2\text{O/m}^3$) und feuchter Luft ($14,3 \text{ g H}_2\text{O/m}^3$)

Aus der vergleichenden Betrachtung der Umsatzkurven für den Betrieb bei trockener und feuchter Luft läßt sich schließen, daß offenbar eine höhere Luftfeuchte den Schadstoffabbau intensiviert. Wie eine Gegenüberstellung der zugehörigen CO_x -Umsätze verdeutlicht, erhöht sich jedoch bei Entladungen in feuchter Luft tendenziell die Ausbildung von Wandbelägen. Gemessen am CO_x -Umsatz wird in Gegenwart von Wasser allerdings weniger CO freigesetzt.

Vergleicht man die skizzierten Ergebnisse mit den in der Literatur veröffentlichten Untersuchungen wird deutlich, daß die dargestellten Zusammenhänge bei Übertragung auf andere Stoffsysteme differenziert zu betrachten sind. In [126] wurde bei der Behandlung von toluolhaltigen Abluftströmen ein analoger Sachverhalt beobachtet. Bei der Stoffwandlung von Trichlorethylen [127,128] und Formaldehyd [129] ergab sich hingegen bei Steigerung der Abluftfeuchte eine Umsatzverringerng.

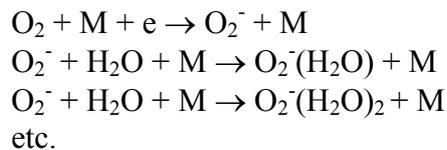
Im Hinblick auf die Interpretation der unterschiedlichen Versuchsergebnisse besteht die Notwendigkeit den Einfluß der Feuchte sowohl auf die Entladungsphysik als auch die eigentliche Plasmachemie näher zu analysieren.

In Anwesenheit von Wasser können unter Einwirkung elektrischer Entladungen Hydroxylradikale entstehen. Für die Freisetzung von OH-Radikalen sind folgende Reaktionspfade von Bedeutung:



Im Hinblick auf Oxidationsreaktionen mit Kohlenwasserstoffen liegen die Reaktionsratenkoeffizienten k (Gesamtzahl der Reaktionen in einer Volumen- und Zeiteinheit) für OH-Radikale deutlich über den entsprechenden Werten für atomaren Sauerstoff ($O(^1D)$, $O(^3P)$) [126,129]. Die Verfügbarkeit von Spezies höherer Reaktivität spricht insofern für eine effektivere Umsetzung in feuchter Luft. Speziell beim Abbau von Trichloräthylen wird demgegenüber die inhibierende Wirkung von Hydroxylradikalen durch Kettenabbruchreaktionen mit Zwischenprodukten wie ClO als Erklärung für den beobachteten gegenläufigen Effekt genannt [127].

Aus Sicht der Entladungsphysik ist von Bedeutung, daß Wasser ebenso wie Sauerstoff eine gewisse Affinität zur Anlagerung von Elektronen hat [130]. Die Abnahme der Elektronendichte verstärkt sich mit zunehmender Luftfeuchte. *Gallimberti* [131] führt diesen Sachverhalt auf die Ausbildung von Sauerstoffclustern zurück:



Da die Energie für die Freisetzung von Elektronen mit der Clusteranzahl ansteigt, verringert sich entsprechend die Plasmadichte und dadurch auch die Zahl reaktiver Spezies. Andererseits geht man davon aus, daß derartige Cluster einen entscheidenden Einfluß auf die Plasmachemie in Barrierenentladungen ausüben können [132]. So wird beispielsweise die Effizienzsteigerung bei der NO_x -/ SO_x -Entfernung in feuchten Rauchgasen auf heterogene Reaktionen mit Clustern und die Aerosolbildung unter Einschluß der Schadgasmoleküle zurückgeführt [133, 134].

Die Tendenz zur Aerosolbildung bei Entladungen in feuchter Luft deckt sich mit dem experimentellen Befund in *Bild 6.13*. Wie sich im Rahmen der Untersuchungen gezeigt hat, kann es bei relativen Luftfeuchten im Sättigungsbereich zu gravierenden Störungen des Reaktorbetriebs kommen. Begünstigt durch elektrische Felder werden an der Isolatoroberfläche Aerosole abgeschieden, die in Verbindung mit der Aufnahme von Luftfeuchte elektrolytisch leitfähige Schichten ausbilden können. Bei hoher Schichtleitfähigkeit und fortschreitender, großflächiger Beschichtung verarmt das Plasma zunehmend, so daß schließlich nur lokal an den verbleibenden Trockenzonen stromstarke Entladungskanäle auftreten. Wegen der geringen Ausdehnung der reaktiven Plasmazone und in Anbetracht der hohen Verlustprozesse durch Radikalrekombinationen sind die erzielbaren Schadstoffumsätze sehr gering. Je nach Verteilung und Ausdehnung der Beläge besteht ferner die Gefahr eines Funktionsausfall der Apparatur durch Kriechstromüberschlag.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Auswirkungen der Feuchte auf den Abbaugrad organischer Verbindungen in Barrierenentladungen schwer abzuschätzen sind und nicht verallgemeinernd werden können. Die verstärkt ausgeprägte Neigung zur Aerosol- bzw. Belagbildung stellt aus verfahrenstechnischer Sicht nicht nur eine unbefriedigende Teilreinigung dar, sondern gefährdet insbesondere bei wasserdampfgesättigter Luft und Taupunktsunterschreitungen den sicheren Reaktorbetrieb.

Da im Rauchgas von typischen Feuerungsanlagen lediglich Sauerstoffkonzentrationen von 3-15 Vol% vorhanden sind, stellt sich mit Blick auf den vorliegenden Anwendungsfall die Frage, inwieweit der Behandlungsprozeß im Plasmareaktor bei Konzentrationen unterhalb des Sauerstoffgehalts von Luft beeinflusst wird. In *Bild 6.14* sind hierzu Meßergebnisse von *Snyder* und *Anderson* [123] dargestellt.

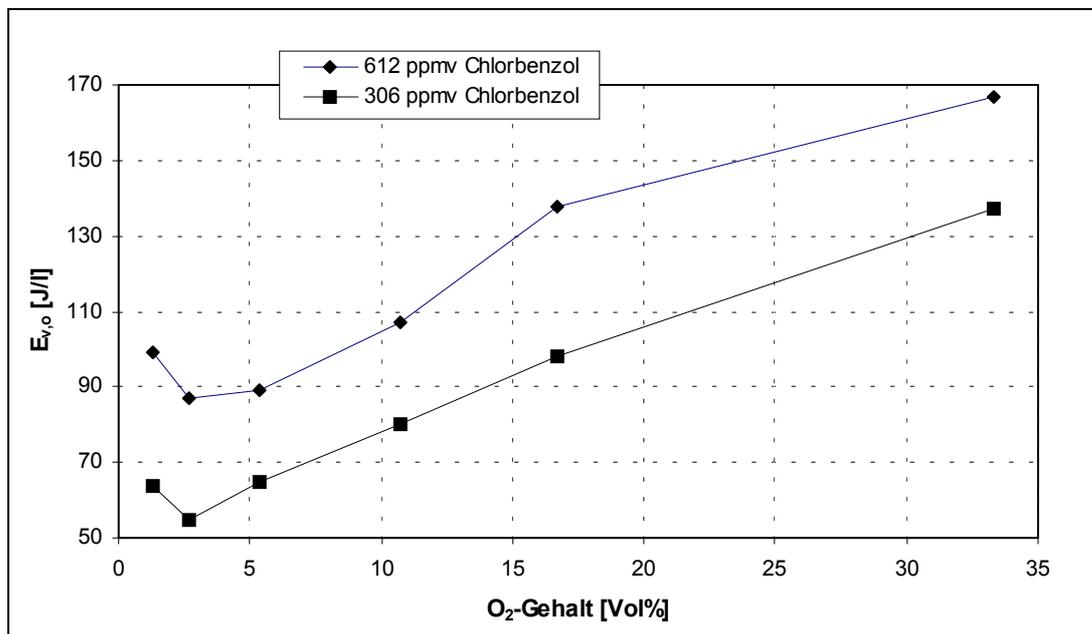
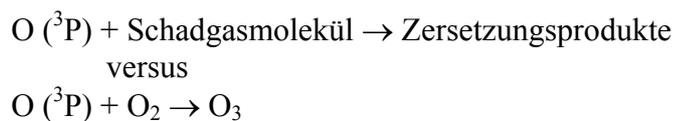


Bild 6.14 Volumenspezifischer Energieeintrag $E_{v,0}$ als Funktion des Sauerstoffgehalts bei der Umsetzung von Chlorbenzol in Argon/Sauerstoff-Gasgemischen mittels Barrierenentladung [123]

Zur Kennzeichnung der Effizienz der Schadstoffumsetzung von Chlorbenzol in Argon/Sauerstoffgasgemischen wird der benötigte volumenspezifische Energieeintrag $E_{v,0}$ für einen Abbau um einen Faktor e^{-1} (vgl. Gl. (6.13)) verwendet. Bei vorgegebener Schadstoffkonzentration am Reaktoreintritt und Variation des Sauerstoffgehaltes durchläuft der $E_{v,0}$ -Wert hierbei ein Minimum. *Snyder* und *Anderson* führen diesen Sachverhalt im Wesentlichen auf folgende Konkurrenzreaktionen zurück:



Ausgehend von einem Sauerstoffgehalt von 3-5 Vol% verringert sich die energetische Effizienz des Schadstoffabbaus mit zunehmender Sauerstoffkonzentration, da unter diesen Bedingungen bevorzugt Ozonaufbaureaktionen stattfinden. Angesichts von Sauerstoffkonzentrationen in Rauchgasen von 3-15 Vol% ist demnach eine Effizienzsteigerung gegenüber dem Betrieb bei Umgebungsbedingungen (ca. 21 Vol% O₂) zu erwarten. Bemerkenswert ist insbesondere der Umstand, daß die durch geringen Sauerstoffgehalt (ca. 3-5 Vol%) und hohe Anteile an unverbrannten Kohlenwasserstoffen gekennzeichneten kritischen Betriebsphasen des Feuerungsprozesses, abweichend vom Betriebsverhalten konventioneller Nachverbrennungsverfahren, gewissermaßen den Optimalbereich für die plasmachemische Umsetzung in Barrierentladungen darstellen. Im Hinblick auf die Totaloxidation der Schadstoffe gilt jedoch festzuhalten, daß bezogen auf den CO_x-Umsatz die Konversion zu CO₂ mit steigendem Sauerstoffgehalt begünstigt wird [129].

Neben Sauerstoff- und Wassergehalt sind bei einer Bewertung der Effizienz des Verfahrens mögliche Rückwirkungen der übrigen Rauchgasbestandteile in Betracht zu ziehen. Auf Grund der vergleichsweise geringen Mengenanteile luftfremder Inhaltsstoffe stimmen bei ansonsten gleichen Randbedingungen die Elektronenenergieverteilungen in Rauchgasen und Luft in guter Näherung überein [134], so daß entladungsphysikalische Aspekte in diesem Zusammenhang von untergeordneter Bedeutung sind. Mögliche Rückwirkungen liegen daher vorrangig in plasmachemischen Vorgängen begründet. Als Verlustprozesse kommen dabei insbesondere Wechselwirkungsprozesse zwischen den unvollständig oxidierten Abgasinhaltsstoffen CO, NO, N₂O und SO₂ in Frage [131-135]. Durch derartige parallel verlaufende Konkurrenzreaktionen stehen somit weniger reaktive Spezies für den oxidativen Abbau organischer Schadstoffe zur Verfügung. Angesichts der komplexen Zusammensetzung von Rauchgasen in Verbindung mit vielschichtigen Wechselwirkungsprozessen ist eine quantitative Abschätzung mit systematischer Differenzierung der Einflüsse auf das Reaktionsgeschehen allerdings nicht möglich.

6.2.2.5 Einfluß der Temperatur

Der Temperatureinfluß läßt sich zunächst an Hand grundlegender physikalisch-chemischer Zusammenhänge rein analytisch bewerten. Grundsätzlich sind wiederum Rückwirkungen auf

- plasmaelektrische Vorgänge
- Reaktionskinetik der Schadstoffwandlung

in eine übergreifende Gesamtbetrachtung einzubeziehen.

Voraussetzung für die Initiierung von Abbaureaktionen ist das Vorhandensein reaktiver Spezies, deren Erzeugungsrate maßgeblich durch die dichterereduzierte Feldstärke E/n beeinflußt wird.

Eine temperaturabhängige Näherungsbeziehung für die Durchschlagfeldstärke E_D läßt sich unter Berücksichtigung von

$$E_D = \frac{U_D(T)}{s} \quad \text{Gl. (6.15)}$$

und einer in der Literatur [136] häufig verwendeten Näherungsgleichung für die Durchschlagspannung U_D

$$U_D = \left(\frac{K_0}{T} + \frac{K_1}{\sqrt{T}} \right) \quad \text{Gl. (6.16)}$$

sowie unter Anwendung des idealen Gasgesetzes für die Stoffmenge n

$$n(T) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad \text{Gl. (6.17)}$$

herleiten. Auf Grundlage von *Gl. (6.15)* bis *Gl. (6.17)* ergibt sich folgender geschlossener Näherungsausdruck für die Durchschlagfeldstärke E_D :

$$E_D = (K_0 + K_1 \cdot \sqrt{T}) \cdot \left(\frac{R}{p \cdot V \cdot s} \right) \quad \text{Gl. (6.18)}$$

Die Verringerung der Durchschlagspannung mit steigender Temperatur nach *Gl. (6.16)* ist anschaulich plausibel, da ein Temperaturanstieg zu einer Erhöhung der Ionenbeweglichkeit der Gasteilchen führt. Bei Erhöhung der Gastemperatur verringert sich gleichzeitig die Zündspannung. Da das Absenken der Durchschlagspannung jedoch stärker ausgeprägt ist [137], hat dies eine Annäherung von Zünd- und Durchschlagspannung zur Folge und bedeutet für den praktischen Einsatz eine Verringerung des Arbeitsbereichs des Reaktors. Dem Betrieb bei höheren Temperaturen sind insofern Grenzen gesetzt, da bei kontinuierlicher Steigerung Zünd- und Durchschlagspannung schließlich zusammenfallen und keine Teilentladungen mehr möglich sind. Bei Einsatz von Borsilikatgläsern als Dielektrika liegt dieses obere Temperaturlimit bei etwa 200°C [138]. Durch Verwendung von reinen Quarzgläsern läßt sich die Einsatzgrenze auf Temperaturen bis 560 °C steigern [138].

Bei konstantem Druck nimmt die Teilchendichte mit steigender Temperatur ab (vgl. *Gl. (6.17)*). In Bezug auf die Durchschlagfeldstärke fällt dieser Einfluß gegenüber der Temperaturabhängigkeit der Durchschlagspannung stärker ins Gewicht, so daß bei höheren Temperaturen die Feldstärke im Entladungsraum letztlich ansteigt (vgl. *Gl. (6.18)*). Abgesehen von der Feldstärke verändert sich die Dielektrizitätszahl ϵ_r des Dielektrikums mit der Temperatur. So bewirkt eine Temperaturerhöhung zunächst einen Anstieg der Dielektrizitätszahl auf Grund der höheren Beweglichkeit der Dipole [139]. Hohe Dielektrizitätskonstanten begünstigen eine homogene und dichte Verteilung der Entladungsfilamente und damit wiederum den spezifischen Energieeintrag [100]. *Bild 6.15* zeigt hierzu experimentell ermittelte Werte für $\cos\varphi$ als Funktion der Temperatur. Die Kosinusfunktion des Phasenwinkels φ gibt hierin das Verhältnis von Wirk- und Scheinleistung S wieder:

$$\cos\varphi = \frac{P_{el}}{S} \quad \text{Gl. (6.19)}$$

Ein Anstieg von $\cos\varphi$ ist gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Wirkleistung durch Verringerung des Blindleistungsanteils.

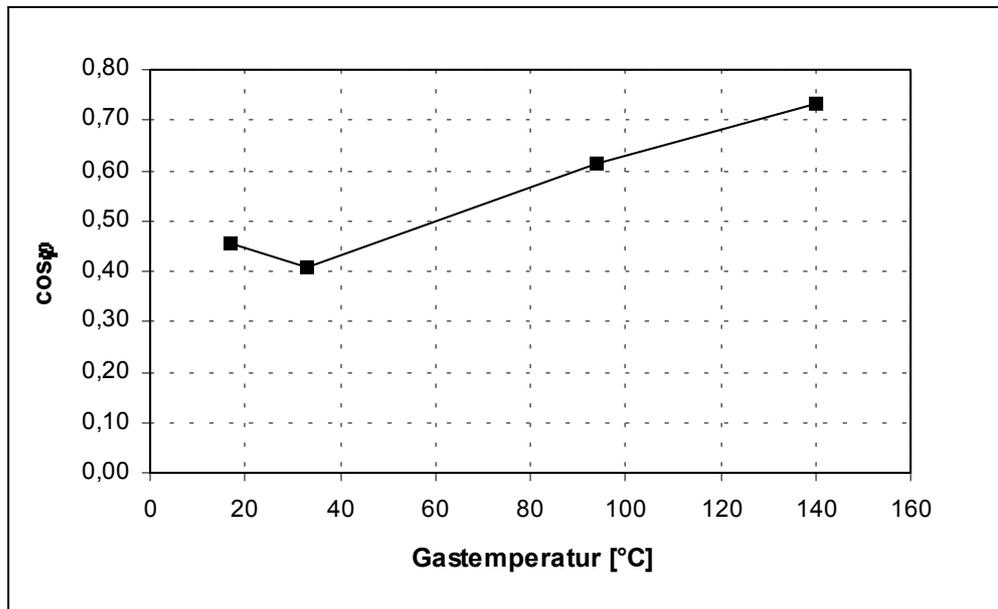


Bild 6.15 Kosinusfunktion des Phasenverschiebungswinkels φ als Funktion der Gastemperatur

Ergänzend ist anzumerken, daß die Dielektrizitätszahl nicht kontinuierlich mit der Temperatur ansteigt, sondern als Folge der mit hohen Temperaturen einhergehenden Störungen der Dipolausrichtung (durch verstärkte Wärmebewegung) wieder absinkt.

Aus reaktionskinetischer Sicht ist zu berücksichtigen, daß die Ratenkoeffizienten im allgemeinen temperaturabhängige Größen sind. In der nachstehenden *Tabelle 6.2* sind Beispiele für Primär- und Folgereaktionen dargestellt. Die Primärreaktionen werden durch Elektronen eingeleitet, so daß die Ermittlung der Produktionsrate der primär erzeugten, reaktiven Spezies die Kenntnis der Elektronenenergieverteilung im nicht-thermischen Plasma voraussetzt. Allgemein können die Ratenkoeffizienten für Elektronenstoßprozesse k_e durch die Verteilung der kinetischen Energien $f(\varepsilon_e)$ der Elektronen, den energieabhängigen Wirkungsquerschnitt $\sigma(\varepsilon_e)$ und die Relativgeschwindigkeit u_{rel} der Stoßpartner wie folgt bestimmt werden [140]:

$$k_e = \int f(\varepsilon_e) \cdot \sigma(\varepsilon_e) \cdot u_{rel} \cdot d\varepsilon_e \quad \text{Gl.(6.20)}$$

Die Elektronenenergieverteilung hängt von der Energieaufnahme der Elektronen aus dem elektrischen Feld ab und ist insofern eine Funktion der dichterreduzierten Feldstärke E/n . Ein Einfluß der Gastemperatur auf die Ratenkoeffizienten der Elektronenstoßprozesse tritt demnach nur mittelbar über die Beziehung für die dichterreduzierte Feldstärke gemäß *Gl. (6.18)* auf. Daraus folgt eine Erhöhung der Ratenkoeffizienten mit zunehmender Temperatur und letztlich eine Ausbeutesteigerung an primären Entladungsprodukten.

<u>Primärreaktionen</u>	
<i>Elektronenstoßprozesse mit neutralen Gasteilchen</i>	
(R1) $e + O_2 \rightarrow O(^3P) + O(^3P) + e$	
(R2) $e + O_2 \rightarrow O(^3P) + O(^1D) + e$	
<u>Folgereaktionen von Schwerteilchen</u>	
(R3) $O^- + O_2 \rightarrow O_3 + e$; $k_a = 5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$ [117]
(R4) $NO_2 + O_3 \rightarrow O_2 + NO_3$; $k_a = 1,2 \cdot 10^{-13} \exp(-2450/T) \text{ cm}^3/\text{s}$ [117]
<i>Abbaureaktionen organischer Schadstoffe (am Beispiel Formaldehyd)</i>	
(R5) $C_2HCl_3 + O \rightarrow CHOCI + CCl_2$; $k_a = 1,66 \cdot 10^{-13} \exp(-1010/T) \text{ cm}^3/\text{s}$ [127]
(R6) $CCl_2 + O_2 \rightarrow COCl + ClO$; $k_a = 1,66 \cdot 10^{-11} \exp(-505/T) \text{ cm}^3/\text{s}$ [127]
(R7) $COCl + O \rightarrow CO_2 + Cl$; $k_a = 1,66 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ [127]

Tabelle 6.2 Beispiele für Primär- und Folgereaktionen bei der Stoffwandlung im nichtthermischen Plasma

Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten der Folgereaktionen k_a – sozusagen Wechselwirkungsprozesse zwischen den „schweren“ Teilchen - lassen sich verallgemeinernd durch folgende Beziehung beschreiben [141]:

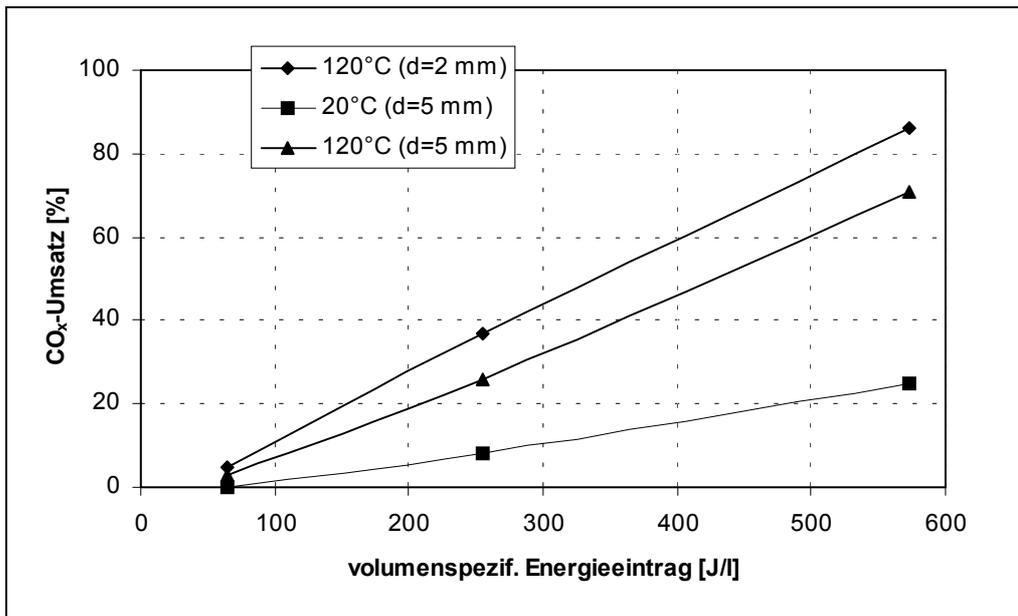
$$k_a(T) = k \cdot T^a \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{T}\right) \quad \text{Gl.(6.21)}$$

Den o.a. Beispielen ist zu entnehmen, daß in einigen Fällen die Temperatur keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt (vgl. (R3) und (R7) in *Tabelle 6.2*). Für die eigentlichen Abbauprozesse organischer Schadgase gilt, daß die Reaktionen bei Temperaturerhöhung praktisch immer schneller ablaufen.

Ein Anstieg der Gastemperaturen zieht abgesehen von den oben beschriebenen Einflüssen auch Veränderungen der Entladungserscheinungen nach sich, die im abgedunkelten Raum visuell beobachtet werden können. Ausgehend von einer filamentartigen Erscheinung bei Umgebungstemperatur bildet sich bei Temperaturen oberhalb von 120 °C eine dunkelviolette homogene Leuchtzone im Entladungsspalt aus. Begleitend zu den visuellen treten akustische Veränderungen auf, die durch einen Übergang von Knistergeräusche in monotone hochfrequente Klangtöne gekennzeichnet sind. Wie bereits mehrfach ausgeführt, stellt eine vollkommen gleichmäßige Entladungserscheinung im Hinblick auf die Effizienz von Stoffwandlungen gewissermaßen den Idealtypus der Barrierenentladung dar.

Bei Vergrößerung der Spaltweite konnte im Temperaturregime oberhalb von 140 °C die ideale Erscheinungsform des Plasmas bis zu Spaltabständen von ca. 5-7 mm aufrechterhalten werden. Gegenüber den gebräuchlichen Elektrodenkonfigurationen mit Spaltweiten von 1-2 mm bietet der Betrieb bei höheren Temperaturen insofern Möglichkeiten zur Vergrößerung der Spaltabstände. Bei vorgegebenen Werten für Abgasdurchsatz und Verweilzeit lassen sich hierdurch ReaktorbaufORMen mit deutlich geringeren Abmessungen realisieren. Ferner verringert sich insbesondere beim Durchsatz staubhaltiger Rauchgase die Verstopfungsgefahr.

Theoretisch ist der Schadstoffumsatz unter der Voraussetzung eines homogenen Entladungsplasmas lediglich eine Funktion des volumenspezifischen Energieeintrags und dementsprechend unabhängig von der gewählten Spaltweite. In *Bild 6.16* sind hierzu Messungen mit unterschiedlichen Betriebstemperaturen und Reaktorspaltweiten aufgetragen. Zur Variation der Betriebstemperatur wurde die gesamte Entladungsvorrichtung in einen bis zu 250 °C temperierbaren Trockenschrank integriert. Da der Trockenschrank mit einem transparenten Sichtfenster versehen ist, konnte der Entladungsraum auch bei geschlossener Tür eingesehen werden. Die elektrischen Anschlüsse und Gasleitungen wurden durch die Entlüftungsschlitze geführt. Während der Versuchsdurchführung mußte der Trockenschrank ausgeschaltet werden. Die zwischen Versuchsbeginn und -ende gemessene Temperaturabnahme lag stets unterhalb 5 °C, so daß annähernd konstante Versuchsbedingungen gegeben waren.



Versuchsbedingungen Konzentration: 200 ppmv Toluol in feuchter Luft

Bild 6.16 CO_x-Umsatz und volumenspezifischer Energieeintrag bei Variation von Spaltweite und Gastemperatur

Bild 6.16 verdeutlicht zunächst für einen Reaktor mit 5 mm- Spaltweite, daß der Schadstoffumsatz durch Temperaturerhöhung signifikant verbessert werden kann. Da sich mehrere Einflußfaktoren additiv überlagern können, lassen sich die Ergebnisse nur qualitativ deuten und in ihrer Gesamtheit quantifizieren.

Als wesentliche Ursachen für die beobachtete Steigerung des CO_x -Umsatzes sind die zunehmende Homogenisierung des Plasmas, eine höhere Ausbeute reaktiver Spezies sowie die bei Wärme schneller ablaufenden Abbaureaktionen in Betracht zu ziehen.

Beim Vergleich der Meßergebnisse für Reaktorgeometrien mit 5 und 2 mm Spaltweite sind bei ansonsten gleichen Randbedingungen (Temperatur, volumenspezifischer Energieeintrag) für den Reaktor mit 2 mm- Spaltweite durchgehend höhere CO_x -Umsätze zu verzeichnen. Dies legt die Schlußfolgerung nahe, daß weiterhin Unterschiede hinsichtlich der Entladungshomogenität bestehen, die jedoch gegenüber dem Betrieb bei Umgebungstemperatur deutlich schwächer ausgeprägt und visuell nicht zu erkennen sind.

Abschließend ist anzumerken, daß der Betrieb bei Temperaturen oberhalb von 100 °C weitere Vorteile mit sich bringt. Bedingt durch die thermische Instabilität des Ozons treten im Abgas des Plasmareaktors allenfalls geringe Ozonkonzentrationen ($\leq 0,1 \text{ g/m}^3$) auf. Weiterhin lassen sich im Hinblick auf hohe Abgasfeuchten Kondensationserscheinungen am Dielektrikum unterdrücken [142], wodurch die Effizienz und Betriebssicherheit der Entladungsapparatur gesteigert werden kann.

6.3 Untersuchungen mit realen Rauchgasen im technischen Maßstab

6.3.1 Reaktoraufbau

Für die Durchführung von Betriebsversuchen an Einäscherungsanlagen wurde ein Barrierenreaktor im technischen Maßstab entwickelt, der zur Behandlung von Rauchgasströmen im Temperaturbereich bis maximal 200 °C geeignet ist. Der schematische Aufbau der Apparatur geht aus *Bild 6.18* hervor.

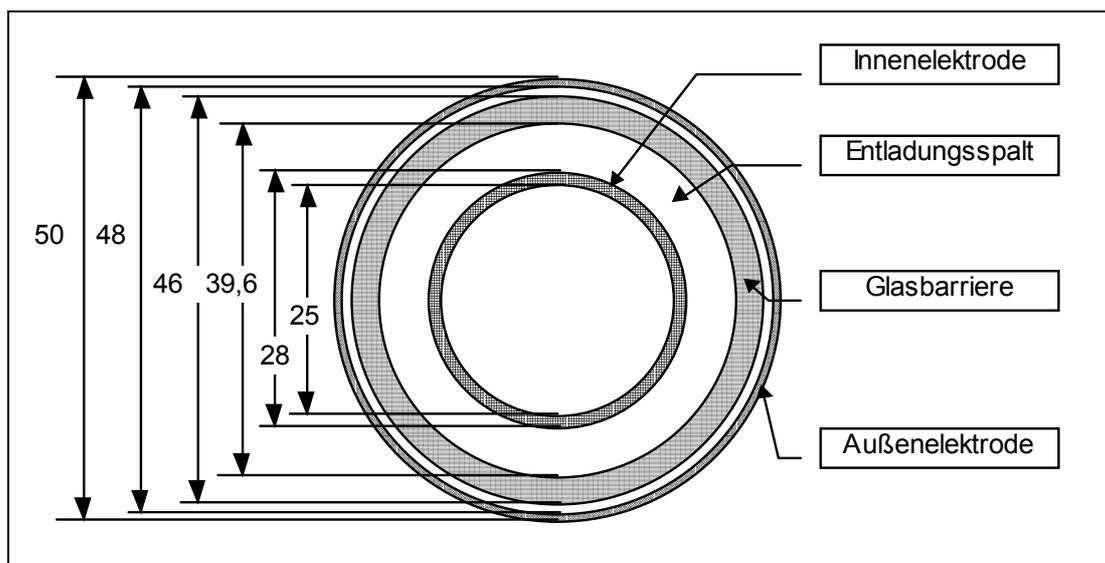


Bild 6.17 Entladungsgeometrie im Ringspalt einer Entladungsröhre des Barrierenreaktors

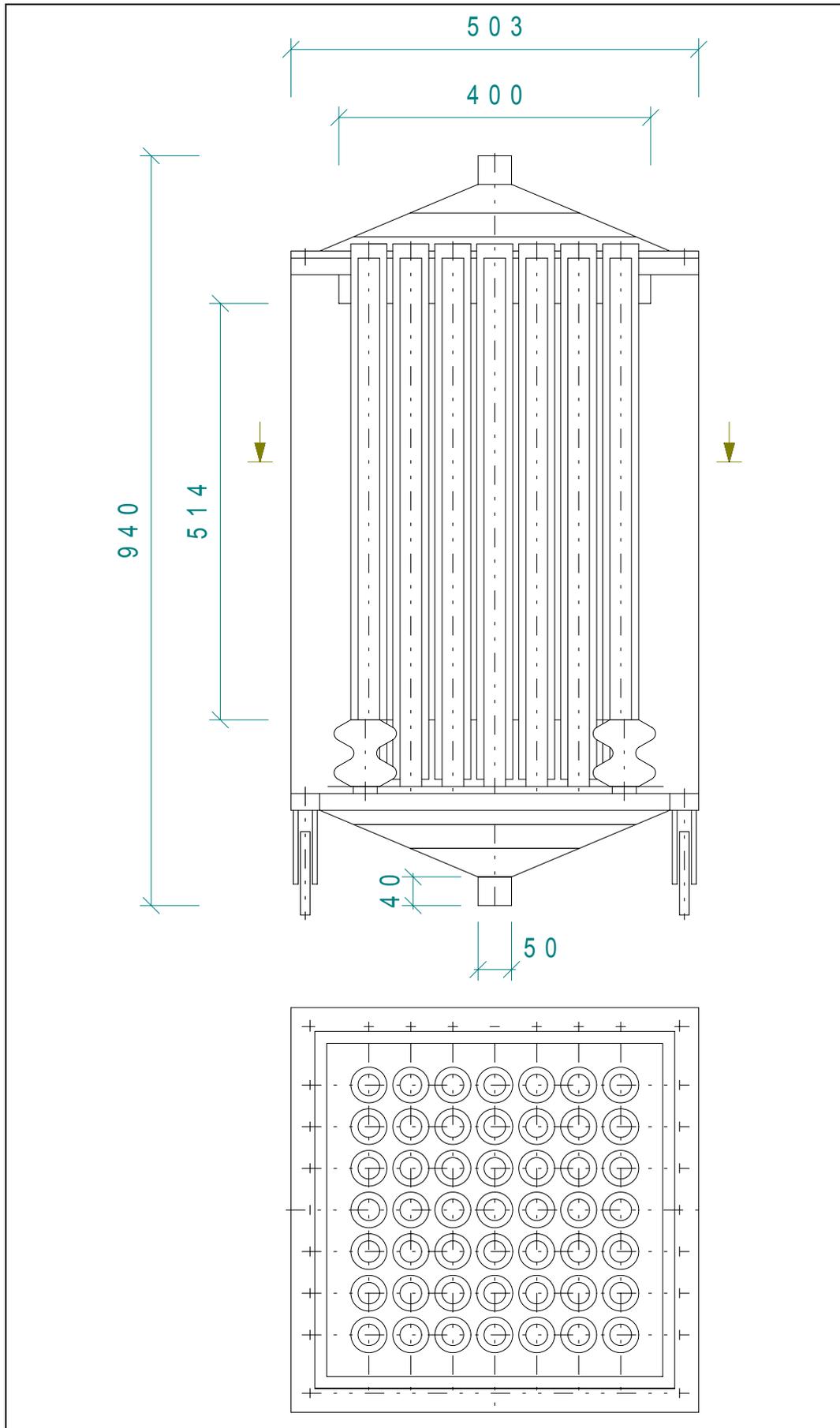


Bild 6.18 Aufbau des Barrierenreaktors (Längsschnitt (oben); Querschnitt (unten))

Der Reaktor setzt sich aus insgesamt 45 koaxial angeordneten Glasrohrbarrieren zusammen. Jedes Modul besteht aus einer Innenelektrode mit einem Außendurchmesser von 28 mm sowie einer Außenelektrode mit einem Außendurchmesser von 50 mm. Zwischen den Elektroden befindet sich jeweils ein Glasrohr aus Borsilikat mit 46 mm-Außendurchmesser und 3,2 mm Wandstärke. Hierdurch entsteht zwischen der Innenelektrode und der Innenseite des Glasrohres ein axialer Entladungsspalt von 5,8 mm (vgl. *Bild 6.17*). Die Außenelektroden sind starr miteinander verbunden und bilden einen stabilen Fundamentrahmen, der auf 4 Stützisolatoren aus Porzellan aufliegt. An der Unterseite der Isolatoren ist ein Lochblech befestigt, welches als Auflagefläche für die Innenelektroden dient. Die Innenelektroden haben an beiden Enden jeweils 3 kleine Stiftschrauben als Abstandshalter zur koaxialen Fixierung der Glasrohre.

Oberhalb der miteinander verschweißten Außenelektroden ist ein Zwischenblech mit 45 Bohrungen (Durchmesser 48 mm) zur Befestigung und Zentrierung der Glasrohre angeordnet. Die oberen Enden der Glasrohre sind mit fest anliegenden Silikonringen versehen und werden lediglich in das Zwischenblech gehangen. Durch das Eigengewicht der Glasrohre schließen die überstehenden Ringe die Bohrungen gasdicht ab. Hierdurch ist gewährleistet, daß das Abgas nur den Entladungsspalt zwischen Innenelektrode und Glasbarriere durchströmt (vgl. *Bild 6.19*). Bei Dauerbetrieb, unter höheren Temperaturen sowie Ozoneinfluß unterliegen die Dichtungen einem erhöhten Verschleiß, so daß ein regelmäßiger Austausch vorzusehen ist.

Ein gewisser Abstand zwischen Außenelektrode und Glasrohr ist konstruktionsbedingt sowie auf Grund der Toleranz der gefertigten Glasrohre nicht zu umgehen und empfiehlt sich, um Glasbruch durch Wärmespannungen, u.ä. bei zu starrer Fixierung vorzubeugen. Neben dem eigentlichen Reaktionsraum existiert somit je nach Paßgenauigkeit ein zusätzlicher bis zu einem Millimeter breiter Spalt zwischen Außenelektrode und Dielektrikum. Entladungen in diesen strömungstoten Zwischenräumen sind als Energieverlust anzusehen.

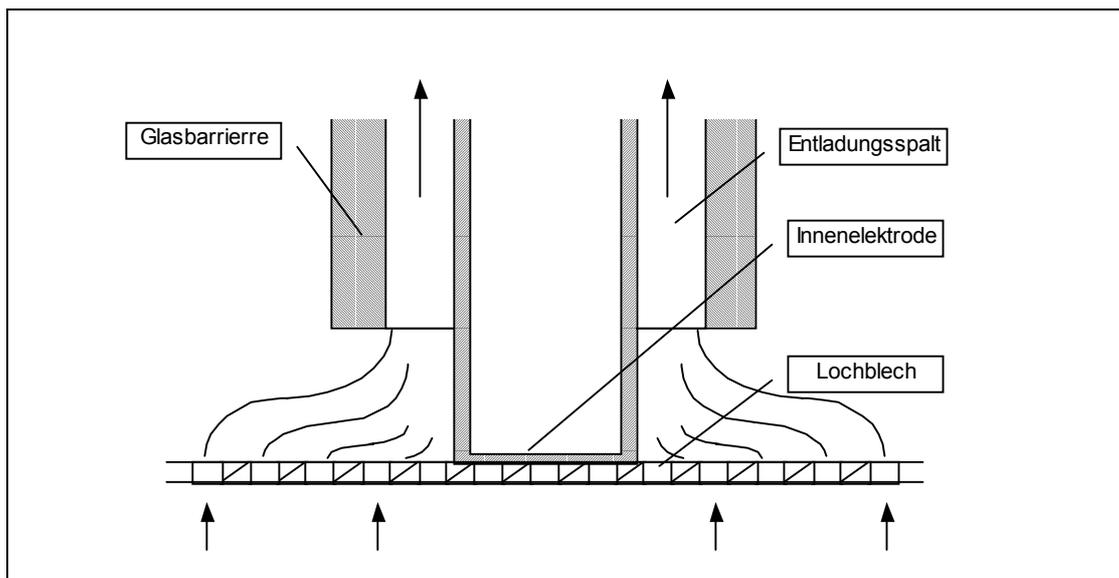


Bild 6.19 Schematische Darstellung der Stromlinien bei der Durchströmung eines Entladungsspalts

Im Betrieb durchströmt das Abgas den Reaktor von unten nach oben. Das Lochblech, welches den elektrischen Kontakt zu den Innenelektroden herstellt, ist auf Masse gelegt und dient gleichzeitig zur Vergleichmäßigung der Strömung (vgl. *Bild 6.19*). Die Außenelektroden sind mit der Hochspannungsleitung verbunden und durch ein großzügig bemessenen Abstand vom geerdeten Gehäuse entfernt angeordnet.

6.3.2 Schaltungstechnische Varianten bei der praktischen Umsetzung

Bei der Anwendung von Barrierenentladungen zur Reinigung PCDD/F-haltiger Rauchgasströme aus Einäscherungsanlagen bestehen zunächst verschiedene Möglichkeiten für eine prozeßtechnische Einbindung in die Rauchgasreinigungslinie. Je nach Wahl des Dielektrikums liegt der obere zulässige Temperaturbereich für Glasmaterialien bei etwa 550 °C. Da der Einsatz konventioneller Gewebefilter auf Betriebstemperaturen bis ca. 180 °C limitiert ist [143], besteht oberhalb dieses Temperaturbereichs die Notwendigkeit staubhaltige Rauchgasströme zu verarbeiten. Im Hinblick auf die konzeptionelle Umsetzung des Verfahrens kann dementsprechend eine Unterscheidung zwischen der Anordnung vor dem Gewebefilter, gekennzeichnet durch hohe Staubbelastungen („High Dust“-Bereich) und der Integration im „Low Dust“-Bereich hinter dem Gewebefilter erfolgen.

Für eine Einbindung des Reaktors in den „High Dust“-Bereich sprechen die skizzierten Vorteile, die sich durch den Betrieb bei möglichst hohen Temperaturen eröffnen. Der Durchsatz staubhaltiger Rauchgasströme birgt allerdings die Gefahr von Betriebsstörungen, die beispielsweise durch Staubablagerungen hervorgerufen werden. Zur Vermeidung flächenförmiger Staubablagerungen wurden bei der Reaktorkonzeption ganz bewußt vergleichsweise große Entladungsspaltweiten vorgesehen. Der gewählte Elektrodenabstand von 5,8 mm übersteigt die Spaltweiten typischer Elektrodengeometrien von Ozonerzeugern um etwa einen Faktor 5. Eine Vergrößerung des Spaltabstandes ist wie bereits in *Kap.6.2.2.3* aufgezeigt mit Nachteilen hinsichtlich der Entladungscharakteristik der Barrierenentladung behaftet und führt bei Umgebungstemperaturen u.a. zu einer zunehmenden Filamentierung des Entladungsplasmas. Kennzeichnend für diesen Betriebsmodus ist das Auftreten einzelner, stromstarker Entladungskanäle, so daß dementsprechend der Ausnutzungsgrad des vorhandenen Reaktionsraumes gering ist.

Temperaturerhöhungen begünstigen jedoch die Vergleichmäßigung des Entladungsplasmas, so daß mit steigenden Betriebstemperaturen Möglichkeiten zur Vergrößerung der Spaltweite gegeben sind. Bei einer Spaltweite von ca. 6 mm ist im Temperaturbereich oberhalb 150 °C in Bezug auf die Homogenität des Plasmas mit keinen nennenswerten Beeinträchtigungen zu rechnen.

Zur Klärung der Fragestellung, inwieweit eine Integration des Plasmareaktors in den „High Dust“-Bereich unter betriebssicherheitstechnischen Aspekten zu vertreten ist, wurde der in *Bild 6.20* dargestellte Versuchsstand konzipiert.

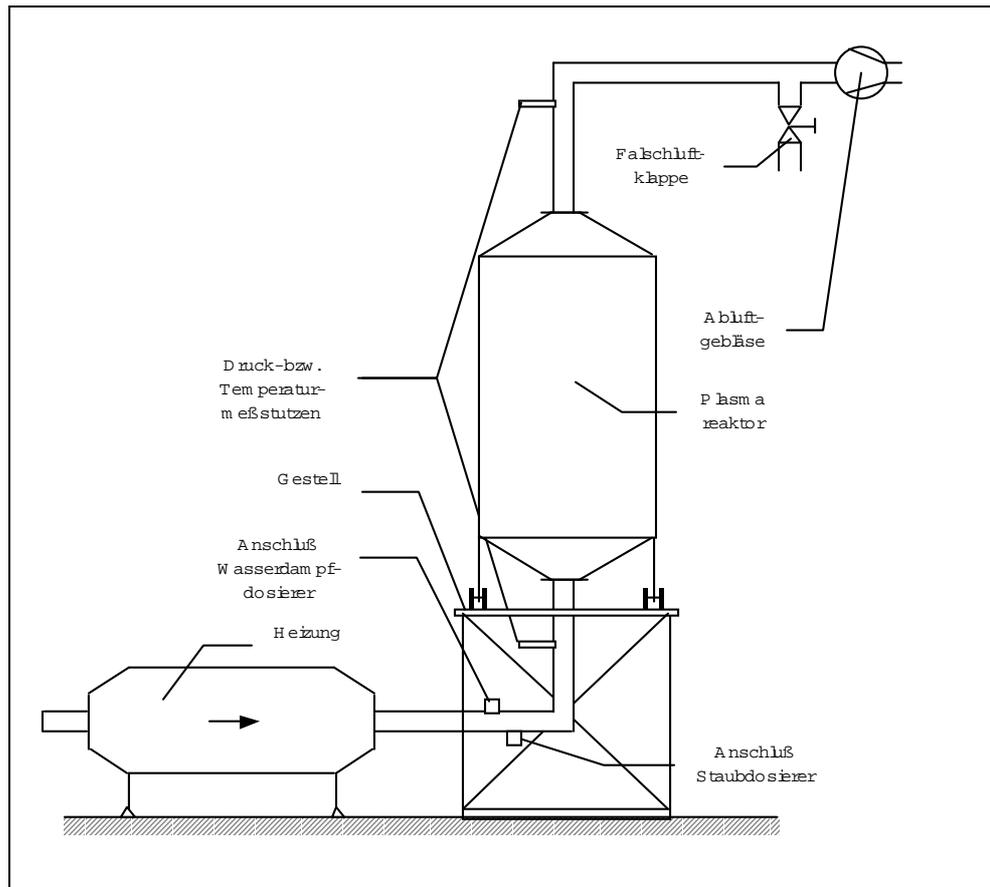


Bild 6.20 Aufbau des Versuchsstandes zur Untersuchung der Wirkung von staubhaltigen Abgasströmen auf das Betriebsverhalten des Plasmareaktors

Während des Versuchsbetriebs wird Umgebungsluft mittels saugseitig angeordneten Gebläse durch eine elektrische Heizung zur Luftvorwärmung und anschließend durch den Plasmareaktor gefördert. Bei maximalen Luftdurchsatz von $120 \text{ Nm}^3/\text{h}$ erfolgt die Einstellung geringerer Volumenströme mittels Falschluffklappe. Zur Vermeidung von Wärmestauungen kann bei Vollast der Heizung der Volumenstrom auf minimal $30 \text{ Nm}^3/\text{h}$ verringert werden. Die Anschlußleistung der Heizung ermöglicht unter den zugrunde liegenden Durchflußmengen Lufttemperaturerhöhungen bis ca. 170 °C . Um den Wärmeverlust möglichst gering zu halten, sind Heizung und Reaktor einschließlich Verbindungsleitungen mit Isolierungen aus Mineralwolle verkleidet. In der Zuleitung zum Reaktor befinden sich Anschlüsse für Staub- und Wasserdampfdosierung. Die Messung des Luftdurchsatzes erfolgt mittels Prandtl-Staurohr. Da der Reaktor nicht mit Sichtfenstern u.ä. versehen ist, können während des Versuchsbetriebs eventuell auftretende Staubablagerungen lediglich indirekt über einen entsprechenden Anstieg des Druckverlustes registriert werden. Zur eindeutigen Klärung bedarf es hierzu nach Versuchsende bzw. vorzeitigem Abbruch einer Demontage, so daß der Innenraum des Reaktors eingesehen und die Glaselektroden zur Sichtkontrolle entnommen werden können.

Der Einfluß von Staubpartikel mit geringen elektrischen Widerständen im Bereich unterhalb $10^4 \Omega\text{cm}$ auf die Vorgänge in Barrierenentladungen läßt sich an Hand einfacher theoretischer Überlegungen abschätzen [144]. Durch Anlagerung von Ladungsträgern können im Entladungsraum der Barrierenentladung positiv bzw. negativ geladenen Staubteilchen entstehen, die im elektrischen Feld eine quer zur Gasströmung gerichtete Kraft erfahren. Staubteilchen hoher Leitfähigkeit geben als geladene Partikel beim Kontakt mit der gegenpoligen Elektrode ihre Ladungen sehr schnell ab. Durch Polarisierung nehmen die Staubpartikel die Ladung der Kontaktelektrode an, so daß die frei beweglichen Staubteilchen als Folge der hiermit verbundenen elektrischen Abstoßungskräfte wiederum in den Gasstrom gelangen können. Der skizzierte Wechsel zwischen Anziehung und Abstoßung führt im Ergebnis zu einer Partikelwanderung durch den Reaktor. Bei Staubpartikel hoher Leitfähigkeit spielen Abscheideeffekte an den Elektroden insofern praktisch keine Rolle.

Im Folgenden werden daher lediglich vergleichsweise hochohmige Stäube im Bereich $10^4 - 10^{11} \Omega\text{cm}$ betrachtet, die in herkömmlichen Elektrofiltern problemlos abgeschieden werden können. Für experimentelle Untersuchungen diene Quarz mit einer mittleren Partikelgröße von $16 \mu\text{m}$ als Versuchsstaub.

Bei den ersten Testversuchen zur Wirkung von staubbeladenen Luftströmen auf das Betriebsverhalten des Plasmareaktors wurde ein Schneckenförderer als Dosiervorrichtung eingesetzt. Bei Verwendung dieser Vorrichtung konnten allerdings nur vergleichsweise hohe Staubkonzentrationen realisiert werden. Die kleinste einstellbare Staubkonzentration bei maximalen Luftstrom von ca. $120 \text{ Nm}^3/\text{h}$ betrug ca. 20 g/m^3 , ein Wert der um mehrere Größenordnungen über dem typischen Konzentrationsbereich in Rauchgasen liegt. Versuche unter den zugrunde liegenden Bedingungen haben dementsprechend nur dann eine gewisse Aussagekraft, wenn das Versuchsergebnis im wesentlichen durch die durchgesetzte Absolutmenge und weniger durch die vorherrschende Staubkonzentration beeinflusst wird. Auf dieser Annahme aufbauend läßt sich das Langzeitbetriebsverhalten des Reaktors, der ansonsten mit deutlich geringeren Staubkonzentrationen beaufschlagt wird, in wesentlich kürzeren Versuchszeiträumen simulieren.

In einem ersten Prinzipversuch wurde der Reaktor etwa eine Stunde lang mit einer durchschnittlichen Staubkonzentration von 20 g/m^3 gefahren. Bei unveränderter Absolutmenge ist dies gleichbedeutend mit einem 72 h – Betrieb und einer Staubkonzentration von 278 mg/m^3 . Ausgehend von einem Druckverlust am Reaktor von rund 3 kPa stieg der Druckverlust bereits nach einstündigem Versuchsbetrieb um etwa einen Faktor 10 an. Hier lag die Vermutung nahe, daß der beobachtete Anstieg maßgeblich durch Staubablagerungen im Reaktor verursacht wird. Eine Sichtkontrolle ergab, daß von der Anströmseite aus betrachtet, etwa die ersten 5 cm des Ringspaltes zwischen Glasrohr und Innenelektrode mit einer dichten, festhaftenden Staubpackung verstopft waren. Selbst Anströmhaube und das Lochblech für die Massekontaktierung waren mit einem Staubkuchen bedeckt.

Bei entsprechenden Vergleichsversuchen ohne Hochspannung traten keine nennenswerten Staubablagerungen an den Reaktorwandungen auf. Angesichts dieses Befundes wird deutlich, daß ungeachtet der Unterschiede zwischen den Entladungsvorrichtungen, in der Barrierenentladung die gleichen Mechanismen und Vorgänge wie bei der Staubabscheidung in klassischen Rohrelektrofiltern zum Tragen kommen. In Gegenwart elektrischer Felder können die Staubpartikel aufgeladen und quer zur Strömungsrichtung zu den Reaktorwandungen transportiert und abgeschiedenen werden. Mit zunehmender Staubbeladungen der Elektroden gewinnen die Abscheidemechanismen einer Kuchenbildenden Staubfiltration an Bedeutung. Sobald der gesamte Entladungsspalt mit einer Staubbrücke verschlossen ist, findet eine reine Kuchenfiltration statt.

In weiteren Untersuchungen wurde ein handelsüblicher Bürstendosierer (Fa. Palas) zur Staubbiosierung verwendet, wodurch Staubkonzentrationen im Bereich von ca. 50 bis 300 mg/m³ eingestellt werden konnten. Bei einer durchschnittlichen Versuchsdauer von 2 bis 5 Stunden konnten in den Versuchsreihen mit unterschiedlichen Staubkonzentrationen keine Änderungen des Druckverlustes festgestellt werden. Nach Öffnen des Reaktors waren bei allen Versuchen wiederum Staubablagerungen an den Reaktorwandungen zu erkennen. In Übereinstimmung mit den ersten Untersuchungen traten die Staubbiederschläge verstärkt am unteren Rohrende der Innenelektrode auf. Trotz des Fehlens einer gegenpoligen Elektrode wurden im Bereich der überstehenden Glasrohrenden (vgl. *Bild 6.19*) ebenfalls Staubablagerungen beobachtet. Dieser Sachverhalt ist möglicherweise auf die lokal hohen Feldstärken an den abschließenden Ecken und Kanten zurückzuführen, so daß vornehmlich an diesen Stellen eine verstärkte Staubabscheidung auftritt. Abgesehen von den benannten Bereichen waren in einigen Entladungsröhren vereinzelt kreisförmige Staubschichten sowohl am Glas als auch an der gegenüberliegenden Innenelektrode auszumachen. Die betroffenen Stellen zeichneten sich i.a. durch markante Unebenheiten der zugehörigen Metallelektrode aus. Hier liegt die Vermutung nahe, daß an diesen Stellen während des Versuchsbetriebes Überschläge stattgefunden haben. Hierbei besteht keine Gewißheit darüber, inwieweit die beobachteten Staubablagerungen Auslöser oder hervorgerufene Begleiterscheinung von Überschlägen sind.

Als Resümee der experimentellen Untersuchungen mit staubbeladenen Gasströmen läßt sich festhalten, daß sich der Reaktor nach einer bestimmten Betriebsdauer unweigerlich mit Staub zusetzt. Dieser Vorgang ist vorrangig eine Funktion der Staubkonzentration, so daß sich bei geringeren Rohgaskonzentrationen der Zeitraum bis zur Ausbildung von Staubschichten an den Elektrodenflächen mit anschließenden Filterkuchenaufbau entsprechend verlängert. Für den Temperaturbereich oberhalb 100 °C war kein signifikanter Einfluß der Feuchte und Temperatur auf das Versuchsergebnis zu erkennen. Angesichts von Gassenabständen typischer Elektrofiltergeometrien im Zentimeterbereich erscheint eine weitere Vergrößerung der Spaltweite hinsichtlich einer Vermeidung von Staubablagerungen im Plasmareaktor nicht zielführend. Als Konsequenz läßt sich hieraus ableiten, daß bei der praktischen Umsetzung unter betriebssicherheitstechnischen Gesichtspunkten lediglich eine Anordnung im „low dust“-Bereich in Frage kommt.

6.3.3 Versuchsdurchführung und Validierungsmessungen

Im Hinblick auf die Integration des Plasmareaktors in eine Einäscherungsanlage stellt auf Grund möglicher Betriebsstörungen durch Flugaschepartikel lediglich der Einbau hinter der Entstaubungsstufe eine sinnvolle schaltungstechnische Variante dar (vgl. Kap. 6.3.2). Vor diesem Hintergrund erfolgte die Einbindung der Versuchsanlage als geschlossene Teilstrombypaßlinie in einen zwischen Gewebefilter und Saugzug liegenden Rauchgaskanal (vgl. Bild 6.21). Zur Teilstromentnahme war ein Edelstahlrohr (Durchmesser 0,028 m) mit Krümmeraufsatz eingelassen. Die Krümmeröffnung lag in der Rauchgaskanalmitte und entgegengesetzt zur Strömungsrichtung. Während des Versuchsbetriebs wurde der Rauchgasteilstrom mittels Gebläse abgezogen, durch den Plasmareaktor geleitet und wieder in den Rauchgaskanal zurückgeführt. Die Förderung des Abgases erfolgte somit drucklos gegenüber dem Betriebsdruck der Einäscherungsanlage. Über eine Bypaßregelung konnte der Volumenstrom durch den Versuchsreaktor im Bereich von 10-50 Bm³/h variiert werden. Die Bestimmung des Durchsatzes erfolgte kontinuierlich mittels Schwebekörperdurchflußmesser. Am Reaktorein- und -ausgang dienten zwei Thermoelemente zur kontinuierlichen Temperaturerfassung. In die Entnahme- und Rückführungsleitung des Reaktors wurde jeweils ein Sperrventil integriert.

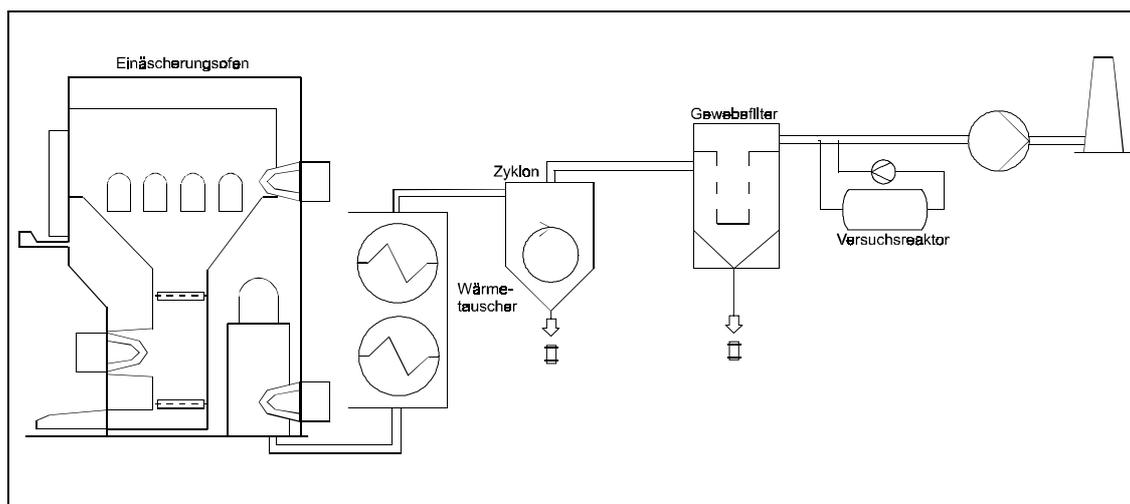


Bild 6.21 Schema der Einäscherungsanlage mit integriertem Plasmaversuchsreaktor

Hinsichtlich der Untersuchungsmethodik ist zu berücksichtigen, daß bedingt durch PCDD/F-Konzentrationen im spurenanalytischen Bereich bei gleichzeitig hoher Hintergrundbelastung an organischen Kohlenwasserstoffen, CO, CO₂ und HCl im Rauchgas die freigesetzten Reaktionsprodukte von PCDD/F-Stoffwandlungsprozessen nicht isoliert erfaßt werden können. Informationen zur Reinigungsleistung der Versuchsanlage lassen sich einzig und allein auf Grundlage der Ermittlung der PCDD/F-Konzentrationsänderung durch zeitgleiche Probenahme am Ein- und Austritt gewinnen. Für eine fundierte Beurteilung des Verfahrensergebnisses ist insofern die Qualität der Probenahme von ausschlaggebender Bedeutung. Grundsätzlich gibt es kein geeignetes Referenzmaterial, um die Präzision der PCDD/F-Bestimmung zu bewerten.

Die Qualität verschiedener Probenahmetechniken wird auf Basis der Streuung von zeitgleichen Doppelbestimmungen mit zwei identischen Probenahmesystemen ermittelt. In DIN EN 1948 [58] werden drei unterschiedliche, als gleichwertig anzusehende Probenahmeverfahren

- Filter/Kühler-Methode
- Verdünnungsmethode
- Gekühltes-Absaugrohr-Methode

festgelegt. Die entsprechenden Verfahrensvalidierungen umfassen einen PCDD/F-Konzentrationsbereich von ca. $0,1 \text{ ngTE/m}^3$ und mittlere Staubbelastungen von $1\text{-}15 \text{ mg/m}^3$ sowie Probeflußraten zwischen $0,5\text{-}4 \text{ m}^3/\text{h}$ bei maximaler Probenahmezeit von 8 Stunden. Abgesehen von den in DIN EN 1948 beschriebenen Verfahren wurden in der Vergangenheit weitere PCDD/F-Probenahmetechniken praktiziert [145] für die größtenteils Verfahrenskenngrößen gemäß VDI 2449, Bl.1 [146] vorliegen.

Die verschiedenen Probenahmesysteme unterscheiden sich durch die Art, Anzahl und Anordnung der PCDD/F-Sammelvorrichtungen. Als Sammeleinheiten für gasförmige und auf Partikeln adsorbierte PCDD/F kommen Filter, Kühler mit Kondensatabscheider, Impinger sowie Feststoffadsorber zur Anwendung.

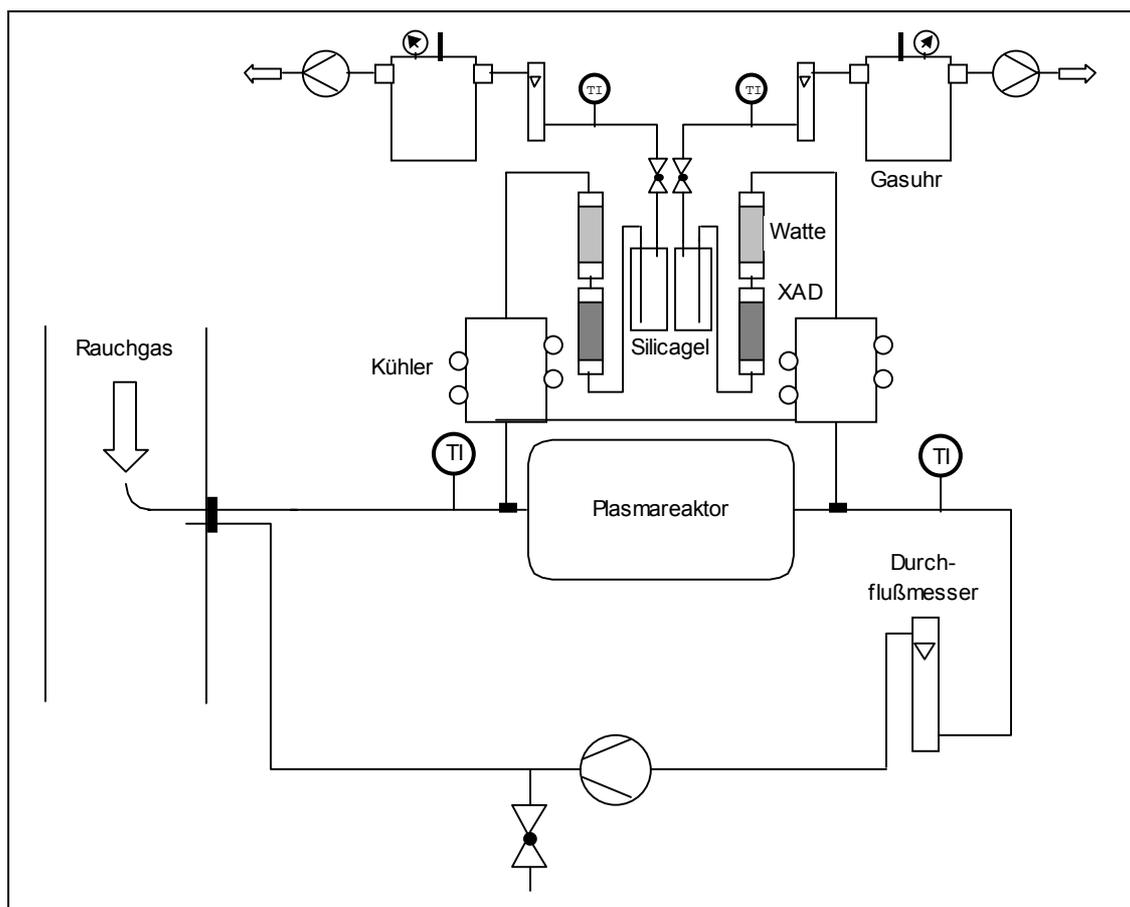


Bild 6.22 Probenahmesystem zur Bestimmung der PCDD/F-Änderung im Plasmabarrierenreaktor

Für die Bestimmung der PCDD/F-Konzentrationsänderung im Plasmabarrierenreaktor wurde in der vorliegenden Arbeit das in *Bild 6.22* schematisch dargestellte Probenahmesystem verwendet. Der Systemaufbau zeichnet sich durch zwei identische Probenahmeverrichtungen aus, die am Reaktorein- bzw. -austritt in die Abgasleitung eingebunden wurden. Eine Entnahmeeinheit bestand im wesentlichen aus einem mittig entgegen der Strömungsrichtung angeordneten Rohrkrümmer (Durchmesser 0,004 m), Kondensatabscheider, Adsorptionskolonne bestehend aus Quarzwatte- und XAD-2-Kartusche, Trockenturm sowie Absaugpumpe mit Regelventil, Strömungsmesser und Gasuhr. Letztere diente zur Bestimmung des abgesaugten, trockenen Proben- gasvolumens. In Verbindung mit einer Temperatur- und Druckmessung konnten die ermittelten PCDD/F-Konzentrationen auf den Normzustand umgerechnet werden.

Vor der Probenahme wurde die Probenahmeapparatur auf Dichtheit geprüft, indem der Krümmer verschlossen und die Pumpe eingeschaltet wurde. Bei Dichtheit evakuiert die Pumpe das System, so daß die Anzeige des Durchflußmessers auf Null abfällt. Während der Probenahme wurde ein Teilstrom überisokinetisch abgesaugt, über eine beheizte Edelstahlleitung der Kondensationsstufe zugeführt und auf Temperaturen kleiner 20°C abgekühlt. Sämtliche mit dem Probengas in Berührung kommenden Flächen bestanden aus Glas bzw. Edelstahl. Die Dauer der zeitparallelen Probenahme am Reaktorein- und austritt wurde entsprechend den Forderungen nach 27.BImSchV auf mindestens 6 Stunden festgelegt. Nach Beendigung der Probenahme wurden zunächst alle gasführenden Teile der Apparatur mit Aceton und Toluol sorgfältig gespült. Die Spül- lösung wurde mit dem Kondensat vereinigt und anschließend gemeinsam mit den Adsorberkartuschen dem Analyselabor übergeben. Die eingesetzten Betriebsmittel, wie Quarzwatte- und XAD-2-Kartuschen, wurden bereits von Seiten des Analyselabors aufbereitet, gereinigt und mit ^{13}C -markierten Standards gespikt.

Die Entnahme des Teilstroms aus dem Rauchgaskanal erfolgte unter überisokinetischen Bedingungen. Der Aspekt einer repräsentativen Teilstromentnahme entsprechend der Zusammensetzung im Hauptgasstrom ist im Zusammenhang mit Untersuchungen zum PCDD/F-Abbau im Barrierenreaktor von untergeordneter Bedeutung und wurde nicht weiter untersucht. Die Genauigkeit der zeitparallelen Probenahme am Ein- und Austritt ist hingegen für die Beurteilung der Reinigungsleistung eine notwendige Voraus- setzung. Daher wurden im Rahmen von Validierungsmessungen bei Betriebsstillstand (ohne Betriebsspannung) des Barrierenreaktors jeweils zeitgleich Proben am Ein- und Austritt des Reaktors entnommen. In *Tabelle 6.2* ist hierzu beispielhaft der Vergleich einer zeitgleich durchgeführten Doppelbestimmung wiedergegeben. Insgesamt lieferten Parallelbestimmungen zufriedenstellende Übereinstimmungen der Meßwerte, so daß eine hinreichende Genauigkeit für PCDD/F-Bilanzmessungen am Plasmareaktor vorausgesetzt werden konnte.

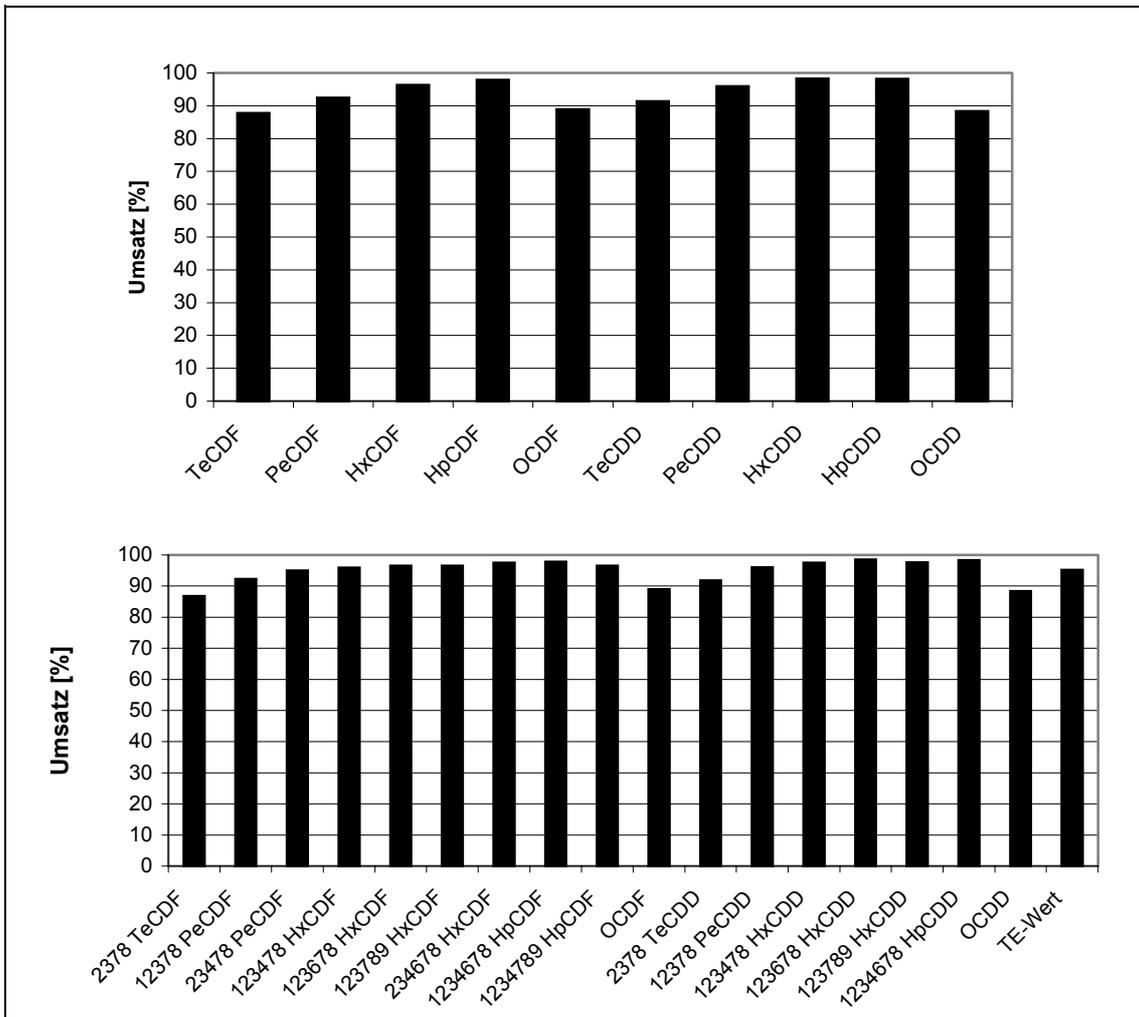
Bezeichnung	Messung Reaktoreintritt [pg/m ³]	Messung Reaktorausritt [pg/m ³]	Prozentuale Abweichung [%]
Summe-TeCDF	83.426	99.562	-19
Summe-PeCDF	32.890	35.595	-8
Summe-HxCDF	6.282	8.073	-29
Summe-HpCDF	425	33	22
OCDF	17	12	32
TE bis OCDF	123.040	143.574	-17
2378-TeCDF	2.855	3.327	-17
12378-/12348-PeCDF	2.836	3.056	-8
23478-PeCDF	1.811	2.283	-26
123478-/123479-HxCDF	731	921	-26
123678-HxCDF	672	867	-29
123789-HxCDF	46	52	-14
234678-HxCDF	350	500	-43
1234678-HpCDF	292	230	21
1234789-HpCDF	38	26	30
Summe-TeCDD	14.597	15.347	-5
Summe-PeCDD	7.927	8.679	-9
Summe-HxCDD	2.855	4.540	-59
Summe-HpCDD	269	233	13
OCDD	44	27	37
Te bis OCDD	25.691	28.827	-12
2378-TeCDD	590	571	3
12378-PeCDD	662	770	-16
123478-HxCDD	129	173	-34
123678-HxCDD	169	254	-50
123789-HxCDD	243	353	-45
1234678-HpCDD	62	54	14
Te bis OCDF/D	148.731	172.400	-16
7 TF (entspricht I-TEQ)	2.492	2.898	-16
Wiederfindungsrate	[%]	[%]	
¹³ C ₁₂ -12378-PeCDF	97,6	92,4	
¹³ C ₁₂ -123789-HxCDF	90,8	73	
¹³ C ₁₂ -1234789-HpCDF	98,7	99	

Tabelle 6.2 PCDD/F-Vergleichsmessung einer zeitgleichen Probenahme am Ein- und Austritt des Plasmareaktors (ohne Betriebsspannung)

6.3.4 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

6.3.4.1 Experimentelle Untersuchungen zum PCDD/F-Abbau

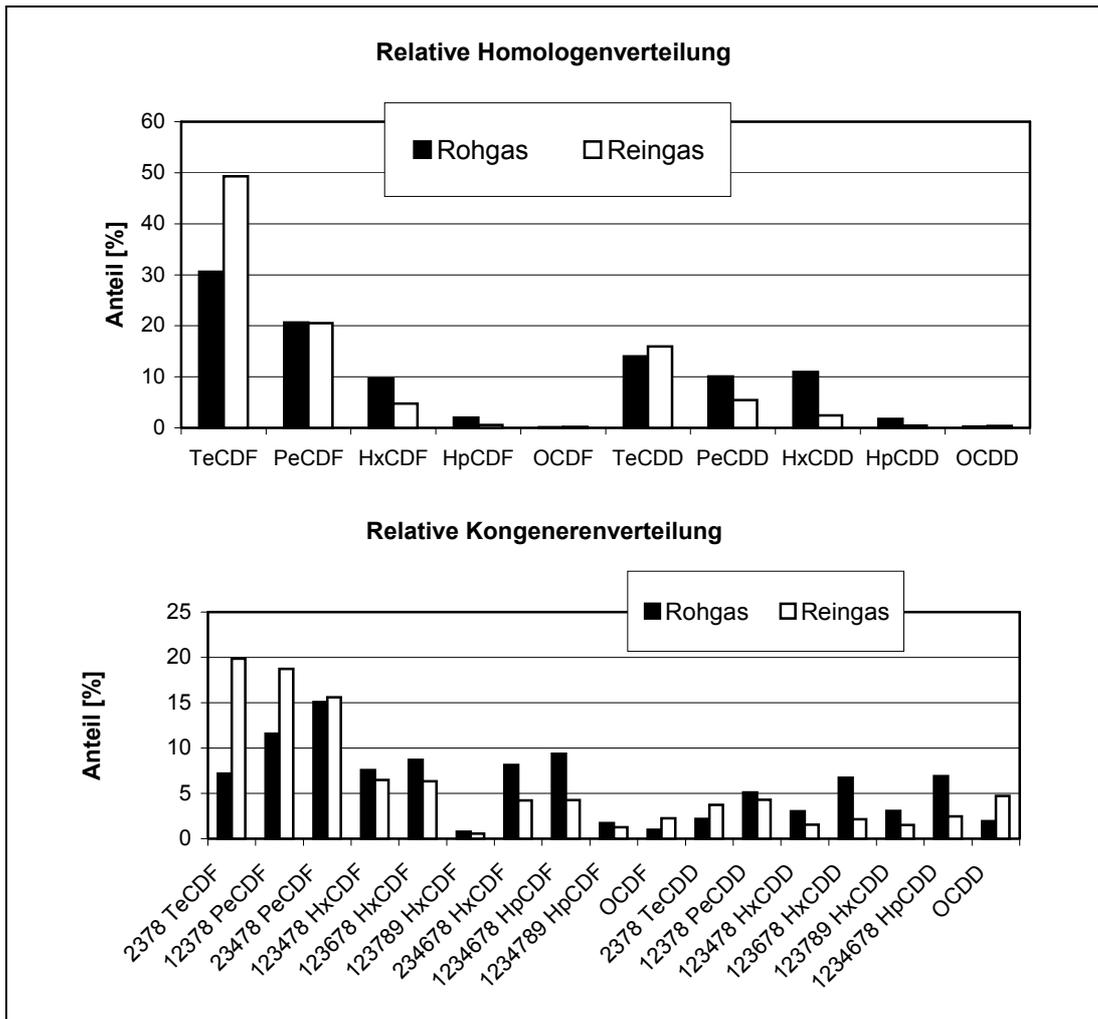
Bild 6.23 dokumentiert exemplarisch das Ergebnis eines Betriebsversuchs. Ausgehend von einem PCDD/F-Summenwert von $0,72 \text{ ng TE/m}^3$ im Rohgas wurde im skizzierten Beispiel ein PCDD/F-Reingaswert deutlich unterhalb von $0,1 \text{ ng TE/m}^3$ erzielt.



Reaktortemperatur: 114°C ; Betriebsspannung: 13 kV ; Durchsatz: $26 \text{ Bm}^3/\text{h}$; Probenahmedauer: $16,5 \text{ h}$
 TE-Werte: Rohgas ($0,7206 \text{ ngTE/m}^3$); Reingas ($0,0376 \text{ ngTE/m}^3$)

Bild 6.23 Einzelumsätze der Homologen und Kongeneren im Barrierenreaktor

Beim Vergleich der Einzelumsätze der Homologen und Kongeneren variieren die Abbauraten in einem Bereich von $86,7\%$ bis $98,5\%$. Bei durchweg hohen Einzelumsätzen liegen vornehmlich die Abbauraten der OCDD/F unterhalb des Durchschnittswerts.



Reaktortemperatur: 114°C; Betriebsspannung: 13 kV; Durchsatz: 26 Bm³/h; Probenahmedauer: 16,5 h
D/(F+D): Rohgas (0,37); Reingas (0,25)

Bild 6.24 Relative Homologen- und Kongenerenverteilung des Rauchgases vor und nach der Behandlung im Barrierenreaktor

In *Bild 6.24* sind die entsprechenden relativen Verteilungen der Homologen und Kongeneren dargestellt. Die Verteilungsmuster im Roh- und Reingas weichen signifikant voneinander ab. Sowohl im Roh- als auch im Reingas überwiegen die niedrigchlorierten PCDD/F. Im Vergleich sind die Chlorierungsgrade des Rohgases deutlich größer als nach der Rauchgasbehandlung. Die Verschiebung zu niedrigchlorierten Verbindungen ist für das 2,3,7,8-TeCDF am stärksten ausgeprägt. Bei Vergleichsmessungen sind die Dioxinanteile im Rohgas im allgemeinen höher als am Austritt des Barrierenreaktors (vgl. *Bild 6.24*). Die beobachtete reingasseitige Verschiebung zu höheren Furananteilen in Verbindung mit einer Verlagerung zu höheren Anteilen an Tetrafuranen und -dioxinen stimmen mit den aufgezeigten Charakteristiken für die PCDD/F-Abscheidung am Gewebefilter überein. Dieser Sachverhalt legt die Vermutung nahe, daß Staubabscheideeffekte im Plasmabarrierenreaktor einen großen Einfluß auf das Verfahrensergebnis ausüben können.

Die Staubgehalte im mittels Gewebefilter vorgereinigten Abgas am Eintritt des Plasmabarrierenreaktors lagen in einem Bereich von ca. 1-12 mg/m³. Höhere Staubdurchbrüche treten insbesondere beim Beschickungsvorgang (Vollast des Sauggebläses) sowie bei der Druckstoßabreinigung des Gewebefilters auf. Beim Durchströmen des Plasmareaktors erfolgt eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Abscheidung von Flugaschen an den Wandungen. Beim Betrieb des Barrierenreaktors sind derartige rußhaltige Staubbiederschläge rein visuell an den Verfärbungen der Glasrohrflächen zu erkennen.

Mit dem Ziel Voraussetzungen für eine isolierte Bewertung des Verfahrens hinsichtlich der Wirksamkeit zum oxidativen Abbau gasförmiger PCDD/F zu schaffen, wurde ein zusätzlicher Patronenfilter zur Feinreinigung in die Bypassleitung implementiert, so daß der Versuchsreaktor mit nahezu staubfreiem Rauchgas gefahren werden konnte (vgl. Bild 6.25).

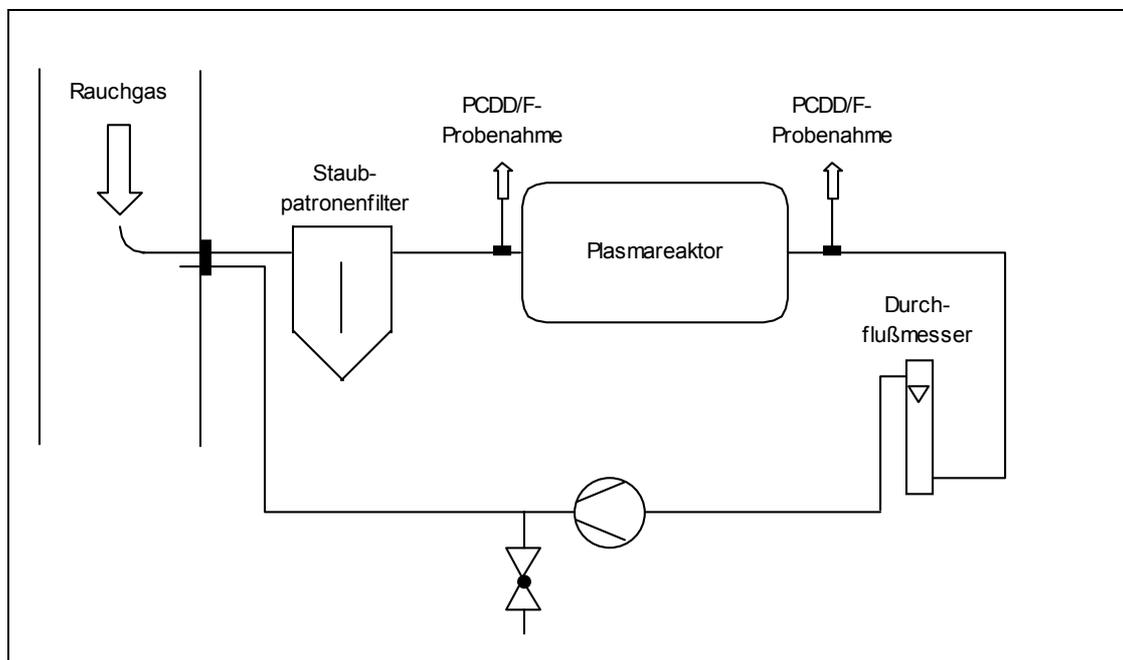
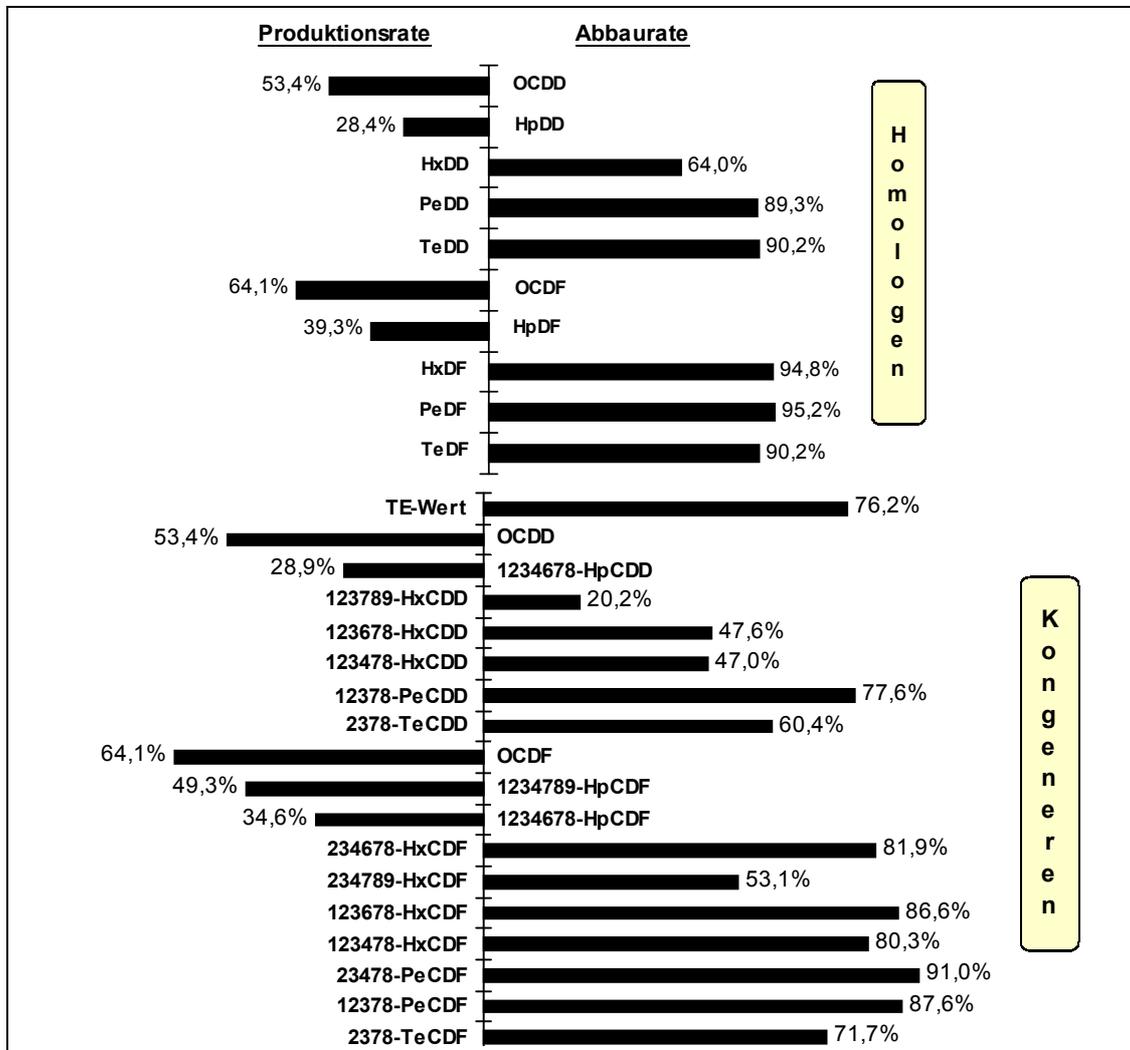


Bild 6.25 Aufbau der Versuchsanordnung zur Charakterisierung des Reaktionsverhaltens gasförmiger PCDD/F

Bild 6.26 zeigt beispielhaft die Auswertung eines Betriebsversuch mit vorgeschaltetem Patronenfilter. Bedingt durch die verbesserte Abscheidung der Feinstäube fällt der PCDD/F-Summenwert von durchschnittlich 0,2-1,25 ng TE/m³ ohne Patronenfilter auf Eintrittskonzentrationen kleiner 0,1 ng TE/m³ ab. Wie bei der skizzierten Messung in Bild 6.26 konnte bei allen Meßkampagnen eine Reduzierung der PCDD/F-Konzentration nachgewiesen werden. Bei der Analyse der Einzelumsätze fällt auf, daß unter Einwirkung der elektrischen Entladungen vorwiegend die niedrigchlorierten PCDD/F-Verbindungen abgebaut werden. Insbesondere bei den hepta- und octachlorierten Verbindungen war hingegen keine signifikante Verringerung gegenüber der Rohgasbeladung zu erkennen. Im skizzierten Beispiel übersteigen die Konzentrationen der hepta- und octachlorierten Verbindungen am Reaktoraustritt die entsprechenden Eingangswerte. Bei den typischen Entladungsbedingungen im Barrierenreaktor erfolgt wahrscheinlich eine Aufchlorierung der PCDD/F. Der Dekontaminationseffekt beruht

insofern auf einer Chlorsubstitution der H-Atome von niedrigchlorierten toxischen PCDD/F zu höherchlorierten weniger toxischen Verbindungen. Auf Grund der geringen Toxizitätsäquivalenzfaktoren der Hepta- (0,01) und Octaverbindungen (0,001) liegt ihr Anteil am TE-Summenwert i.d.R. unterhalb 2%, so dass die beobachtete Zunahme dieser Substanzen gegenüber dem Abbau der toxischen PCDD/F nicht ins Gewicht fällt.



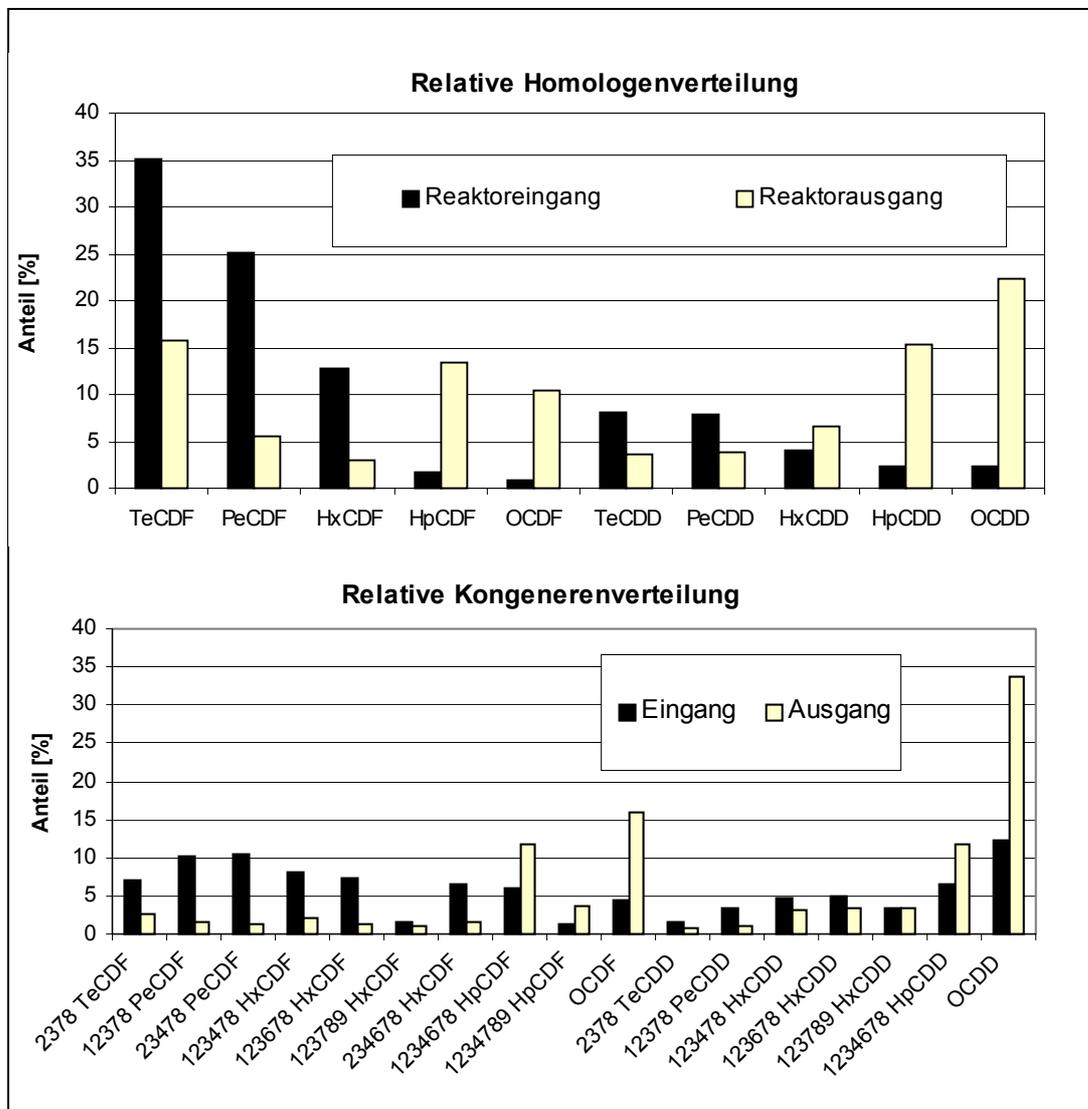
Reaktortemperatur: 122°C; Betriebsspannung: 13 kV; Durchsatz: 26 Bm³/h; Probenahmedauer: 7,5 h
TE-Werte: Rohgas am Reaktoreintritt (0,092 ngTE/m³); Reingas am Reaktorausritt (0,018 ngTE/m³)

Bild 6.26 PCDD/F-Abbau im Plasmabarrierenreaktor beim Betrieb mit vorgeschalteter Feinstaubfiltration

Mögliche Anhaltspunkte für das beschriebene Reaktionsverhalten ergeben sich durch einen Vergleich mit bekannten Reaktionsmechanismen aus der Atmosphärenchemie. In der Troposphäre nimmt die Reaktivität beim Abbau gasförmiger PCDD/F durch OH-Radikale mit steigendem Chlorierungsgrad ab. Hierbei werden die höher chlorierten Dioxine gegenüber den entsprechenden Furanen schneller abgebaut [146]. Überträgt man dieses Reaktionsverhalten auf plasmachemische Prozesse, so treten reingasseitig auf Grund des bevorzugten Abbaus niederchlorierter Verbindungen vorwiegend höher chlorierte PCDD/F auf. Bei der vergleichenden Betrachtung der Homologen- und Kongenerenmuster zwischen Reaktorein- und austritt spiegelt sich dieser Sachverhalt wider (vgl. *Bild 6.27*). Verglichen mit den Verteilungen vor der Rauchgasbehandlung erfolgt am Reaktorausritt eine Verlagerung zu den höher chlorierten PCDD/F. Beim

Anteil der PCDD am Gesamtgehalt übersteigt das Verhältnis am Rektorausgang deutlich den Zahlenwert am Reaktoreintritt.

An insgesamt 6 Probepaaren konnte die Wirkungsweise des Verfahrens hinsichtlich eines Abbaus gasförmiger PCDD/F experimentell verifiziert werden. Die Untersuchungen zum PCDD/F-Abbau haben ergeben, daß ein PCDD/F-Umsatz oberhalb von 90 % möglich ist. Eine Abhängigkeit von der PCDD/F-Konzentration auf den Stoffumsatz konnte im Rahmen des Untersuchungsprogramms nicht festgestellt werden. Hier ist zu beachten, daß bei den Meßkampagnen starke Abweichungen von Parametern wie Sauerstoffgehalt, Feuchte, Temperatur, u.a. zu verzeichnen waren, die ihrerseits vermutlich ebenfalls einen signifikanten Einfluß auf die Abbaurrate ausüben. Auf Grund der Vielzahl möglicher Einflußparameter in Verbindung mit einer hohen Schwankungsbreite sind detaillierte Aussagen hinsichtlich der Auswirkungen auf den Schadstoffabbau nicht möglich. Hierzu könnten erst umfangreiche Messungen genauere Informationen liefern.



Reaktortemperatur: 122°C; Betriebsspannung: 13 kV; Durchsatz: 26 Bm³/h; Probenahmedauer: 7,5 h
 D/(F+D): Rohgas (0,25); Reingas (0,52)

Bild 6.27 Relative Homologen- und Kongenerenverteilung des Rauchgases vor und nach der Behandlung im Barrierenreaktor beim Betrieb mit vorgeschalteter Feinstaubfiltration

6.3.4.2 Fehlerbetrachtungen

Für eine differenzierte Bewertung des experimentellen Befundes besteht die Notwendigkeit die Genauigkeit der PCDD/F-Probenahme mit in die Betrachtung einzubeziehen. Zur Qualitätskontrolle wurden die Hauptsammelvorrichtungen des Probenahmesystems vor der Probenahme mit $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCDF-Standard dotiert. Die Probenahmestandardlösung enthielt jeweils 400 pg $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF und $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF sowie 800 pg $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF in 100 µl Toluol mit einem Anteil von 4% Tetradecan als Keeper. Im Rahmen der PCDD/F-Analyse wurde die Wiederfindungsrate der eingesetzten $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standards ermittelt. Eine hinreichend genaue Probenahme setzt gemäß DIN EN 1948-1 eine Wiederfindungsrate der einzelnen Probenahmestandards oberhalb von 50% voraus. Bei geringeren Wiederfindungsraten der Probenahmespikes besteht der Verdacht auf systematische Fehler oder das Vorliegen von Undichtigkeiten [148].

In *Tabelle 6.3* sind die mittleren Wiederfindungsraten der eingesetzten Standards bei PCDD/F-Messungen im Roh- und Reingas des Plasmareaktors aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß bei den Reingasproben die Wiederfindungsraten von $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF und $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF deutlich unterhalb des geforderten Limits von 50% liegen. Ein Vergleich mit den erzielten Recoveries der dotierten Rohgasproben verdeutlicht, daß als Ursache für die geringen Wiederfindungsraten apparatespezifische und methodische Fehler weitgehend ausgeschlossen werden können. Wahrscheinlicher erscheint die Möglichkeit, daß die aus dem Plasmareaktor austretenden Rauchgase Restkonzentrationen an reaktiver Spezies (Ozon, u.a.) enthalten, die in den Adsorberkartuschen des reingasseitig geschalteten Probenahmesystems Abbauprozesse der verwendeten PCDF-Spikes einleiten können. Über die Möglichkeit PCDD/F-haltige Feststoffe mit Hilfe von Ozon zu zerstören, ist in der Literatur vielfach berichtet worden [149,150]. Der Schadstoffabbau wird dabei im wesentlichen durch Ozonzerfallsprozesse am Feststoffkontakt initiiert.

Unter Zugrundelegung bekannter Versuchsergebnisse [149] zum heterogenkatalysierten PCDD/F-Abbau mittels Ozon wäre demnach ein verstärkter Abbau – gleichbedeutend mit einer geringen Wiederfindungsrate - des $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF gegenüber den höher chlorierten $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards zu erwarten.

Bezeichnung	Mittlere Wiederfindungsrate [%]	
	Rohgas	Reingas
$^{13}\text{C}_{12}$ -12378-PeCDF	93,2	62,1
$^{13}\text{C}_{12}$ -123789-HxCDF	85,3	33
$^{13}\text{C}_{12}$ -1234789-HpCDF	91,7	22,7

Tabelle 6.3 Mittlere Wiederfindungsraten der verwendeten $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standards bei PCDD/F-Probenahmen im Roh- und Reingas des Barrierenreaktors

Diese Annahme stimmt jedoch nicht mit den ermittelten Wiederfindungsraten (vgl. *Tabelle 6.3*) überein, so daß alternative Erklärungen für die geringen Wiederfindungsraten, wie z.B. Störungen bei der Quantifizierung der Standards [151] in Anwesenheit von bestimmten Reaktionsprodukten, ebenso ihre Berechtigung haben.

Bei der Bewertung der ermittelten Wiederfindungsraten ist zu berücksichtigen, daß im Rahmen der PCDD/F-Messungen ausnahmslos validierte und in Übereinstimmung mit einschlägigen Normen und Richtlinien standardisierte Probenahmetechniken sowie Analyseverfahren angewendet wurden. Abweichungen von festgelegten Qualitätsparametern resultieren im vorliegenden Fall allein aus den Grenzen der bekannten und anerkannten PCDD/F-Bestimmungsmethoden.

Auf Grund der vergleichsweise geringen Wiederfindungsraten sind Veränderungen der Probenmatrix während der mehrstündigen Probenahme durch Reaktionen reaktiver Spezies mit abgeschiedenen PCDD/F-Molekülen denkbar. Dies hätte zur Folge, daß die im Anschluß an die Probenahme bestimmte PCDD/F-Konzentration und Verteilung nicht mit dem im Rauchgas vorliegenden PCDD/F-Gehalt übereinstimmt. Inwieweit die skizzierten Effekte auftreten, ist jedoch nicht geklärt. Vor dem Hintergrund unzureichender Wiederfindungsraten der eingesetzten Probenahmestandards sind die Ergebnisse zum PCDD/F-Abbau mit einer nicht quantifizierbaren Meßunsicherheit behaftet.

6.3.4.3 Betriebsverhalten

Im Hinblick auf die großtechnische Anwendung von Plasmareaktoren in Einäscherungsanlagen ist die Betriebssicherheit in Verbindung mit möglichst langen Standzeiten von entscheidender Bedeutung. In diesem Zusammenhang wurde das Betriebsverhalten des Barrierenreaktors in Langzeitversuchen getestet. Hier zeigte sich, daß für die vorgegebene Reaktorkonfiguration und Rauchgastemperaturen zwischen 100-150 °C Betriebsspannungen von maximal 13 kV zulässig sind. Dies entspricht einer Leistung von 3250 VA, wovon etwa 40% auf die eigentliche Reaktorwirkleistung entfallen. Bezogen auf das verfügbare Reaktorvolumen ergibt sich hieraus eine Begrenzung der maximalen Wirkleistungsdichte auf ca. 100 W/l. Höhere Betriebsspannungen führten bereits nach wenigen Betriebsstunden zu Durchschlägen an einzelnen Glasröhren.

Während eines 12-wöchigen Langzeittests konnte die Pilotanlage insgesamt etwa 260 Stunden betrieben werden. Ausgehend von einer Woche mit 5 Arbeitstagen und einem Tagesdurchschnitt von 12 Betriebsstunden entspricht dies einer Anlagenverfügbarkeit von 36 %. Mit Blick auf die Anforderungen an Betriebssicherheit und Standzeiten ist die erzielte Verfügbarkeit nicht zufriedenstellend. Ursache hierfür waren neben prozeßspezifischen Besonderheiten auch konzeptionelle Mängel der Versuchsanlage.

Im praktischen Betrieb ist das Auftreten von Flugaschepartikeln selbst bei einer Anordnung des Plasmareaktors hinter dem Gewebefilter unvermeidlich. Insbesondere Stoßbelastungen von Flugstäuben, z.B. bei der Druckstoßabreinigung des Gewebefilters, erwiesen sich unter praktischen Betriebsbedingungen als bedeutende Störquellen und waren vielfach Ursache für sicherungsauslösende Stromspitzen. Eine Stabilisierung des Entladungsverhaltens auf hohem Niveau war lediglich mit einem zusätzlichen vorgeschalteten Patronenfeinfilter möglich.

Schwierigkeiten bereitete das Anfahren der Anlage, da beim Durchleiten des Rauchgases durch die ausgekühlten Bauteile stets Kondensatbildung auftrat. Abgesehen vom Zeitverlust bis zur Einstellung des Temperatenausgleichs hat sich während des Versuchsprogramms herausgestellt, daß beim Verdunsten von Kondensat z.T. feinkörnige als auch belagartige Rückstände an den Glaswandungen haften bleiben können. In ungünstigen Fällen führten derartige Ablagerungen beim Anlegen von Hochspannung zu Kurzschlußströmen, so daß der Reaktor nicht mehr angefahren werden konnte.

Weitere beobachtete Betriebsprobleme können als Folgeerscheinung der stark korrosiven Wirkung des Rauchgases angesehen werden. Bedingt durch Korrosionsprozesse an Rohrwandungen, u.ä. kommt es zu verstärktem Abrieb in Form von Rostspänen. Diese können beim Durchströmen des Reaktors den Entladungsbetrieb beeinträchtigen. Nach mehrmonatigem Betrieb des Barrierenreaktors waren weiterhin erhebliche Korrosionserscheinungen an allen metallischen Bauteilen zu erkennen.

Während dieses Zeitraum wurde in regelmäßigen Abständen die Reinigungsleistung des Reaktors an Hand der Umsetzung eines Toluol-Luft-Gemisches geprüft. Hierbei wurde innerhalb eines Versuchszeitraums von etwa 10 Monaten mit fortschreitender Betriebslaufzeit eine kontinuierliche Verschlechterung bis auf etwa einen Faktor 3,5 der ursprünglichen Reinigungsleistung festgestellt. Dies ist möglicherweise auf Rostablagerungen an den Kontaktpunkten zwischen hochspannungsführenden Lochblech und den aufliegenden Stabelektroden zurückzuführen, infolgedessen ein großer Anteil der eingetragenen Leistung durch Kriechströme an den Kontaktflächen verloren geht.

7 Zusammenfassung

Einäscherungsanlagen unterliegen einer strengen Zweckbindung und sind aus ethischen, religiösen und kulturellen Gründen nicht mit anderen technischen Verbrennungsanlagen gleichzusetzen. Umweltschutzbezogene Maßnahmen beschränken sich auf stoffliche Primärmaßnahmen und auf die Reinigung der Rauchgase. Seit März 1997 gilt eine bundeseinheitliche Immissionsschutzverordnung (27.BImSchV) für Einäscherungsanlagen, die den Stand der Technik weit stärker berücksichtigt, als dies bisher i.d.R. der Fall war. So wurde in der 27.BImSchV erstmalig der bislang lediglich für Abfallverbrennungsanlagen geltende Emissionsgrenzwert für Dioxine und Furane (PCDD/F) von $0,1 \text{ ng TE/m}^3$ auf einen weiteren Anlagentyp übertragen.

Untersuchungsgegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Bewertung der Emissionen aus Einäscherungsanlagen und die Anwendung von Barrierenentladungen zur Begrenzung der PCDD/F-Emissionen vor dem Hintergrund der 27.BImSchV. Zur Ermittlung des Standes der Technik wurden zunächst im Rahmen einer bundesweiten Erhebung bestehende und geplante Einäscherungsanlagen erfaßt. Die Analyse zum Stand der Technik zeigt, daß Altanlagen, die vor Inkrafttreten der 27.BImSchV errichtet wurden, abgesehen von obligatorisch eingesetzten Staubabscheidevorrichtungen im allgemeinen über keine weitergehenden Rauchgasreinigungstechniken verfügen. Bei Neuanlagen und der Umrüstung von Altanlagen werden im Krematoriumsbereich zur Begrenzung der PCDD/F-Emissionen hauptsächlich Katalysator- und Adsorptionsverfahren eingesetzt.

Aufbauend auf den Erkenntnissen bei Müllverbrennungsanlagen wurde in der Vergangenheit vielfach die Vermutung angestellt, daß beim Betrieb von Einäscherungsanlagen durch optimale Verbrennungsbedingungen und effiziente Staubabscheidung gleichzeitig eine PCDD/F-Minderung unterhalb $0,1 \text{ ng TE/m}^3$ gelingt. Über das Ausmaß der Emissionen an sauren Gasen (HCl, HF, SO_2) oder Stickoxiden fehlten bislang speziell für Einäscherungsanlagen weitreichende Erfahrungswerte. Aus diesem Grund wurden an 3 Einäscherungsanlagen im Krematorium Halle (Saale) umfangreiche experimentellen Messungen durchgeführt, mit denen Aussagen zum Betriebsverhalten und zur Emissionssituation von Einäscherungsanlagen gemacht werden können.

Wie mitgeteilte und eigene experimentellen Messungen belegen, kann durch Einsatz einer Rauchgasreinigungstechnologie, die ausschließlich aus Staubabscheidevorrichtungen (z.B. Gewebefilter) besteht, der PCDD/F-Grenzwert nach 27.BImSchV nicht sicher und langfristig eingehalten werden. Einäscherungsanlagen müssen daher mit einem zusätzlichen Rauchgasreinigungsverfahren zur Begrenzung gasförmiger PCDD/F-Emissionen ausgerüstet werden.

Bei der Analyse der Kongeneren- und Homologenverteilungen der PCDD/F ergaben sich im Mittel für die jeweilige Anlage charakteristische Muster. Bei den in die vergleichende Betrachtung einbezogenen Anlagen entfällt bezogen auf den PCDD/F-Summenwert i.d.R. der größere Anteil auf die Furanverbindungen. Letzteres ist das Ergebnis der vergleichsweise schnellen Rauchgaskühlung ($< 1 \text{ s}$) auf Temperaturen unterhalb $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Auf Grund der hohen feststoffgebundenen Anteile wird bereits am Gewebefilter die PCDD/F-Rauchgaskonzentration deutlich verringert. Nach Passieren des Gewebefilters ist im Rauchgas eine deutliche Verschiebung zu den niedrigchlorierten Verbindungen zu erkennen. Hohe PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas vor dem Staubabscheider sind nicht verallgemeinernd auf höhere Staubgehalte zurückzuführen. Tendenziell nimmt der PCDD/F-Gesamtabscheidegrad mit zunehmender Eintrittskonzentration ab.

Die sichere Einhaltung des CO-Stundenmittelwertes von 50 mg/m^3 ist beim Betrieb von Einäscherungsanlagen mit Problemen behaftet. Hier besteht ein direkter Zusammenhang zwischen CO-Ausstoß und Prozeßphase. Insbesondere unmittelbar nach der Ofenbeschickung und im Zeitraum nach der Verbrennung des Sarges, der die eigentliche Einäscherungsphase kennzeichnet, können kurzzeitig sehr hohe CO-Konzentrationen auftreten. Diese CO-Spitzen zeichnen sich für die beobachteten Grenzwertüberschreitungen verantwortlich. Als Handlungsempfehlung für den Ofenbetrieb läßt sich hieraus ableiten, daß insbesondere während der kritischen Prozeßphasen günstige Bedingungen (Sauerstoffzufuhr, u.a.) für eine optimierte Verbrennung sicherzustellen sind.

Im Ergebnis entsprechender Untersuchungen wird deutlich, daß die vorhandenen Regelungs- und Steuerungseinrichtungen der Ofentechnik gewisse Optimierungsmöglichkeiten zur Unterdrückung der CO-Stoßbelastungen eröffnen, jedoch Grenzwertüberschreitungen nicht absolut ausschließen können.

Hier besteht Klärungsbedarf, inwieweit vereinzelt auftretende CO-Überschreitungen, die aus dem typischen Prozeßverlauf resultieren, seitens der behördlichen Überwachung akzeptiert werden können.

Zur vollständigen Erfassung des CO-Konzentrationsverlaufes und Überwachung des Grenzwertes sind von Seiten der Überwachungsbehörden weitergehende Anforderungen an die verwendeten Meßeinrichtungen hinsichtlich Meßbereich und Erfassungstakt festzulegen. Der Meßbereichsendwert sollte dabei auf mindestens 3.000 mg/m^3 festgesetzt werden, so daß bei der Ausgabe eines Minutenwerts der Grenzfall für eine CO-Überschreitung (d.h. CO-Stundenmittelwert: $3.000 \text{ mg/m}^3 \div 60 = 50 \text{ mg/m}^3$) meßtechnisch erfaßt wird.

Im Rahmen des Meßprogramms wurden neben CO und C_{ges} die Schadstoffkomponenten NO, NO₂, N₂O, HCl, HF und SO₂ kontinuierlich bestimmt. Im Hinblick auf den zeitlichen Konzentrationsverlauf sind insbesondere für SO₂ gewisse Parallelen zur entsprechenden CO-Entwicklung zu erkennen. Legt man die Anforderungen für Müllverbrennungsanlagen gem. 17.BImSchV als Zielwerte zugrunde, erfolgt beim bestimmungsgemäßen Betrieb von Einäscherungsanlagen keine unverhältnismäßig hohe Freisetzung der Luftschadstoffe NO_x, SO₂, HCl und HF. Gemessen am Massenstrom liegen die Konzentrationswerte der benannten Schadstoffkomponenten in einem unter Beachtung des Grundsatzes der Verhältnismäßigkeit tolerierbaren Bereich, so daß aus Sicht der immissionsschutzrechtlichen Gesetzgebung keine über die 27.BImSchV hinausgehenden Anforderungen angezeigt sind. Insgesamt sind daher die in der 27.BImSchV festgelegten Emissionsgrenzwerte für CO, C_{ges} , Gesamtstaub und PCDD/F für Krematorien ausreichend. Die Grenzwerte für C_{ges} (20 mg/m^3) und Gesamtstaub (10 mg/m^3) dürften bei Einsatz effizienter Staubfiltertechniken, die im Bereich Krematorien schon seit einigen Jahren Stand der Technik sind, sicher eingehalten werden.

Begleitend zu den Emissionsmessungen wurden Filterstaubproben auf ihren PCDD/F-Gehalt und ihre Schwermetallbelastung untersucht. Bei einer Bewertung des experimentellen Befundes auf Grundlage einschlägiger abfallrechtlicher Rechtsverordnungen und Verwaltungsvorschriften sind Filterstäube aus Einäscherungsanlagen als besonders überwachungsbedürftige Abfälle einzustufen. Die Auswertung von rund 50 Proben ergab für Chrom und Zink regelmäßig erhöhte Überschreitungen der Zuordnungswerte für Siedlungsabfalldeponien. Die Überschreitungen betreffen sowohl den Fein- als auch den Grobstaub. Lediglich in Einzelfällen waren hohe Werte für Quecksilber und Cadmium zu verzeichnen. Unter den typischen Feuerungsbedingungen in Einäscherungsanlagen ist allerdings anzunehmen, daß der größte Anteil des eingetragenen Cadmium und Quecksilber über die Gasphase ausgetragen wird.

Eine Wirkungsbeziehung von eingesetzten Sargmaterialien, Totenwäsche sowie sonstigen Bestattungszubehör und Schwermetallbelastung der Filterstäube konnte nicht festgestellt werden. Der Ausschluß bestimmter Einäscherungsbegleitstoffe auf Grundlage einer Sichtkontrolle stellt unter diesen Umständen keine hinreichende Maßnahme zur Begrenzung der Schwermetallbelastung der Filterstäube dar. Im Ergebnis der Untersuchungen waren bei Einsatz naturbelassener Sargmaterialien keine signifikant niedrigeren Schwermetallgehalte gegenüber der Verwendung lackierter Särge nachweisbar.

Ferner zeigte sich bei den Messungen mit hoher zeitlicher Auflösung, daß die Maximalwerte etwa 20-30 min nach Einäscherungsbeginn auftreten. Da die Verbrennung des Sarges vorwiegend in den ersten 10 Minuten nach der Ofenbeschickung erfolgt, spricht dieser Sachverhalt gegen die Vermutung von Sargmaterialien als Hauptverursacher der grenzwertüberschreitenden Schwermetallbelastung.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich mit der Minderung von PCDD/F-Emissionen aus Einäscherungsanlagen mit Hilfe von Barrierenentladungen bei Normaldruck. Ziel der Untersuchungen war die Klärung der Fragestellung, inwieweit Barrierenentladungen eine technische sinnvolle und leistungsfähige Alternative zu etablierten PCDD/F-Minderungstechniken darstellen können. Da bislang noch keine experimentelle Messungen vorliegen und das Reaktionsverhalten mit dem heutigen Stand des Wissens nicht theoretisch erfaßt werden kann, sollte erstmalig die prinzipielle Eignung dieses Verfahrens im praktischen Betrieb mit realen Abgasen nachgewiesen werden.

Barrierenentladungen stellen eine spezielle Form der sogenannten nichtthermischen Plasmen dar und werden großtechnisch zur Ozonsynthese eingesetzt. Im Bereich der Luftreinhaltung sind in den letzten Jahren verstärkt Anstrengungen unternommen worden, nichtthermische Plasmen als Reaktionsmedium für den Abbau organischer Luftschadstoffe zu nutzen. Aufgrund der geringen Reaktionsselektivität in Verbindung mit hohen spezifischen Leistungseinträgen haben sich nichtthermische Plasmatechniken zur Verminderung organischer Schadstoffe in Abgasen bisher nicht etablieren können.

Zum besseren Verständnis über relevante Einflußgrößen wurden zunächst labor-technische Untersuchungen zum Abbau von Modellschadstoffen in synthetischen Abgasen durchgeführt. Dabei wurden Parameter wie Verweilzeit, Temperatur, Gaszusammensetzung sowie geometrische Reaktorgröße als Funktion des spezifischen Energieeintrages variiert. In den experimentellen Untersuchungen konnte aufgezeigt werden, daß sich hohe Schadstoffumsätze insbesondere bei geringen Schadstoffkonzentrationen im Abgas realisieren lassen. Vergleichende Bewertungen zur Energieeffizienz verdeutlichen, daß die Behandlung von kohlenwasserstoffhaltigen Abgasen in Barrierenentladungen unter energetischen Gesichtspunkten nur für mengenmäßig schwach belastete Abgasströme im ppbv-Bereich gegenüber thermischen bzw. katalytischen Verfahren bestehen kann. Dementsprechend beschränkt sich der Einsatz dieser Technik auf das Gebiet der Reinigung hochkontaminierter Spurenschadstoffe in Abgasen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Barrierenentladungen zum Abbau von PCDD/F aus Einäscherungsanlagen in praktischen Betriebsversuchen erprobt. Als Resümee der Untersuchungen gilt festzustellen, daß die prinzipielle Eignung dieses Verfahrens zur Verringerung der PCDD/F-TE-Konzentration aufgezeigt werden konnte. Gemessen an Kriterien wie Umsatzgrad und spezifischer Energieaufwand sind Barrierenentladungen zur PCDD/F-Minderung als eine verfahrenstechnisch erfolgversprechende und wirtschaftlich darstellbare Methode gegenüber gegenwärtig praktizierten Behandlungsverfahren anzusehen.

Im Hinblick auf die praktische Umsetzung ist der Nachweis einer hohen Wirksamkeit bzgl. des Schadstoffabbaus in Verbindung mit hinreichend langen Standzeiten allerdings noch zu erbringen. Bedingt durch das Vorhandensein von Ladungsträgern wird die Abscheidung von Staubpartikeln im Reaktor begünstigt. Dieser unerwünschte Effekt führte selbst bei einer Anordnung des Reaktors hinter dem Gewebefilter zu Stabilitätsproblemen. Der Vergrößerung der Spaltweite des Barrierenreaktors sind auf Grund der geringen Reinigungseffizienz in diesem Zusammenhang Grenzen gesetzt.

Die im Rahmen der Untersuchungen ermittelten geringen Wiederfindungsraten der Probenahmestandards stellen einen weiteren noch zu klärenden Punkt dar. In diesem Zusammenhang gibt es Anhaltspunkte, daß im behandelten Rauchgas gewisse Restkonzentrationen an reaktiver Spezies vorhanden sind, die in der Probenahmekartusche einen Abbau abgeschiedener PCDD/F einleiten können. Eine in technischer Hinsicht mögliche Verbesserung des Wirkungsgrades unter Ausnutzung der vorhandenen reaktiven Spezies ließe sich auf diese Überlegung aufbauend durch einen nachgeschalteten Festbettreaktor erreichen. Der Abbau von nicht verbrauchter Spezies wie Ozon könnte auf diese Weise durch Reaktion mit CO und sonstigen Kohlenwasserstoffen am Feststoffkontakt sinnvoll kombiniert werden.

Symbole (lateinische Buchstaben)

<u>Symbol</u>	<u>Bezeichnung</u>
a	dimensionslose Zahl in Berechnungsgleichung für Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten
c_p	spezifische Wärmekapazität
C_{PG}	Prüfgas-Konzentration
C_{CO}	CO-Konzentration
C_{CO_2}	CO ₂ -Konzentration
C_S	Konzentration einer Substanz S
$C_{TOC,aus}$	TOC-Konzentration am Reaktoraustritt
$C_{TOC,ein}$	TOC-Konzentration am Reaktoreintritt
D	Gasdurchsatz
E	elektrische Feldstärke
E_D	elektrische Durchschlagfeldstärke
E_a	Aktivierungsenergie
E_v	volumenspezifischer Energieeintrag
$E_{v,min}$	volumenspezifischer Mindestenergieeintrag
$E_{v,0}$	volumenspezifischer Energiebedarf für eine Schadstoffreduktion um Faktor e^{-1}
$f(\epsilon_e)$	Energieverteilungsfunktion
$i(t)$	Momentanwert der Stromstärke
K_0	Konstante in Näherungsgleichung zur Berechnung von U_D
K_1	Konstante in Näherungsgleichung zur Berechnung von U_D
k	Vorfaktor des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für Schwerteilchenreaktionen
$k_a(T)$	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient für mono-, bi- und trimolekulare Schwerteilchenreaktionen
k_e	Ratenkoeffizient für Elektronenstoßprozesse
n	Stoffmenge
n_c	Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül
$n_{c,S}$	Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül der Substanz S

$n_{C,PG}$	Anzahl der Kohlenstoffatome im Prüfgas-Molekül
p	Druck
P_{el}	elektrische Wirkleistung
r_s	Responsefaktor der Substanz S
S	Scheinleistung
s	Spaltweite
R	Gaskonstante
$R(t)$	zeitabhängiger Widerstand
T	Temperatur
T_{Periode}	Periodendauer
U	Spannung
U_D	Durchschlagsspannung
U_{CO_x}	CO _x -Umsatz
U_{TOC}	TOC-Umsatz
$u(t)$	Momentanwert der Spannung
u_{rel}	Relativgeschwindigkeit
V	Gasvolumen
V_R	Reaktorvolumen

Symbole (griechische Buchstaben)

<u>Symbol</u>	<u>Bezeichnung</u>
ΔH_L	Enthalpie der Luft
ΔT	Temperaturdifferenz
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante
ϵ_B	Dielektrizitätszahl der Isolierstoffbarriere
ϵ_L	Dielektrizitätszahl der Luft
ϵ_e	Elektronenenergie
ϵ_r	Dielektrizitätszahl (relative Dielektrizitätskonstante)
η_{TOC}	plasmachemischer Wirkungsgrad bzgl. TOC-Umsatz
φ	Phasenverschiebungswinkel
ρ_L	Luftdichte
$\sigma(\epsilon_e)$	Wirkungsquerschnitt

τ Verweilzeit

Indizes (tiefgestellt)

<u>Symbol</u>	<u>Bezeichnung</u>
aus	Reaktoraustritt
B	Isolierstoffbarriere
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
CO _x	Kohlenoxide (CO und CO ₂)
D	Durchschlag
e	Elektron
el	elektrisch
ein	Reaktoreintritt
L	Luft
Lösch	Löschspannung
p	Druck
rel	relativ
TOC	Gesamtkohlenwasserstoffe (total organic carbon)
V	Volumen
Zünd	Zündspannung

Abkürzungen

AbfAbIV	Abfallablagereungsverordnung
AK	Aktivkohle
AV	Abgasventilator
BImSchG	Bundesimmissionsschutzgesetz
BImSchV	Bundesimmissionsschutzverordnung
C _{ges}	Gesamtkohlenwasserstoffe
CO _x	Kohlenoxide
E-Filter	Elektrofilter
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-Transformation-Infrarot
HpCDD	Heptadibenzodioxine
HpCDF	Heptadibenzofurane
HxCDD	Hexadibenzodioxine

HxCDF	Hexadibenzofurane
HOK	Herdfenkoks
K	Klappe
LAU	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt
Luvo	Luftvorwärmer
NO _x	Stickstoffoxide
NWG	Nachweisgrenze
OCDD	Octadibenzodioxine
OCDF	Octadibenzofurane
PeCDD	Pentadibenzodioxine
PeCDF	Pentadibenzofurane
PCDD	Polychlorierte Dibenzodioxine
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
PCDD/F	Polychlorierte Dibenzodioxine und –furane
Reku	Rekuperator
RGT	Rauchgasreinigungstechnik
SCR	Selektive Katalytische Reduktion
SNCR	Selektive Nicht-Katalytische Reduktion
SO _x	Schwefeloxide
TeCDD	Tetrachlordibenzodioxine
TeCDF	Tetrachlordibenzofurane
TDI	tolerable daily intake (tolerierbare tägliche Aufnahme)
TEF	Toxizitätsäquivalenzfaktor
TE, TEQ	Toxizitätsäquivalent
TRK	Technische Richtkonzentration
WHO	Weltgesundheitsorganisation

Literaturverzeichnis

- [1] Dioxine und Furane – ihr Einfluß auf die Umwelt und Gesundheit.
Bundesgesundheitsblatt 36 (1993) 1-14
- [2] IARC: Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk to humans.
Vol. 69 (1997): Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and dibenzofurans,
Lyon, France
- [3] Becher, H.; Steindorf, K.; Flesch-Janys, D.: Quantitative cancer risk assessment
for dioxins using an occupational cohort.
Environmental Health Perspectives 106, Suppl.2 (1998) 663-670
- [4] Länderausschuß für Immissionsschutz: Erarbeitung von Anforderungen zur
Emissionsbegrenzung von Dioxinen und Furanen; Bericht der Arbeitsgruppe
des Unterausschusses Luft/Technik des Länderausschusses für
Immissionsschutz.
LAI-Schriftenreihe, Band 9, Erich Schmidt Verlag (1994)
- [5] Safe, S.: Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-p-dioxins (PCDDs),
dibenzofurans (PCDF), and related compounds. Environmental and mechanistic
considerations which support the development of toxic equivalency factors
(TEFs).
Critical Reviews in Toxicology 21 (1990) 51-83
- [6] NATO/CCMS: International Toxicity Equivalency Faktor (ITFE). Method of risk
assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. Pilot study
on International Information Exchange on dioxins and related compounds.
Report No. 176 (1988), North Atlantic Treaty Organisation, Committee on
Challenges of Modern Society
- [7] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Technische Richtkonzentrationen (TRK)
für gefährliche Stoffe (TRGS 102);
Änderungen und Ergänzungen des Anhangs zu TRGS 102.
Bundesgesetzblatt 9, S. 70-76 (1993)
- [8] Lange, M.: Dioxinquellen – Emissionen, Emissionsminderung und –
begrenzung.
Jahrbuch 1995, GVC-VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und
Chemieingenieurwesen
VDI-Verlag, Düsseldorf (1995) 33-67
- [9] Dickson, L.; Lenoir, D.; Hutzinger, O.: Surface-catalyzed formation of
chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans during incinerations.
Chemosphere 19 (1989) 277-282

- [10] Lenoir, D.; Fiedler, H.: Bildungswege für chlorierte Dibenzop-dioxine und – furane bei der Abfallverbrennung.
UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 3 (1992) 157-163
- [11] Stieglitz, L.; Vogg, H.; et al.: On the formation of organohalogen compounds from particulate carbon of fly ash.
Chemosphere 23 (1991) 1255-1267
- [12] Vogg, H.; Stieglitz, L.: Thermal behaviour of PCDD/F in fly ash from municipal waste incinerators.
Chemosphere 15 (1986) 1373-1378
- [13] Johnke, B.: Zukünftige BAT (BVT) Festlegungen mit Bezug auf EG-Vorhaben. VDI Bildungswerk, Seminar „BAT- und preisorientierte Dioxin-/ Gesamtemissionsminimierungstechniken für den europäischen Markt“, München, 17.09.-18.09.1998
- [14] Addink, R.; Paulus, R.; Olie, K.: Unterdrückung der Bildung von PCDD und PCDF.
Abfallwirtschafts-J. 7 (1995) 3, 313-316
- [15] Addink, R.; Paulus, R.; Olie, K.: Inhibition of PCDD/PCDF formation during De Novo synthesis on fly ash using N- and S- compounds.
Organohalogen Compounds 12 (1993) 27-30
- [16] Mayer-Schwining, G.; Knoche, R.; Schaub, G.: Abscheidung von Dioxinen, Furanen und Schwermetallen bei der thermischen Abfallverwertung.
VDI-Berichte Nr. 1034 (1993) 107-122
- [17] Hunsinger, H.; Kreis, S.; Vogg, H.: Experience gained from the sampling of chlorine aromatics in the raw gas of waste incinerations plants-conclusions with regard to dedusting technology.
Staub - Reinh. d. Luft 54 (1994) 369-375
- [18] Vogg, H.: Abfallverbrennung – ein Zugpferd für die Erforschung polychlorierter Dioxine/Furane und deren Minderung in der Umwelt.
Jahrbuch 1995, GVC-VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen
VDI-Verlag, Düsseldorf (1995) 13-31
- [19] Leichsenring, S.; Lenoir, D.; et al.: Maßnahmen zur Dioxinminderung an Müllverbrennungsanlagen.
UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 8 (1996) 4, 197-206

- [20] Kubisa, R.; Schüttenhelm, W.: Optimierte Konzeptionen für Abgasreinigungen hinter Müllverbrennungsanlagen unter Berücksichtigung wirtschaftlicher Aspekte und Emissionsanforderungen.
VDI Bildungswerk, Seminar „Vereinfachte Hightech – Verbesserte Additivtech Dioxin- und Gesamtemissionsminimierungstechniken mit Betriebserfahrungen“, München, 19.09.-20.09.1996
- [21] Thome-Kozmiensky, J.: Thermische Abfallbehandlung.
EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin (1994)
- [22] Esser-Schmittmann, W.; Peters, K.; Rodenkirchen, R.: Vereinfachte Techniken zur Adsorption von PCDD/F und Schwermetallen mit Braunkohlenkoks
VDI Bildungswerk, Seminar „BAT- und preisorientierte Dioxin/ Gesamtemissionsminimierungstechniken für den europäischen Markt“, München, 17.09.-18.09.1998
- [23] Schüttenhelm, W.; Holste, R.: Zeitgemäße Rauchgasreinigungstechniken für neue europäische und außereuropäische Abfallverbrennungsanlagen.
VDI Bildungswerk, Seminar „BAT- und preisorientierte Dioxin/ Gesamtemissionsminimierungstechniken für den europäischen Markt“, München, 17.09.-18.09.1998
- [24] Hagenmaier, H.; Mittelbach, G.: Versuche zum katalytischen NO_x- und Dioxinabbau im Abgas einer Hausmüllverbrennungsanlage.
VGB Kraftwerkstechnik 70 (1990) 491-493
- [25] Petzoldt, O.; Wunderlich, S.: Warum kompliziert, wenn es auch einfach geht ?
Friedhofskultur 89 (1999) 8, 36-37
- [26] Frey, R.; Koller, F.; Napp, M.: Katfilter: Stickoxidreduktion und Staubabscheidung in einem Schritt.
VDI Bildungswerk, Seminar „BAT- und preisorientierte Dioxin/ Gesamtemissionsminimierungstechniken für den europäischen Markt“, München, 17.09.-18.09.1998
- [27] Schuhmacher, F.: Die Feuerbestattung
Leipzig, 2.Aufl., (1939)
- [28] Gaedke, J.: Handbuch des Friedhofs- und Bestattungsrechts
Carl Heymann, Köln, 7.Aufl., (1997)
- [29] N.N.: Eine Kremation ist keine Müllverbrennung.
das bestattungsgewerbe, 6/97, S. 298, (1997)
- [30] VDI-Richtlinie 3891, Emissionsminderung Einäscherungsanlagen
Ausgabe 08/1992

- [31] Fischer, N.: Vom Gottesacker zum Krematorium. Eine Sozialgeschichte der Friedhöfe in Deutschland seit dem 18. Jahrhundert
Köln, (1996)
- [32] Fischer, N.: Der technisierte Tod: Vom ersten Krematorium zur anonymen Beisetzung.
Friedhofskultur 88 (1998) 2, 18-20
- [33] Fischer, N.: Deutsche Friedhöfe unterlagen ständig einem Wandel.
Deutsche Friedhofskultur 87 (1997) 7, 384-386
- [34] Fayans, S.: Bestattungsanlagen.
Handbuch der Architektur (Teil 4), Heft 3, (1907)
- [35] N. N.: Das Krematorium Dresden.
das bestattungsgewerbe 6/98, S. 325-328, (1998)
- [36] Gaedke, J.: Bayern: Private Feuerbestattungsanlagen zulässig.
Deutsche Friedhofskultur 86 (1996) 12, 509-510
- [37] Sircar, R.; Tamm, U.; Säuberlich, R.: Studie zum Stand der Technik der Krematorien im Bundesgebiet
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 15.12.1998
- [38] Sircar, R.; Tamm, U.; et al.: 27.BImSchV.
Umwelt 30 (2000) 4/5, 50-53
- [39] Auszüge der Studie „World Population Prospects“ der Vereinten Nationen
das bestattungsgewerbe 9/97, S. 534/535, (1997)
- [40] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinflüssen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge.
Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG) vom 15.03.1974, BGBl. I, S. 721, geänderte Fassung vom 24.04.1986, BGBl. I, S. 560
- [41] Vierte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen – 4.BImSchV) vom 24.07.1985, BGBl. I, S. 1586; Erweiterung des Anhangs zur 4.BImSchV, Ziffer 10.24 Spalte 2 vom 01.06.1993
- [42] Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnlich brennbare Stoffe – 17.BImSchV) vom 23.11.1990, BGBl. I, S. 2542
- [43] Siebenundzwanzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Anlagen zur Feuerbestattung – 27.BImSchV) vom 19.03.1997, BGBl. I, S. 545
- [44] Erni, K.: Feuerbestattungen in Zürich.
Friedhofskultur 88 (1998) 8, 16-18

- [45] Sircar, R.; Tamm, U.; Säuberlich, R.: Technik der Feuerbestattung in Deutschland.
Friedhofskultur 90 (2000) 3, 21-23
- [46] Kraupner, H.; Puls, F.: Die Chemischen Vorgänge bei einer Einäscherung.
Städtehygiene 21 (1970) 8, 176-177
- [47] Strömmer, J.: Krematorien-Umsetzung der 27.BImSchV, VDI-Seminar „BAT- und preisorientierte Dioxin-/Gesamtemissionsminimierungstechniken für den europäischen Markt“, München (1998)
- [48] Vogg, H.; Hunsinger, H.: Forschungsbericht.
KfK-Bericht 5000 (1992)
- [49] List, M.; Heidenreich, R.; List, S.: Rauchgasreinigung bei kleineren Feuerungs- und Verbrennungsanlagen.
1.Rauchgaskolloquium der BTU Cottbus, 14.09-15.09.1998
- [50] Dioxinmeßprogramm Nordrhein-Westfalen 1996.
Abschlußbericht, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (1996)
- [51] Anlagenbezogenes Dioxinmeßprogramm in Sachsen-Anhalt 1993-1996.
Ergebnisbericht, Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt (1996)
- [52] Groschwitz, R.; Sommer, E.; et al.: Erprobung alternativer Rauchgasreinigungstechniken zur Emissionssenkung von Krematorien.
Abschlußbericht zum Forschungsprojekt
Nr. 05923 (Deutsche Bundesstiftung Umwelt), März 1995
- [53] List, M.; Hartig, P.; Thieme, S.: Abgasreinigung bei kleineren Feuerungs- und Verbrennungsanlagen.
VDI-KUT-Jahrbuch, 1996/1997, 244-251, VDI-Verlag, Düsseldorf
- [54] Hantl, R.; Strömmer, J.: Umsetzung der 27.BImSchV in einem Krematorium.
Entsorgungspraxis 5 (1998) 54-58
- [55] Groschwitz, R.; Sommer, E.; Joisten, M.: Katalysatoren zur Abscheidung von Dioxinen und Furanen in Rauchgasen.
Wasser, Luft und Boden 5 (1998) 52-55
- [56] VDI-Richtlinie 3891 – Emissionsminderung Einäscherungsanlagen.
Ausgabe 05/2001
- [57] Mührs, J.: Mobiles Krematorium im Einsatz.
Friedhofskultur 90 (2000) 3, 27-28
- [58] DIN EN 1948-1:1996: Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF.
Teil 1: Probenahme.

- [59] VDI-Richtlinie 2066, Bl.1: Messen von Partikeln, Staubmessungen in strömenden Gasen; Gravimetrische Bestimmung der Staubbelastung. Ausgabe 10/1975
- [60] VDI-Richtlinie 3499, Bl.3: Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen an industriellen Anlagen; Kondensationsmethode – Gekühltes Absaugrohr.
- [61] Groschwitz, R.; Sommer, E.; et al.: Dioxine und Furane im Kremationsprozess und ihr katalytischer Abbau.
Gefahrstoffe – Reinhalt. d. Luft 60 (2000) 4, 171-177
- [62] Groschwitz, R.; Sommer, E.: Neue Konzepte für Krematorien.
Friedhofskultur 88 (1998) 2, 21-23
- [63] Dienes, K.: Die neue Technische Anleitung Luft '86
Energiewirt. Tagesfragen 12 (1986) 971-983
- [64] VDI-Richtlinie 2066, Bl.7: Manuelle Staubmessung in strömenden Gasen; Gravimetrische Bestimmung der Staubbelastung; Planfilterkopfgeräte.
- [65] Kalkoff, W.-D.: Meßbericht über die Durchführung von Emissionsmessungen. Nr. 06/94, Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt (1994)
- [66] Vollzug des Abfallgesetzes bei der Entsorgung von Filterstäuben aus Krematorien.
Erlaß des Ministeriums für Raumordnung, Landwirtschaft und Umwelt des Landes Sachsen-Anhalt vom 25.07.1996
- [67] Anlagenbezogenes Dioxinmeßprogramm in Sachsen-Anhalt 1993-1996.
Ergebnisbericht, Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt (1996)
- [68] Düwel, U.; Nottrodt, A.; Ballschmitter, K.: Simultaneous sampling of PCDD/PCDF inside the combustion chamber and on four boiler levels of a waste incineration plant.
Dioxin Conf., Toronto (1989)
- [69] Schetter, G.: Anwendung physikalisch-chemischer Grundlagenkenntnisse zur Reduzierung des Austrages polychlorierter Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane aus Abfallverbrennungsanlagen
Dissertation, VDI-Fortschrittsberichte, Reihe 15, Nr. 95 (1992)
- [70] Hagenmaier, H.: Katalytische Oxidation halogener Kohlenwasserstoffe unter besonderer Berücksichtigung des Dioxinproblems.
VDI-Berichte, Nr. 730 (1989) 239-254
- [71] Hagenmaier, H.; Lindig, C.; She, J.: Correlation of environmental occurrence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans with possible sources.
Chemosphere 29 (1994) 2163-2174

- [72] Vogg, H.; Stehlow, J.; Stieglitz, L.: Neuartige Minderungsmöglichkeiten für PCDD/PCDFs in Müllverbrennungsanlagen.
VDI-Berichte Nr. 634 (1987)
- [73] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Dioxine (TRGS 557).
Ausgabe März (1996)
- [74] N.N.: Anforderungen an Särge aus Vollholz, Informationsschrift der Fachgemeinschaft „Särge aus Vollholz“ des Bundesverbandes Sargindustrie e.V., Bonn (1995)
- [75] N.N.: Anforderungen an Bestattungswäsche, Informationsschrift der Fachgemeinschaft „Bestattungswäsche“ des Verbandes der Deutschen Bestattungswäsche-Industrie e.V., Bonn (1993)
- [76] v. Lauvenberg, S.: Das VDBI-Fachzeichen steht für umweltfreundliche Bestattungswäsche.
das bestattungsgewerbe 10 (1997) 587
- [77] v. Lauvenberg, S.: Das BVSI-Vollholzzeichen.
das bestattungsgewerbe 9 (1995) 497-498
- [78] Neger, D.; Lindbauer, R.: Probleme und Forderungen bei der Mitverbrennung von Abfällen in der Industrie: Relevante Emissionen.
VDI Bildungswerk, Seminar „BAT- und preisorientierte Dioxin/ Gesamtmissionsminimierungstechniken für den europäischen Markt“, München, 17.09.-18.09.1998
- [79] Dropsch, H.; Harp, G.; Kersting, K.: Dioxine im Sinterabgas.
Umwelt 27 (1997) 11/12, 44-46
- [80] Drost, H.: Plasmachemie
Akademie-Verlag, Berlin (1978)
- [81] Amirov, R.; Asinovsky, E. et al.: Nanosecond corona discharge characteristics and oxidation of NO in a real flue gas.
XXI Int. Conference on phenomena in ionized gases.
Bochum (1993), Proceedings III, 603-606
- [82] Scheuermann, A.; Bloss, H.: Verfahren zur Entstickung und Entschwefelung von Verbrennungsabgasen mittels Corona-Entladung.
Forschungszentrum Karlsruhe, KfK-PEF 47 (1988)
- [83] Civitano, L.; Dinelli, G.; et al.: Removal of NO_x and SO₂ from combustion gases by means of corona energization.
3rd Int. Conference on Electrostatic Precipitation
Padova (1987) 677-687

- [84] Masuda, S.: Report on novel dry DeNO_x/DeSO_x technology for cleaning combustion gases from utility thermal power plant boilers.
NATO ASI Series, Vol G 34, Part B, 131-137
Springer-Verlag, Berlin (1993)
- [85] Tamaki, K.; Yoshida, H. et al.: Effects of temperature, water vapour, sulfur dioxide and ammonia on the discharge oxidation of nitrogen monoxide.
Nippon Kagaku Kaishi (1979) 11, 1597-1603
- [86] Höschele, J.; Plog, C.; et al.: Plasmainduzierter Abbau von Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen in Abgasen von Verbrennungsmotoren.
VDI Berichte Nr. 1418 (1998) 395-420
- [87] Klein, M.: Barrierenentladungen zur Entstickung motorischer Abgase.
Dissertation, Universität Karlsruhe (1995)
- [88] Higashi, M.; Uchida, S.; et al.: Soot elimination and NO_x and SO_x reduction in diesel-engine exhaust by a combination of discharge plasma and oil dynamics.
IEEE Trans. on Plasma Sci. 20 (1992) 1, 1-12
- [89] Cummings, M.; Coogan, J.: Cost effectiveness of silent discharge plasma for point-of-use VOC emissions control in semiconductor fabrication.
ICHEME Symposium Series 143 (1997) 179-186
- [90] Oda, T.; Takahashi, T.; et al.: Decomposition of fluorocarbon gaseous contaminants by surface discharge-induced plasma chemical processing.
IEEE Trans. on Industry Applications 29 (1993) 4, 787-792
- [91] Ramsey, G.; Plaks, N.; et al.: The application of corona destruction as a method to control organic compounds.
Air & Waste Management Assoc., Annual Meeting (1990) 1-13
- [92] Rutgers, W.: Plasma methods in air pollution control.
XXI Int. Conference on phenomena in ionized gases.
Bochum (1993), Proceedings III, 70-79
- [93] Mizuno, A.; Chakrabarti, A.; Okazaki, K.: Application of corona technology in the reduction of greenhouse gases and other gaseous pollutants.
NATO ASI Series, Vol G 34, Part B, 165-185
Springer-Verlag, Berlin (1993)
- [94] Mizuno, A.; Yoshida, H.: Removal of NH₃ by an ac-discharge generated inside a packed ferroelectric pellet layer.
J. of Electr. Japan. 10 (1988) 327-330
- [95] Czernichowski, A.; Lesueur, H.; et al.: Plasma assisted gas or steam depollution from hydrogen sulfide or mercaptans.
10th Int. Symposium on Plasma Chemistry, Bochum (1991) Vol. 3, 1-6

- [96] Mizuno, A.; Yamazaki, Y.; et al.: AC energized ferroelectric pellet bed gas cleaner.
IEEE Transactions on Industry Applications 28 (1992) 3, 535-541
- [97] Rosocha, L.; McCulla, W.; et al.: Nonthermal plasma alternative to the incineration of hazardous organic wastes.
11th Int. Incineration Conference, Albuquerque, New Mexico (1992) 179-195
- [98] Clothiaux, E.; Koropchak, A.; Moore, R.: Decomposition of an organophosphorus material in a silent electrical discharge.
Plasma Chem. and Plasma Process. 4 (1984) 1, 15-20
- [99] v. Siemens, W.: Über die electrostatische Induction und Verzögerung des Stroms in Flaschendrähnen.
Poggendorffsche Annalen der Physik und Chemie 102 (1857) 66-122
- [100] Hirth, M.: Teilprozesse bei der Ozonerzeugung mittels stiller elektrischer Entladungen.
Dissertation, Universität Karlsruhe (1979)
- [101] Heuser, C.: Zur Ozonerzeugung in elektrischen Gasentladungen.
Dissertation, RWTH Aachen (1984)
- [102] Schorpp, V.: Die dielektrisch behinderte Edelgas-Halogen-Excimer-Entladung: Eine neuartige UV-Strahlungsquelle.
Dissertation, Universität Karlsruhe (1991)
- [103] Kahle, M.: Elektrische Isoliertechnik.
VEB Verlag Technik, Berlin (1988)
- [104] Mierdel, G.: Was ist Plasma ?
VEB Verlag Technik, Berlin (1973)
- [105] Meyers, H.: Analysis of electron swarm experiments in oxygen.
J. Phys. B2 (1969) 393-402
- [106] Gänger, B.: Der elektrische Durchschlag von Gasen.
Springer, Berlin (1953)
- [107] Raizer, Y.: Gas discharge physics.
Springer, Berlin, Heidelberg (1991)
- [108] Schulz, P.: Elektronische Vorgänge in Gasen und Vakuum.
G. Braun, Karlsruhe, 2. Aufl. (1974)
- [109] Braun, D.: Zum Wirkungsgrad von Ozonerzeugern.
Dissertation, RWTH Aachen (1990)
- [110] Eliasson, B; Kogelschatz, U.: N₂O formation in gas discharge in N₂/O₂ mixtures at atmospheric pressures
BBC Forschungsbericht, KLAR 85-146 C (1985)

- [111] Fridman, A.; Rusanov, V.: Theoretical basis of non-equilibrium near atmospheric pressure plasma chemistry.
Pure & Appl. Chem. 66 (1994) 6, 1267-1278
- [112] Müller, H.: Modellierung von Excimer-Gasentladungen zur Erzeugung spektral selektiver Strahlung.
Dissertation, Universität Karlsruhe (1991)
- [113] VDI-Richtlinie 3490, Bl. 13: Messen von Gasen; Prüfgase; Herstellung von Prüfgasen durch Sättigungsmethoden
Ausgabe 02/1992
- [114] DIN 19627: Ozonerzeugungsanlagen zur Wasseraufbereitung
Ausgabe 03/1993
- [115] Bugaev, S.; Kuvshinov, V.; et al.: Energy characteristics of the process of air scrubbing from hydrocarbon contaminants in a barrier-discharge reactor.
Plasma Chem. and Plasma Process. 16 (1996) 4, 669-677
- [116] Yamamoto, T.; Lawless, P.; Sparks, L.: Triangle-shaped dc corona discharge device for molecular decomposition.
IEEE Trans. Ind. Appl. 25 (1989) 743-749
- [117] Kossyi, I.; Kostinsky, A.; et al.: Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures.
Plasma Sources Sci. Technol. 1 (1992) 207-220
- [118] Eliasson, B.; Kogelschatz, U.: Nitrogen oxide formation in ozonizers.
Proc. 8th Int. Symp. on Plasma Chemistry (ISPC-8), Tokyo (1987) 736-741
- [119] Kückler, U.: Zur Optimierung luftbetriebener Ozonerzeuger.
Dissertation, RWTH Aachen (1990)
- [120] Glüsing, J.; Kahn, R.; Martens, J.: Neue Anforderungen an MBA-Abluftreinigung.
Entsorgungspraxis 12 (1999) 42-44
- [121] Rosocha, L.; Anderson, G.; et al.: Treatment of hazardous organic wastes using silent discharge plasmas.
NATO ASI Series, Vol G 34, Part B, 281-308
Springer-Verlag, Berlin (1993)
- [122] Krasnoperov, L.; Krishtopa, L.; Bozzelli, J.: Study of volatile organic compounds by dielectric barrier corona discharge.
J. Adv. Oxid. Technol. 2 (1997) 1, 248-256
- [123] Snyder, H.; Anderson, G.: Effect of air and oxygen content of the dielectric barrier discharge composition of chlorobenzene.
IEEE Trans. on Plasma Sci. 26 (1998) 6, 1695-1699

- [124] Yamamoto, T.: Optimization of nonthermal plasma for the treatment of gas streams.
J. of hazardous Materials 867 (1999) 165-181
- [125] Reitz, U.: Barrierenentladungen zur plasmagestützten Oberflächenbehandlung.
Dissertation, TU Braunschweig (1992)
- [126] Chang, M.: Destruction and removal of toluene and MEK from gas streams with silent discharge plasmas.
AIChE J. 43 (1997) 5, 1325-1330
- [127] Evans, D.; Rosocha, L.; et al.: Plasma remediation of trichloroethylene in silent discharge plasmas.
J. Appl. Phys. 74 (1993) 9, 5378-5386
- [128] Greene, A.; Bechtold, L. et al.: Modeling of silent discharge plasma for the destruction of hazardous organic compounds.
Industrial Applications of Plasma Physics, Bologna (1993) 489-494
- [129] Chang, M.; Lee, C.: Destruction of formaldehyde with dielectric barrier discharge plasmas.
Environ. Sci. Technol. 29 (1995) 181-186
- [130] Bastien, F.; Hang, R.; Lecuiller, M.: Simulation sur ordinateur de l'évolution temporelle des ions négatifs de l'air.
J. Chem. Phys. 1 (1975) 105-112
- [131] Gallimberti, I.: The mechanism of long spark formation.
J. de physique C7 (1979) 193-250
- [132] Eliasson, B.; Egli, W.; Kogelschatz, U.: Modelling of dielectric barrier discharge chemistry.
Pure & Appl. Chemistry, 66 (1994) 6, 1279-1286
- [133] Potapkin, B.; Deminsky, M. et al.: The effect of clusters and heterogeneous reactions on non-equilibrium plasma flue gas cleaning.
NATO ASI Series, Vol G 34, Part A, 91-106
Springer-Verlag, Berlin (1993)
- [134] Dhali, S.; Sardja, I.: Dielectric-barrier discharge for processing SO₂/NO_x.
J. Appl. Phys. 69 (1991) 9, 6319-6324
- [135] Eliasson, B.; Kogelschatz, U.: Modeling and applications of silent discharge plasmas.
IEEE Trans. Plasma Sci. 19 (1991) 2, 309-323
- [136] Alston, L.: High Voltage Technology.
Oxford University Press, London (1968)

- [137] Pape, G.: Möglichkeiten und Wirksamkeit der elektrostatischen Staubabscheidung bei hohen Drücken und Temperaturen.
VDI-Fortschrittsberichte, Reihe 3, Nr. 90 (1984), VDI-Verlag, Düsseldorf
- [138] Traus, I.; Suhr, H.: H₂S-dissociation in an ozoniser discharge at elevated temperatures.
10th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Bochum, Paper 3 (1991) 1-6
- [139] Kückler, A.: Hochspannungstechnik.
VDI-Verlag, Düsseldorf (1996)
- [140] Zaengl, W.; Teich, T. et al.: Zur Reduktion gasförmiger Schadstoffe in Abgasen mit Hilfe elektrischer Entladungen.
Bulletin SEV/VSE 82 (1991) 23, 27-35
- [141] Atkins, P.: Physikalische Chemie.
VCH-Verlag, Weinheim, 1.Aufl. (1987)
- [142] Korzekwa, R.; Rosocha, L.: Treatment of a multicomponent VOC mixture in air using dielectric barrier discharge.
J. Adv. Oxid. Technol. 4 (1999) 4, 390-399
- [143] Löffler, F.; Dietrich, H.; Flatt, W.: Staubabscheidung mit Schlauchfiltern und Taschenfiltern.
Vieweg Verlag, Braunschweig (1991)
- [144] White, H.: Industrial electrostatic precipitation.
New York, Pergamon Press (1963)
- [145] VDI-Richtlinie 3499, Blatt 1 (Entwurf): Messen von polychlorierten Dibenzodioxinen und –furanen im Rein- und Rohgas von Feuerungsanlagen mit der Verdünnungsmethode – Bestimmung in Filterstaub, Kesselasche und in Schlacken
- [146] VDI-Richtlinie 2449, Blatt 1: Prüfkriterien von Meßverfahren: Datenblatt zur Kennzeichnung von Analysenverfahren für Gas-Immissionsmessungen
- [147] Ballschmitter, K.; Bacher, R.:
Dioxine
VCH Verlag, Weinheim (1996)
- [148] VDI-Richtlinie 3491, Blatt 1 (Entwurf):
Messen von polychlorierten Dibenzodioxinen und –furanen im Rein- und Rohgas von Feuerungsanlagen mit der Verdünnungsmethode – Bestimmung in Filterstaub, Kesselasche und Schlacke

- [149] Leichsenring, S.: Katalytische Oxidation von adsorbierten organischen Spurenschadstoffen mit reaktiven Sauerstoffspezies aus Ozon oder Wasserstoffperoxid
Dissertation, Universität München (1995)
- [150] Sircar, R.; Tamm, U.; Säuberlich, R.: Ozon zur Reinigung von Abgasen.
bbr Wasser und Rohrbau 50 (1999) 5, 48-50
- [151] VDI Berichte Nr. 634
Dioxin, ein technische, analytische, ökologische und toxikologische Herausforderung.
VDI-Verlag, Düsseldorf (1987)

Summary

With respect to special ethic, religious and cultural reasons the usage of crematories is binding. There is a big difference between cremators and any other thermal incineration process. Environmental measures includes primary measures and emission control of air pollutants. The approval for operating crematoria is regulated in the twenty-seventh Ordinance of the Federal Immission Control Act (27.BImSchV) since March 1997. The 27.BImSchV ensures the state of the art. According to legal regulations of waste incineration plants an emission limit for halogenated dioxins and furans (PCDD/F) is stated.

The objectives of this work are the evaluation of emission values and the treatment of PCDD/F using dielectric barrier discharge according to 27.BImSchV. Furthermore, the state of the art of cremators in the Federal Republic of Germany was studied. The analysis of the state of the art shows that in older plants only technical measures for dust-like emissions are usual for cremators. In order to control PCDD/F emissions catalysis and adsorption process are typical for new plants and operating crematoria which will be modernised.

With regard to experiences in operating waste incineration plants it was assumed that an optimized outburn of the raw gases combined with effective dust separators will be necessary to prevent PCDD/F values under $0,1 \text{ ng TE/m}^3$ in cremation process. Also the emissions of acid gases (HCl, HF, SO₂) and of nitrogen oxide at the outlet of the cremator were not known. Therefore detailed experimental studies have been done in crematoria Halle (Saale) to characterise the technical conditions and the emissions of cremators.

The published and own investigations can show that dust collectors are not sufficient to control emission of PCDD/F according to 27.BImSchV. Consequently additional cleaning techniques are necessary to target the PCDD/F emission limit.

The analysis of the homologue and congener distributions indicates typical structures for an individual plant. The experimental results in different plants show a tendency to a favoured formation of PCDF because of the fast cooling ($< 1 \text{ s}$) of the raw gas below $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Because of the high rate of particulate PCDD/F, it is very effective to reduce PCDD/F emissions by using dust collectors only. In the dust collector the congener distribution changes to lower chlorinated substances. An increase in concentration of fly ash is not automatically responsible for higher PCDD/F concentrations. However, with increasing concentration of fly ash at the inlet of the dust collector a decrease in efficiency of cleaning PCDD/F was noticed.

It is very difficult to control the emission limit of CO. The results indicate a relation between CO emission and different periods of cremation process. The conveying of the coffin into the cremator and the oxidation of the human body include high CO emissions exceeding the CO emission limit. It is recommended to ensure optimal combustion conditions (i.e. quantity of air) during the critical process periods.

Experiments on controlling of air supply and other parameters with present combustion control resulted in a lower output of CO emissions, but the emission limit could not always be assured. Therefore supervising bodies have to decide whether occasional temporally the emission limit exceeding CO concentrations can be accepted.

The supervising authorities must elaborate obligatory procedures and measurements for evaluation of the CO concentration. To detect CO peaks and average concentrations above 50 mg/m^3 , the detection limit of measurement procedures for CO must be at least 3.000 mg/m^3 regarding to measurement intervals for one minute (CO detection limit: $3.000 \text{ mg/m}^3 \div 60 = 50 \text{ mg/m}^3$).

The concentrations of CO, organic substances (total C), NO, NO₂, N₂O, HCl, HF and SO₂ were measured continuously within the measurement program. The time dependence of SO₂ concentration is similar to the CO concentration. The concentrations of NO_x, SO₂, HCl and HF were within the thresholds of 17th Ordinance of the Federal Immission Control Act (17.BImSchV). The observed absolute mass quantities of these compounds were relatively low, considering the emission limits of 17th BImSchV. Hence there is no demand for stronger emission control regulations than the described emission limits for CO, total C, total dust and PCDD/F in 27th BImSchV. The emission limits for total C (20 mg/m^3) and total dust can be targeted by a high efficient dust collector.

In addition to the measurements determining gaseous emissions, samples of collected fly ash were analysed in respect to PCDD/F and heavy metal compounds. According to waste disposal laws and regulations the fly ash must be declared as hazardous waste. 50 analysed samples contained large amounts of chromium and zinc considering the landfill regulations. Large amounts of heavy metals were observed in both the fine and coarse fractions of the inertial force separators. Volatile residues as cadmium and mercury are generally of no importance. However, the melting points of these metals are below the typical cremation process temperature so that substances will be exposed with the gas phase.

Relations between heavy metal residues and coffins, coffin accessories, death's clothes and other materials that were visual monitored were not observed. Comparative experiments with untreated solid wood coffins and coffins containing preservatives and coating proved no significant differences in respect to heavy metal emissions.

Experiments with sampling periods of 5 to 10 min indicated a maximum heavy metal exposure after 20 to 30 min. As the coffin combusts during the first 10 min, it is unlikely to be the source of heavy metal emissions.

The second part of this work investigates the reduction of cremators PCDD/F emissions by dielectric barrier discharge at atmospheric pressure. The results are compared with state of the art PCDD/F cleaning technologies. No published information on destroying PCDD/F by dielectric barrier discharge could be found. The corresponding reaction mechanism can not be described in detail by theoretical methods. The feasibility of reducing PCDD/F under real conditions is evaluated in this work for the first time.

Dielectric barrier discharge is a so called nonthermal plasma. It is used as a reaction medium for the production of ozone. Investigations in the recent years used nonthermal plasma techniques as a oxidation medium for gaseous organic air pollutants. Until now the selectivity is rather low and the energy consumption is high, wherefore reducing organic air pollutants by nonthermal plasma techniques have not been established yet.

To find the reaction process mainly influencing parameters, preliminary investigations were made with model substances. Gas residence time, temperature, gas composition and geometric reactor data were varied. It was found that the decreasing concentration of air pollutants increases the efficiency. Taking into account the energy consumption, nonthermal plasma techniques are no alternative to established thermal methods except in the part per billion volume range (ppbv). Therefore these techniques are limited to elimination of hazardous air pollutants at very low concentrations.

The experimental results of the treatment of PCDD/F contaminated cremator raw gas with dielectric barrier discharge show its applicability to reducing gaseous PCDD/F emissions. Comparing conversion rates and energy consumption with traditional techniques, dielectric barrier discharge can become an economically compatible alternative.

Further investigations were done on plant availability. One unsolved problem is the separation of dust particles on the reactor walls over long operation periods even if the reactor is already behind the dust collector. Stability problems can occur. Increasing the discharge gap of the plasma reactor is not possible because of the decrease in efficiency.

Further studies need to be done to clarify the fact that the detection rate of the sample standards is lower than the tolerable limit. This implies that there seem still reactive species in the gas which can initialise additional reactions in the PCDD/F sampling system. If this is the case, the application of devices like packed bed filter could improve the efficiency of the gas cleaning process. Oxidation of CO and total organic C using residues of reactive species like ozone might be an advantageous supplementation.

Lebenslauf

Name	Robin Sircar
Geburtsdatum	16. September 1965
Geburtsort	Villingen-Schwenningen
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Schulbildung

1972 – 1976	Grundschule in Villingen-Schwenningen
1976 – 1985	Gymnasium in Villingen-Schwenningen
5/1985	Abitur

Praktika

8/1985 – 9/1986	Ingenieurwissenschaftliches Praktikum bei Mannesmann Kienzle GmbH, Villingen-Schwenningen
-----------------	---

Hochschulausbildung

10/1986 – 4/1993	Studium des Chemieingenieurwesens an der Universität Karlsruhe
4/1993	Erlangung des akadem. Grades Dipl.-Ing.

Wissenschaftliche Tätigkeiten

7/1993-01/1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Verfahrenstechnik
10/1993-10/1996	Doktorand des an der Universität Halle-Wittenberg eingerrichteten Graduiertenkollegs „Umweltanalytik, Schadstoffeliminierung und Wertstoffrecycling“
11/1996-01/1999	Wissenschaftl. Mitarbeiter im Rahmen eines Forschungsprojekts der Universität Halle-Wittenberg

Beruflicher Werdegang

Seit 04/1999	Projektingenieur im Ingenieurbüro für Technik und Umweltschutz (TIU), Lutherstadt Wittenberg
--------------	---