

Kombinierte Zerstörung von PCDD/F und Partikelabscheidung in der Filteranlage



Erfahrungen mit
einem katalytischen
Filtersystem in einer
Verbrennungsanlage
für Krankenhausabfall

Keith J. Fritsky

W. L. Gore & Associates, Inc.
101 Lewisville Road
Elkton, MD
USA
kfritsky@wlgore.com

John H. Kumm*

EA Engineering
Science & Technology
15 Loveton Circle
Sparks, MD
USA
jkumm@eaest.com

Michael Wilken

Michael Wilken
UmweltConsulting
Florastrasse 8
D-12163 Berlin
Germany



Zusammenfassung

Phoenix Services, Inc. besitzt und betreibt den Baltimore Regional Medical Waste Incinerator in Baltimore, Maryland, USA ("Regionale Krankenhausabfall-Verbrennungsanlage Baltimore"). Neue Vorschriften für Dioxine und Furane legten Grenzwerte fest, die deutlich unter den historischen Emissionsniveaus lagen. Um eine Methode zur Erfüllung der neuen Dioxin-/Furan-Richtlinien zu finden, führte Phoenix Services Versuche mit Aktivkohlepulver durch. Obwohl die Ergebnisse mit Aktivkohle akzeptabel waren, entschied sich Phoenix Services für den Austausch ihrer Filterschläuche aus Glasfasergewebe durch katalytische Filter, die gleichzeitig Dioxine und Furane zerstören und Partikel abscheiden. Das katalytische Filtersystem bot für Phoenix Services mehrere Vorteile, einschließlich der Zerstörung von Dioxinen und Furanen anstelle deren Adsorption an Aktivkohle. Das katalytische Filtersystem bot auch eine passive Lösung, ohne dass eine neue Anlage zur Aktivkohleindüsung erforderlich wurde.

Im Januar 2000 wurde eine Messkampagne zur Bestimmung der Dioxine/Furane sowie der partikelförmigen Emissionen durchgeführt. Die Messungen erlaubten eine Bewertung des katalytischen Filtersystems. Nachfolgend einige der Hauptergebnisse dieser Untersuchung:

- Die Dioxin-/Furanemissionen lagen unter 0,1 ng (TEQ)/Nm³ bei 11% O₂. Diese Konzentration liegt etwa zwei Größenordnungen unter den historischen Durchschnittswerten und deutlich unter den neuen gesetzlichen Grenzwerten sowohl für bestehende als auch für Neuanlagen dieses Typs.
- Die durch die katalytischen Filter zerstörte Dioxin-/Furanmenge betrug ungefähr 1,73 ng (TEQ)/Nm³ bei 11% O₂.
- Die partikelförmigen Emissionen lagen um das 12- bis 17-fache unter den gesetzlichen Grenzwerten.

Einleitung

Anlagenbeschreibung

Die Krankenhausabfall-Verbrennungsanlage Baltimore behandelt überwachungspflichtige Krankenhausabfälle und normale Abfälle aus Krankenhäusern und Kliniken in Baltimore, Maryland sowie überwachungspflichtigen Abfall aus Gesundheitseinrichtungen aus dem mittleren Osten der USA. Der Einzugsbereich der Anlage ist durch lokale Verordnungen auf einen Radius von etwa 400 km um Baltimore herum beschränkt. Die Anlage nahm ihren ordentlichen Betrieb im Januar 1991 auf und stellt die weltweit größte auf Krankenhausabfälle spezialisierte Abfallverbrennungsanlage dar. Sie ist heute im Besitz der Phoenix Services, Inc. Der Prozess besteht aus zwei identischen Verbrennungslinien mit Zuluftregelung, jede mit einer Nennkapazität von 77 (metrischen) Tonnen Abfall pro Tag. Die Betriebserlaubnis

lässt für die Gesamtanlage die Behandlung von bis zu 136,4 (metrischen) Tonnen pro Tag zu. Jede Verbrennungslinie umfasst primäre, sekundäre und tertiäre Verbrennungskammern, einen Dampfgenerator zur Abwärmenutzung sowie eine Abluftbehandlung mit Trockensprühverfahren und Gewebefiltern. Die Primärkammer wird mittels einer hydraulischen Schubvorrichtung mit Abfall beschickt.

Die Primärkammer besteht aus einer Reihe von Stufenrosten, von denen jeder mit einer hydraulischen Schubvorrichtung ausgestattet ist. Jeder Rost wird über Rohrleitungen kontinuierlich sub-stöchiometrisch mit Verbrennungsluft versorgt, wodurch die Temperatur in der Primärkammer auf etwa 900 °C gehalten wird. Im Verlauf von 8 Stunden wandern die Feststoffe die Stufenroste hinunter und werden in Schlacke umgewandelt. Die bei der Pyrolyse der Feststoffe entstehenden brennbaren Gase werden unter Luftüberschuss in der Sekundärkammer verbrannt, die auf etwa 1000 °C gehalten wird. Die Verbrennungsgase werden daraufhin in der Tertiärkammer für eine Verweilzeit von einer weiteren Sekunde auf über 1000 °C gehalten. Hinter der Tertiärkammer wird zusätzliche Luft zur Einstellung der Gastemperatur auf etwa 427 °C zugeführt, worauf die Verbrennungsgase in den Rauchrohrkessel strömen. Die Luft zur Temperatureinstellung dient zur Abkühlung der Verbrennungsgase unter die Bildungstemperatur der für Verbrennungsgase aus festen Abfällen typischen Alkalimetallsalze, die zur Korrosion an Wärmetauscherflächen führen können.

Rückgewonnene Wärme aus dem Kessel wird in Form von Dampf für den Turbinenantrieb des Saugzuggebläses verwendet sowie zur Gebäudeheizung und zur Erwärmung von Wasser für die Desinfektion von wiederverwendbaren Abfalltransportbehältern. Die Rauchgase verlassen den Kessel mit ungefähr 275 °C und strömen in einen Rohrverteiler, über den sie entweder in die Verbrennungsanlage zurückgeführt oder in die Abluftreinigungsanlage geleitet werden können. Das Gas strömt darauf über Rohrleitungen vom Rohrverteiler zum Trockenwäscher. Die Anlage wurde ursprünglich für eine Entfernung saurer Gase (HCL und SO₂) mit trockenem Kalkhydrat (Ca(OH)₂) ausgelegt. Bei diesem Stoff wird eine Reaktionstemperatur zwischen 120 °C und 150 °C angestrebt. Ursprünglich wurde ein vertikaler Wasserkühler für die zusätzliche Kühlung hinter dem Abhitzekegel installiert. Kalkhydrat wurde per Schwerkraft nach der Kühlung in einem patentierten Reaktor mit interner Feststoffrückführung zugegeben, um den Verbrauch an Sorbens gering zu halten.

Aufgrund betrieblicher Probleme wurde 1994 das Kalkhydrat durch Natriumhydrogencarbonat (NaHCO₃) ersetzt. Der Wasserkühler wurde damals außer Betrieb gesetzt, da die Reaktion zwischen Natriumhydrogencarbonat und den sauren Gasen auch bei höherer Temperatur stattfinden kann. Durch Strahlungsabkühlung und Luftzufuhr konnte die Temperatur am Eingang der Filteranlage dennoch unter dem Grenzwert von 260 °C gehalten werden

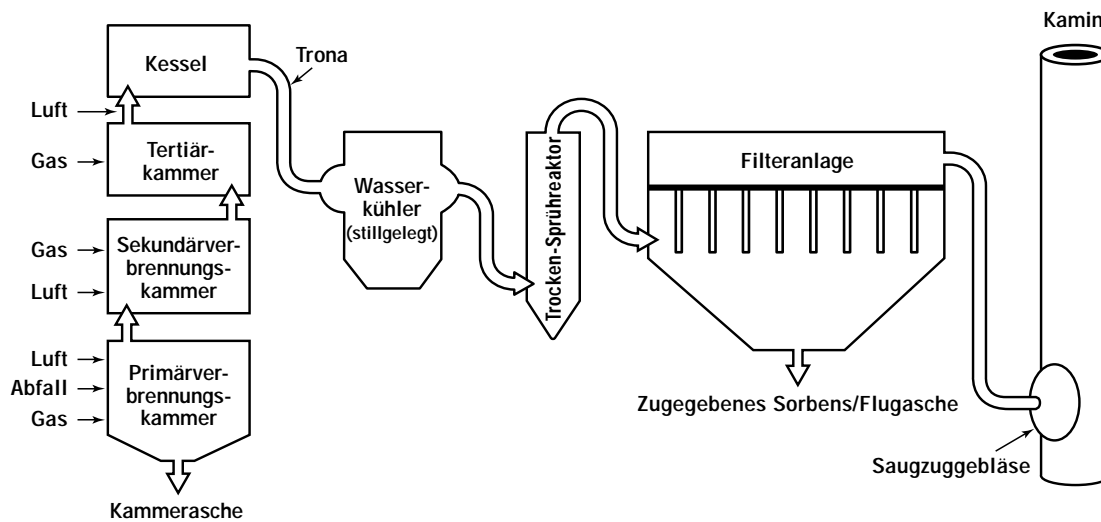


Abbildung 1 Anlagenschema der Krankenhausabfall-Verbrennungsanlage von Phoenix Services
(Erdgas wird nur beim Anfahren und bei Betriebsunterbrechungen zugeführt)

1996 wurde das Natriumbicarbonat durch Trinatriumhydrogencarbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oder Trona ersetzt, ein kostengünstigeres Natriumsorbens, das zur Zeit in der Anlage immer noch eingesetzt wird. Nach dem Durchgang durch den Trockenwäscher gelangt das staubbeladene Rauchgas in die Pulse-Jet-Filteranlage mit vier Kammern. Die Verbrennungsgase werden mittels eines Saugzuggebläses durch die Filteranlage gesaugt und strömen danach durch einen einzelnen, beiden Verbrennungslinien gemeinsamen Kamin nach oben. Abbildung 1 stellt den Prozessablauf für eine Verbrennungslinie dar.

Emissionsstandards

Aufgrund der einzigartigen Größe und der öffentlichen Aufmerksamkeit auferlegte der Staat Maryland der Anlage von Anfang an strenge Emissionsauflagen für die beiden Kriterien PCDD/F und Partikel sowie für gefährliche Luftschadstoffe (HAPs). Im September 1997 erließ die US EPA ("US Umweltbehörde") auf der Grundlage der Abschnitte 111 und 129 des Clean Air Act (Luftreinigungsgesetz der USA) in der Fassung von 1990 neue Leistungsstandards für Emissionsquellen und Emissionsrichtlinien für neue und bereits im Betrieb befindliche Verbrennungsanlagen für Krankenhaus- und Medizin- sowie infektiöse Abfälle. Am schärfsten waren die Anforderungen an Anlagen mit einer Kapazität von mehr als 5,5 (metrischen) Tonnen Abfall pro Tag.

Die neuen Emissionsgrenzwerte für Partikel (PM), Kohlenmonoxid (CO), Stickoxide (NO_x) und saure Gase (HCl und SO_2) haben sich gegenüber denen, die der Anlage zum Zeitpunkt der ursprünglichen Betriebserlaubnis auferlegt wurden, kaum verändert. Für bestimmte HAPs (Blei [Pb], Cadmium [Cd], Quecksilber [Hg] und Dioxine/Furane [PCDD/F]) fordern die neuen Vorschriften

Grenzwerte auf der Grundlage von Konzentrationen. Davor wurde die Einhaltung der HAP-Emissionen auf der Grundlage von Risiken bewertet, wobei Verbreitungsmodelle zur Darstellung von akzeptablen Umweltauswirkungen verwendet wurden. Die Grenzwerte auf Konzentrationsbasis in den neuen Vorschriften sind deutlich schärfer als die Grenzwerte auf der Risikobasis. Auch wenn die Ergebnisse früherer Überprüfungen zur Einhaltung der Auflagenanforderungen anzeigten, dass die neuen Grenzwerte für Metalle eingehalten werden können, liegt doch der neue Grenzwert von 2,3 ng (TEQ)/dscm bei 7% O_2 (1,76 ng (TEQ)/ Nm^3 bei 11% O_2) deutlich unter den Ergebnissen früherer PCDD/F-Messungen zur Grenzwerteinhaltung an der Anlage.

In die Überlegungen einbezogene Alternativen

In der Voraussicht eventueller Anforderungen zur Verringerung der PCDD/F-Emissionen aus der Anlage führte Phoenix Ende 1995 Versuche sowohl mit Standard-Aktivkohlepulver (PAC) als auch mit einem in das Rauchgas eingedüsten patentierten Aktivkohleprodukt durch. Die Ergebnisse waren in beiden Fällen annehmbar und ermöglichten die Festlegung zukünftiger Injektionsraten.

Die Versuche wurden während der laufenden Prüfung auf Einhaltung der Bestimmungen in jenem Jahr durchgeführt und eine Auswertung der Dioxin-/Furanergebnisse zeigte eine Verteilung von PCDD/F-Abkömmlingen, die auf eine Novosynthese hindeutet. Es wird angenommen, dass Flugasche gemeinsam mit Eisenchlorid (FeCl_3) die Novosynthese von PCDD/F katalysiert. Eisenchlorid tritt auf der Oberfläche von weichem, unlegiertem Stahl auf, der dem korrosiven Einfluss von Salzsäure ausgesetzt war.

Solche Oberflächen treten in Kesselrohren, in Wasserspeicherbehältern und in den Verbindungsrohren auf. Ein weiterer Versuch gegen Ende 1996 bestätigte, dass die Injektion des Alkali-Sorbens weiter prozessaufwärts die Konzentration des zur Katalyse von PCDD/F verfügbaren Eisenchlorids verringern könnte. Damals wurde das Trona während eines Messprogramms zur Erfüllung der PCDD/F-Auflagen direkt hinter dem Kessel mit Druckluft in das Rauchgas eingedüst. Obwohl es sich nur um Einzelresultate handelte, waren die Ergebnisse sehr ermutigend, da die PCDD/F-Konzentrationen auf TEQ-Basis verglichen mit historischen Durchschnittsdaten auf ungefähr 50% verringert waren.

Zusätzlich zu den Bemühungen, die Injektion des Sorbens möglichst weit prozessaufwärts zu verlegen, wurde versucht, den Verbrauch an Sorbens herabzusetzen. Trockenwäscher mit Kalkhydrat sind oft mit Rückführungssystemen ausgerüstet, die Filterstaub mit nicht umgesetztem Calciumhydroxid erneut eindüsen, um den Gesamtverbrauch an Sorbens zu verringern. 1994 wurde der Trockenwäscher der Anlage mit einem pneumatischen Flugstrom-Recyclingsystem aufgerüstet, das ebenfalls noch mit Natriumhydrogencarbonat arbeitete. Obwohl das Recycling einen merklich positiven Effekt auf den Natriumhydrogencarbonatverbrauch hatte, ergab sich daraus der Nachteil einer 2- bis 3-fach höheren Staubbelastung am Eingang der Filteranlage. Da die meisten dieser Feststoffe bereits in größtenteils inerte Salze umgesetzt wurden, ergab sich daraus nur ein Druckabfall in der Filteranlage mit nachfolgender Zunahme der Abreinigungszyklen und einer sinkenden Lebensdauer der Filterschläuche.

Trona reagiert bei Verteilung im Rauchgasstrom sehr schnell mit sauren Gasen und der Gesamtverbrauch kann in einfacher Weise deutlich gesenkt werden, indem die Verweilzeit im Flugstrom vor den Filterschläuchen verlängert wird. Darüber hinaus arbeitet Trona bei viel höheren Gastemperaturen als Kalkhydrat, was die Ausnutzung höherer Umsatzraten bei höheren Temperaturen ermöglicht. 1999 wurden feste Systeme für die Flugstrom-Förderung und -Injektion von Trona direkt hinter den Abhitzeesseln installiert. Diese Veränderungen ermöglichten eine Stilllegung des Sorbens-Recyclingsystems, Verbesserungen bei der Filterung und eine Verringerung des Sorbensverbrauchs. Auch wenn nachfolgende Prüfungen einen merklichen Einfluss auf die PCDD/F-Konzentrationen bestätigten, konnten die PCDD/F-Emissionen durch die Nachrüstungen allein nicht unter den neuen Standard abgesenkt werden. Infolgedessen wurde ein weiterer Schritt zur Dioxin-/Furanentfernung notwendig.

Gegen Ende 1997 stellte W.L. Gore & Associates, Inc. ein neues Filtermedienkonzept bei Phoenix Services, Inc. vor. Das Konzept kombinierte ein Filtermedium mit der katalytischen Zerstörung von Dioxinen und Furanen. Im Vergleich zur konventionellen PAC-Injektion bot die neue Technologie für Phoenix folgende Vorteile:

- 1) Anstelle der bloßen Adsorption an einen Festkörper erfolgt eine Zerstörung der PCDD/F in der Gasphase.
- 2) Das System bietet eine passive Lösung, ohne dass ein neues Chemikaliendosiersystem erforderlich wird.
- 3) Die Umstellung auf die neue Technologie erfordert nur einen Austausch der Filterschläuche der Filteranlage.
- 4) Eventuelle zukünftige Risiken im Zusammenhang mit der Entsorgung PCDD/F-kontaminierter Rückstände werden verringert.
- 5) Das System bietet alle Vorteile eines ePTFE-Membranfiltermediums hinsichtlich Partikelrückhaltung, Druckabfall im Filter und langer Lebensdauer.

Anfang 1998 wurden in einer Filteranlage Testfilter installiert. Da nach 10 Monaten kein Rückgang der katalytischen Aktivität der Filter festgestellt wurde, entschied sich Phoenix Services zum Austausch ihrer Filterschläuche aus Glasfasergewebe gegen katalytische Filter. Anfang Mai 1999 wurden beide Filteranlagen komplett mit dem neuen Filtersystem zur gleichzeitigen Entfernung von PCDD/F und Partikeln ausgerüstet.

Beschreibung des Catalytic Filter Systems

Bei Phoenix Services wurde das REMEDIA D/F Catalytic Filter System eingesetzt (1, 2). Dieses System besteht aus einer Weiterentwicklung zweier bewährter Technologien: Katalyse und Oberflächenfiltration. Das System besteht aus einer ePTFE-Membrane und einem Träger aus katalytisch aktivem Filz. Der Träger besteht aus einem Nadelfilz aus ePTFE-Fasern, die einen bewährt wirksamen Katalysator zur Dioxinzerstörung enthalten. Der katalytisch wirksame Filz zerstört PCDD/F in der Gasphase bei niedrigen Temperaturen (180 °C - 260 °C) durch katalytische Reaktion. Die PCDD/F-Moleküle verteilen sich auf der Katalysatoroberfläche und werden zu unerheblichen Mengen an CO₂, H₂O und HCl umgesetzt.

Die Filter verwenden ebenfalls eine mikroporöse ePTFE-Membrane zur Partikelabscheidung, die auf den katalytisch wirkenden Filzträger auflaminiert ist. Die GORE-TEX®-Membrane hält Partikel im Submikron-Bereich zurück, ohne dass diese in den katalytisch wirkenden Filzträger eindringen

oder diesen durchdringen können. Deshalb hält die Membrane Partikel mit adsorbiertem PCDD/F zurück. PCDD/F in Gasform gelangen jedoch durch die Membrane hindurch in den katalytisch wirkenden Filz. Die Grundprinzipien der Katalyse und der Filtration sind in Abbildung 2 dargestellt.

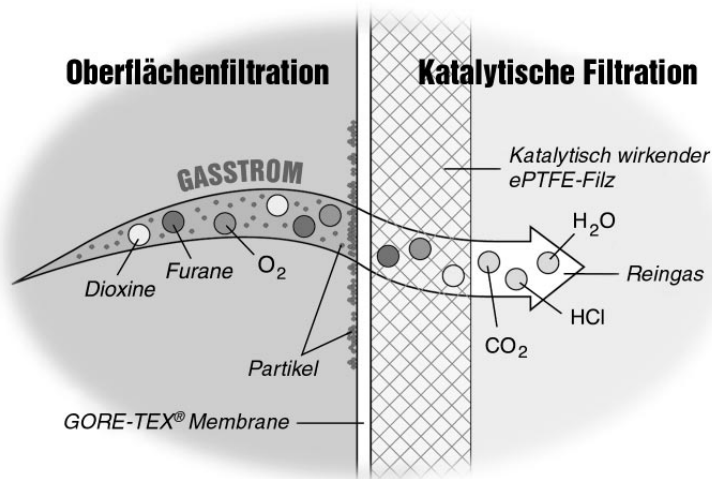


Abbildung 2. Querschnitt durch den katalytisch wirkenden Filter. Die Membrane hält Partikel zurück und der katalytisch wirkende Filz zerstört gasförmige PCDD/F.

PCDD/F- und Partikelmessungen

Beschreibung

Im Januar 2000 wurden PCDD/F-Messungen zur Bestimmung der Leistung der katalytischen Filter in der Filteranlage 2 durchgeführt. Zwei Stellen für die Probenentnahme wurden ausgewählt: Eingang Filteranlage (Rohgas) und Kamin (Reingas). Die Probenahme fand an beiden Stellen gleichzeitig statt. An beiden Stellen wurden zwei Messreihen durchgeführt und zwar jeweils an verschiedenen Tagen. Die Probenahme erfolgte nach EPA-Methode 23.

Zusätzlich wurden zwei Partikel-Messreihen an denselben Stellen durchgeführt. Die Partikelprobenahme wurde vor Beginn der PCDD/F-Messreihen begonnen. Die Analyse des gesamten PCDD/F-Gehalts wurde mittels hochauflösender GC/MS durchgeführt. Die Analyse der Partikelkonzentrationen wurde nach EPA-Methode 5 durchgeführt. Die Betriebsbedingungen der Anlage während des Messzeitraums wurden gemittelt und sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Bei allen Messungen wurde der Abfall in den Brenner 1 eingespeist und das gesamte Rauchgas wurde durch die Filteranlage 2 geleitet.

	Messreihe 1	Messreihe 2
Abfall gesamt (kg/h)	3138	3157
Eingangstemperatur Kessel 1 (°C)	955	947
Dampfstrom Kessel 1 (kg/h)	10639	9891
Eingangstemperatur Filteranlage 2 (°C)	202	194
Temperatur (°C) Eingang Saugzuggebläse 2 (Auslass Filteranlage 2)	177	167
Druckabfall am Filter (mm H ₂ O)	140-150	140-150

Tabelle 1. Durchschnittliche Betriebsbedingungen der Anlage bei der Messkampagne (nach Messreihe)

Ergebnisse

Abbildung 3 zeigt die gesamten PCDD/F-Emissionen (Feststoff- und Gasphase) im Roh- und Reingas. Die Daten werden in ITEQ-Einheiten angegeben (ITEQ = "Internationale Toxizitätsäquivalente"). Die PCDD/F-Ergebnisse im Rohgas für Messreihe 2 sind aufgrund eines Lecks in der Probennahmearordnung nicht aussagefähig, die Ergebnisse sind daher in Abbildung 3 nicht aufgeführt. Die Daten der Messreihe 1 zeigen eine PCDD/F-Eliminierung von 98,4%.

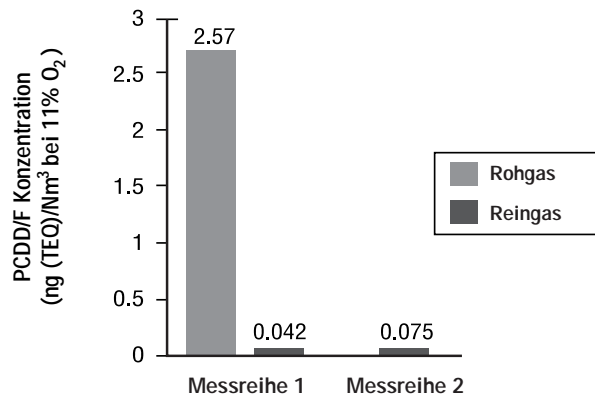


Abbildung 3. Gesamt PCDD/F-Konzentrationen im Roh- und Reingas (nach Messreihe)

Abbildung 4 zeigt die gesamten Partikelkonzentrationen im Roh- und Reingas für beide Messreihen. Auf beide Messreihen bezogen betrug der durchschnittliche Wirkungsgrad der Partikelabscheidung 99,95%. Die Partikelkonzentration im Reingas sind 12-17-mal niedriger als der Richtwert von 26 mg/Nm³ bei 11% O₂.

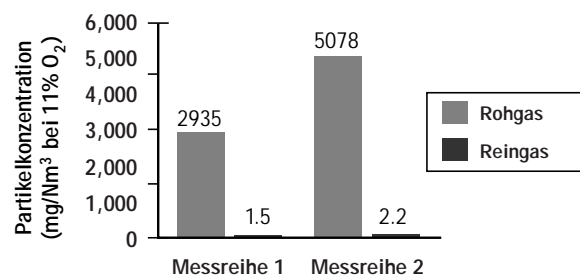


Abbildung 4. Partikelkonzentrationen im Roh- und Reingas (nach Messreihe)

Vergleich der gesetzlichen Anforderungen mit historischen Werten

Abbildung 5 zeigt die gesamten PCDD/F-Emissionen im Kamin bei der vorliegenden Untersuchung mit dem katalytischen Filtersystem in der Filteranlage. Es handelt sich um die über beide Messreihen gemittelten PCDD/F-Konzentrationen in der festen und gasförmigen Phase (als ITEQ). Dieser Wert wird mit der neuen EPA-Emissionsrichtlinie für bestehende Verbrennungsanlagen für Krankenhausabfälle verglichen sowie mit dem 1998 gemessenen historischen Mittelwert, als die letzte Messung vor der Installation des katalytischen Filtersystems durchgeführt wurde. Die PCDD/F-Emissionen liegen mehr als eine Größenordnung sowohl unter dem neuen EPA-Grenzwert als auch unter dem historischen Durchschnitt. Die Emissionswerte liegen ebenfalls unter dem strengeren europäischen Standard von 0,1 ng (TEQ)/Nm³ bei 11% O₂.

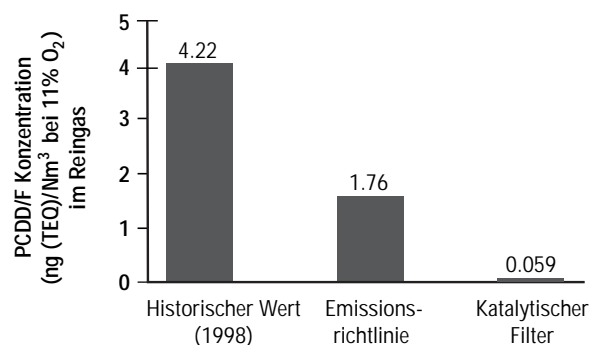


Abbildung 5. Vergleich der durchschnittlichen Gesamtkonzentration an PCDD/F mit der Emissionsrichtlinie und dem historischen Wert

Diskussion

Andere Großanlagen mit katalytischen Filtern wiesen Partikelemissionen unter 1 mg/Nm^3 und PCDD/F-Emissionen unter $0,05 \text{ ng (TEQ)/Nm}^3$ auf (1, 2). Diese anderen Anlagen unterscheiden sich jedoch in vielerlei Hinsicht grundlegend von der betrachteten Anlage, beispielsweise durch die Art des Brennmaterials, der Prozesskonfiguration, der Temperatur in der Filteranlage, den Partikeleigenschaften und den PCDD/F-Konzentrationen am Filtereingang. Es gäbe noch zusätzliche Maßnahmen, mit denen Phoenix Services die PCDD/F- und Partikelemissionen der Anlage weiter verringern könnte. Eine Leckprüfung der Filteranlage könnte beispielsweise zeigen, auf welchem Weg Partikel in das Reingas gelangen.

Hinsichtlich der weiteren Herabsetzung der PCDD/F-Emissionen könnte zum Beispiel das Leitungsnetz hinter der Filteranlage gereinigt werden. In den vergangenen Jahren haben sich vermutlich Partikel an den Wänden des Leitungsnetzes abgelagert, wenn Filterschläuche schadhafte und löchrig wurden. Wenn die Leitungswände kühl sind, enthalten die Partikel an den Wänden etwas PCDD/F. Beim Anlauf können mit der Erwärmung der Wände durch Rauchgas kleine Mengen an PCDD/F aus den Partikeln desorbiert werden und in den Gasstrom gelangen.

Im Falle von Phoenix Services lagen die PCDD/F-Emissionen bei der Messreihe 2 ($0,075 \text{ ng (TEQ)/Nm}^3$) 1,8 Mal höher als bei Messreihe 1 ($0,042 \text{ ng (TEQ)/Nm}^3$). Die wahrscheinliche Ursache für diesen Unterschied ist anhand der Eingangstemperaturen von Filteranlage und Gebläse in Tabelle 1 zu erkennen. Die Eingangstemperaturen von Filteranlage und Gebläse liegen bei der Messreihe 1 über denen der Messreihe 2. Da die katalytische Aktivität mit der Temperatur zunimmt, leuchtet die niedrigere PCDD/F-Emission bei Messreihe 1 ein. Außerdem liegt die Gebläseeingangstemperatur bei Messreihe 2 13°C unter der empfohlenen Mindesttemperatur für die katalytischen Filter (180°C). Da sich zwischen Filteranlagenausgang und Gebläseeingang ein Rohrleitungsstrang befindet, liegt die tatsächliche Temperatur am Filterausgang einige Grade höher als die am Gebläseeingang. Trotzdem kann man annehmen, dass die tatsächliche Temperatur am Filteranlagenausgang unter der für optimalen Betrieb der katalytischen Filtration erforderlichen Mindesttemperatur liegt. Dies könnte zu den höheren PCDD/F-Emissionen in Messreihe 2 beigetragen haben. Eine andere Möglichkeit zur weiteren Verringerung der PCDD/F-Emissionen besteht deshalb darin, die Filteranlagentemperatur zu erhöhen und dafür zu sorgen, dass die Ausgangstemperatur oberhalb der empfohlenen Mindesttemperatur liegt.

Durchflussmessungen zeigten, dass die tatsächliche Strömung im Kamin etwa $11.800 \text{ Nm}^3/\text{h}$ höher liegt als am Eingang der Filteranlage. Dies deutet auf einen erheblichen Luftzutritt zwischen Filteranlageneingang und Saugzuggebläse hin. Eindringen von Umgebungsluft in die Filteranlage, in das Saugzuggebläse und die zugehörigen Anlagenteile aus Metall führen zu einem Temperaturabfall im Rauchgas. Die Verringerung dieses Luftzutritts ermöglicht höhere Filteranlagentemperaturen und auch eine bessere Katalysatorleistung.

PCDD/F-Zerstörung

Beschreibung

Zur Berechnung der vom katalytischen Filter zerstörten Menge an PCDD/F wurde eine Massenbilanz für PCDD/F in der Filteranlage aufgestellt. Wie schon oben dargestellt, wurden PCDD/F sowohl im Roh- als auch im Reingas gemessen. Diese Ströme sind im Filteranlagenschema in Abbildung 6 dargestellt. Wie Abbildung 6 zeigt, sind die PCDD/F der festen Phase im Bunkerstaub enthalten, während einige gasförmige PCDD/F im Filtermaterial adsorbiert sein können. Bei einem PCDD/F-zerstörenden katalytischen Filtersystem ist die Summe der PCDD/F in den Filtern, im Bunkerstaub und im Reingas kleiner als die Menge der PCDD/F im Rohgas. Die Differenz besteht aus den im katalytischen Filter zerstörten PCDD/F.

Um die Menge an zerstörten PCDD/F berechnen zu können, wurden Messungen des PCDD/F-Gehalts von Bunkerstaubproben ($\text{ng TEQ pro Gramm Staub}$) und der an einem einzelnen Filter adsorbierten PCDD/F ($\text{ng TEQ pro Gramm Filtermaterial}$) durchgeführt. Die Filter- und Bunkerstaubproben wurden während der Messkampagne entnommen. Die gemessenen Werte wurden in ng (TEQ)/m^3 Rauchgas umgerechnet, um sie mit den Roh- und Reingaswerten vergleichbar zu machen. Für den Bunkerstaub erfolgte die Umrechnung durch Multiplikation der PCDD/F-Konzentration pro Masseneinheit Staub mit der Partikelkonzentration des Rohgases.

Für den Filter ist die Umrechnung etwas komplizierter. Zunächst wurde die PCDD/F-Konzentration pro Masseneinheit Filtermaterial mit der Filtermasse pro Flächeneinheit Filter multipliziert. Danach wurde dieses Produkt mit dem Verhältnis von Filterfläche zum Durchflussvolumen an Rauchgas multipliziert, um ein Ergebnis in Form von $\text{ng (TEQ)/m}^3/\text{h}$ Rauchgas zu erhalten. Drittens wurde dieses Ergebnis durch die Gesamtzahl an Betriebsstunden seit Installation der katalytischen Filter dividiert, um ein Endergebnis in ng (TEQ)/m^3 zu erhalten. Dieser dritte Schritt ist notwendig, weil sich alle im Filter adsorbierten PCDD/F in der gesamten Betriebszeit akkumuliert haben.

Ergebnisse

Zur Aufstellung einer Massenbilanz für PCDD/F in der Filteranlage sind genauere Kenntnisse über die Verteilung von gasförmigen und an Feststoffe gebundenen PCDD/F im Roh- und Reingas notwendig. Die Gesamtkonzentration an PCDD/F im Roh- und Reingas wurde ursprünglich in Form von drei Fraktionen bestimmt: 1.) als Feststoffphase vom Filter der Probenahmeordnung, 2.) als gasförmige Phase adsorbiert im XAD-Probennehmer sowie 3.) Feststoff- und Gasphase aus der Spülung der Probenahmeordnung. Die Spülung wurde für die gesamte Probenahmeordnung entsprechend EPA-Methode 23 durchgeführt.

Die Spülflüssigkeit der Düse, des Probennehmers und des Filteranschlusses des Probennehmers (der die PCDD/F-Feststoffphase enthält) wurde mit der Spülflüssigkeit des Anschlusses Filter-Kondensator und des Kondensators (der die PCDD/F-Gasphase enthält) vereinigt. Die PCDD/F-Gasphase besteht aus der XAD-Fraktion plus dem Anteil der Spülflüssigkeit, die der Gasphase zugeordnet ist. Die Feststofffraktion an PCDD/F besteht aus der Filterfraktion plus der Spülflüssigkeit, die der Feststoffphase zugeordnet ist. Die Anteile der Spülflüssigkeit, die der Gas- bzw. Feststoffphase zuzuordnen sind, sind nicht genau bekannt, da beide irreversibel vermischt wurden. Trotzdem sind vernünftige Abschätzungen bezüglich der Aufteilung auf Gas- und Feststoffphase möglich, und zwar wenn man zugrundelegt, dass die PCDD/F-Konzentration im Bunkerstaub nahe an der PCDD/F-Konzentration in Partikeln des Roh- und Rauchgases liegt.

Rohgas - Messreihe 1

Wie in Abbildung 3 dargestellt, beträgt bei Messreihe 1 die gesamte PCDD/F-Konzentration im Rohgas $2,57 \text{ ng (TEQ)/Nm}^3$ bei $11\% \text{ O}_2$. Die Verteilung auf die verschiedenen Fraktionen ist folgendermaßen: Filter = $0,47 \text{ ng (TEQ)/Nm}^3$, XAD = $0,50 \text{ ng (TEQ)/Nm}^3$ sowie Spülflüssigkeit = $1,60 \text{ ng (TEQ)/Nm}^3$.

Die PCDD/F-Konzentrationen im Bunkerstaub lagen in der zweitägigen Messkampagne im Bereich von $84 - 157 \text{ ng (TEQ)/kg}$. Nach Abbildung 4 lag die Partikelkonzentration im Rohgas zwischen $2935 - 5078 \text{ mg/Nm}^3$ bei $11\% \text{ O}_2$. Wenn man die Mittelwerte aus der Staubkonzentration ($120,5 \text{ ng (TEQ)/kg}$) mit denen der durchschnittlichen Partikelbelastung (4007 mg/Nm^3) multipliziert, ergibt sich ein Resultat von $0,48 \text{ ng (TEQ)/Nm}^3$ bei $11\% \text{ O}_2$. Dieses Ergebnis liegt nahe an der PCDD/F-Filterfraktion des Rohgases für Messreihe 1 ($0,47 \text{ ng (TEQ)/Nm}^3$). Dies lässt den Schluss zu, dass alle feststoffgebundenen PCDD/F im Filter der Probenahmeordnung enthalten sind. Allerdings zeigte die optische Kontrolle der Spülflüssigkeit aus der Rohgas-Probenahmeordnung die Gegenwart von Partikeln. Daher scheint es vernünftiger, die maximale PCDD/F-Konzentration im Bunkerstaub (157 ng (TEQ)/kg) mit der maximalen Partikelbelastung (5078 mg/Nm^3) zu multiplizieren.

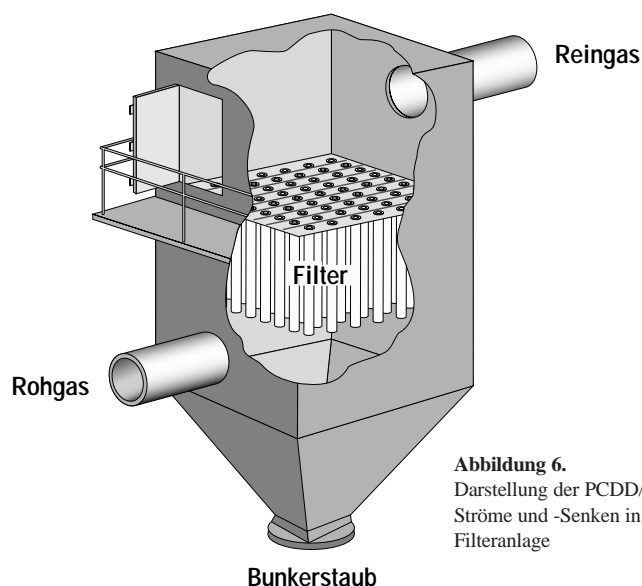


Abbildung 6.
Darstellung der PCDD/F-
Ströme und -Senken in einer
Filteranlage

Damit ergibt sich ein Ergebnis von 0,80 ng (TEQ)/Nm³ bei 11% O₂. Das ist der geschätzte Wert für die feststoffgebundene PCDD/F-Konzentration im Rohgas für Messreihe 1. Die Abschätzung für PCDD/F in der Gasphase im Rohgas durch Subtraktion der Feststoff-PCDD/F vom Gesamtanteil (2,57 - 0,80) beträgt 1,77 ng (TEQ)/Nm³.

Reingas - Messreihe 1

Wie in Abbildung 3 dargestellt, beträgt bei Messreihe 1 die gesamte PCDD/F-Konzentration im Reingas 0,042 ng (TEQ)/Nm³ bei 11% O₂. Die Verteilung auf die verschiedenen Fraktionen ist folgendermaßen: Filter = 0,001 ng (TEQ)/Nm³, XAD = 0,029 ng (TEQ)/Nm³ sowie Spülflüssigkeit = 0,012 ng (TEQ)/Nm³.

Nach Abbildung 4 lag die Partikelkonzentration im Reingas bei 1,5 - 2,2 mg/Nm³ bei 11% O₂. Wenn man die höchste Konzentration im Bunkerstaub (157 ng (TEQ)/kg) mit der höchsten Partikelkonzentration (2,2 mg/Nm³) multipliziert, ergeben sich 0,0003 ng (TEQ)/Nm³ bei 11% O₂. Bezogen auf das Reingas stimmt dies mit dem der PCDD/F-Filterfraktion aus Messreihe 1 (0,001 ng (TEQ)/Nm³) überein. Daher kann man annehmen, dass alle feststoffgebundenen PCDD/F im

Filter der Probenahmeordnung für das Reingas enthalten sind. Die Spülflüssigkeit aus der Probenahmeordnung für das Reingas ließ optisch keine Anzeichen auf Partikel erkennen. Man kann daher davon ausgehen, dass sich in der Spülflüssigkeit aus dem Reingas im Gegensatz zur Gasphase keine PCDD/F-Feststoffphase befindet. Daher setzt sich das in der Gasphase befindliche PCDD/F aus der Summe der XAD-Fraktion und der Spülflüssigkeit zusammen, was 0,041 ng (TEQ)/Nm³ entspricht.

Abbildung 7 zeigt das Filteranlagenschema aus Abbildung 6 mit den Ergebnissen der PCDD/F-Bilanz. Die Ergebnisse sind in Form von PCDD/F-Konzentrationen und der Phase (gasförmig und fest) dargestellt. Die Menge an gasförmigem, an den katalytischen Filtern adsorbiertem PCDD/F wurde als vernachlässigbar betrachtet (< 0,0003 ng (TEQ)/Nm³). Die Menge an feststoffgebundenen PCDD/F im Bunkerstaub ist die Differenz zwischen den Konzentrationen in der Feststoffphase des Roh- und Reingases (0,80 - 0,001 = 0,799 ng (TEQ)/Nm³). Bei der Erstellung der Bilanz wurde die Menge der von den katalytischen Filtern zerstörten PCDD/F in der Gasphase auf 1,73 ng (TEQ)/Nm³ festgelegt.

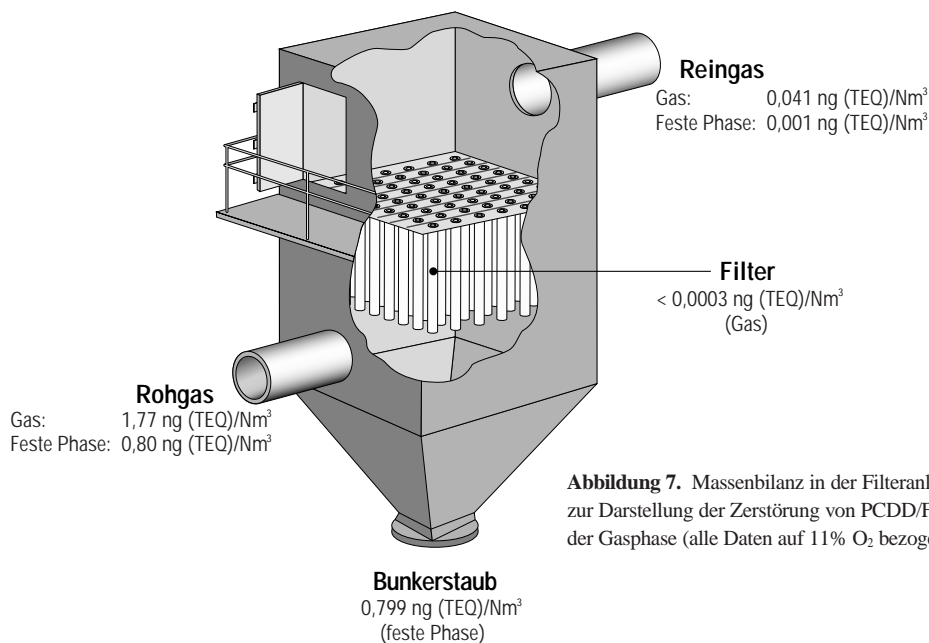


Abbildung 7. Massenbilanz in der Filteranlage zur Darstellung der Zerstörung von PCDD/F in der Gasphase (alle Daten auf 11% O₂ bezogen).

Schlussfolgerungen

Die Hauptergebnisse der PCDD/F-Messkampagne sind:

- Die gesamte PCDD/F-Eliminierung beträgt 98,4%.
 - Die Menge an durch die katalytischen Filter zerstörten gasförmigen PCDD/F liegt bei 1,73 ng (TEQ)/Nm³ bei 11% O₂ oder 97,7%.
 - 99,9% der feststoffgebundenen PCDD/F-Phase werden durch die katalytischen Filter entfernt.
- Die PCDD/F-Konzentrationen im Reingas liegen unter 0,1 ng (TEQ)/Nm³ bei 11% O₂ und damit mehr als eine Größenordnung sowohl unter der Emissionsrichtlinie als auch unter den historischen Werten.
- Die Partikelentfernung beträgt 99,95% und die Partikelkonzentration lag um das 12- bis 17-fache unter der Emissionsrichtlinie.

Die erwartete Lebensdauer der katalytischen Filter bei Phoenix Services beträgt fünf Betriebsjahre. Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität in Abhängigkeit von der Betriebsdauer wurden seit der Erstinstallation im Mai 1999 zu verschiedenen Zeitpunkten mehrere Einzelfilter ausgewechselt. Jeder Filter wurde anschließend im Labor geprüft und seine katalytische Aktivität gemessen. Bis heute liegt die Aktivität der Filter bei 100% der Originalaktivität. Die mechanische Festigkeit der Filter beträgt ebenfalls noch 100%. Der Druckabfall an den Filtern blieb mit etwa 150 mm H₂O stabil, bei einer Abreinigungsfrequenz von etwa 28 Zyklen innerhalb von 24 Betriebsstunden.

Danksagungen

Die Probennahmen von PCDD/F und Partikeln sowie die Partikelanalysen wurden von David Ethier von Air Compliance Technologies durchgeführt. Die PCDD/F-Analysen wurden von MPU, Berlin, Deutschland ausgeführt. Die Autoren danken Monte Tabor, Leiter der Instandhaltung bei Phoenix Services, Inc. für den Zugang zur Anlage und Unterstützung bei den Messungen im Feld. Weiterhin danken die Autoren Diane Orndorff von W.L. Gore & Associates, Inc. für die Erstellung der Endfassung dieses Manuskripts. Der vorliegende Aufsatz wurde ursprünglich auf der "International Conference of Incineration and Thermal Treatment Technologies" vorgestellt, die vom 8. bis 12. Mai 2000 in Portland, Oregon, USA stattfand.

Abkürzungsverzeichnis

dscm	Trockener Standardkubikmeter ("dry standard cubic meter")
ePTFE	Expandiertes Polytetrafluorethylen
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
HAP	Gefährlicher Luftschadstoff ("Hazardous Air Pollutant")
ID	Saugzug (Induced Draft)
I-TEQ	Die Menge an 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-1,4-dioxin, die der Gesamtmenge an PCDD/F entspricht, berechnet unter Verwendung der Internationalen Toxizitätsäquivalente
ng	Nanogramm
PAC	Pulverförmige Aktivkohle
PCDD/F	Polychlorierte Dibenzo-1,4-dioxine und polychlorierte Dibenzofurane
PM	Partikel ("Particulate Matter")
TEQ	Toxizitätsäquivalente
XAD	Adsorberharz in der Probenahmeanordnung

Fußnoten

*John Kumm war von Juni 1996 bis Oktober 1999 Betriebsleiter bei Phoenix Services, Inc.

Literatur

- 1) J. L. BONTE et al., "Dioxin/Furan Destruction in the Baghouse" (Dioxin '99), Venedig, Italien, September 1999.
- 2) M. PLINKE et al., "Catalytic Filtration - Dioxin Destruction in a Filter Bag" (AIChE Frühjahr 2000), Atlanta, Georgia, USA, März 2000.



GORE®, GORE-TEX®, REMEDIA sind eingetragene Marken der W. L. Gore & Associates
© 2000 W. L. Gore & Associates, Inc.
Printed in Germany
4-323-010EG 10/00