

Ganzheitliche Entwicklung zum ressourceneffizienten Betrieb von MBA-Prozessen mit RTO-Technologie

ZIM Kooperationsprojekt KF 285130RH1 und KF 2207513RH1



Dr.-Ing. Ketel Ketelsen
Dr. rer.-nat. Karsten Kanning
Dipl.-Ing. Andreas Traue
M. Sc. Ingo Harms

Ingenieurbüro für Abfallwirtschaft
und Energietechnik GmbH
Friesenstraße 14, 30161 Hannover



Prof. Dr.-Ing. Martin Faulstich
Dr.-Ing. Stefan Vodegel
Dipl.-Ing. Felix Müller

CUTEc Institut
Leibnizstraße 21-23,
38678 Clausthal-Zellerfeld

Danksagung

Wir danken der Gesellschaft zur Verwertung organischer Abfälle mbh & Co. KG (GVoA), dem Zweckverband Abfallwirtschaft Region Hannover (aha) und der Abfallwirtschaft des Rhein-Lahn-Kreises (RLK) für die tatkräftige Unterstützung beim Aufbau und Betrieb der RTO und den Messungen in den MBA-Anlagen und der Bereitschaft zur Teilnahme am vorliegenden FE-Vorhaben.

Der AiF Projekt GmbH danken wir für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Programms „Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand“ und die gute Zusammenarbeit.

CUTEC Institut/iba GmbH, Clausthal-Zellerfeld/Hannover im März 2014

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
0	EINLEITUNG, VERANLASSUNG 1
1	TECHNOLOGISCHE ENTWICKLUNG 4
1.1	MBA 4
1.2	RTO 11
2	PROBLEMFELDER DER BISHERIGEN TECHNOLOGIE 15
2.1	Problemkreis Korrosion 15
2.2	Problemkreis Beläge 17
2.2.1	Siloxane 17
2.2.2	Ammoniumsulfat 18
2.3	Problemkreis Zusatzbrennstoffverbrauch 20
3	ARBEITZIELE UND LÖSUNGSANSÄTZE 23
3.1	Verhinderung bzw. Begrenzung von Korrosionsschäden durch säurehaltige Kondensate 23
3.2	Umgang mit Belägen bzw. Anhaftungen innerhalb der keramischen Speichermassen 24
3.3	Verringerung des Zusatzbrennstoffverbrauchs durch RTO-Optimierung 25
3.4	Verringerung des Zusatzbrennstoffverbrauchs durch TOC-Erhöhung im Rohgas 26
3.5	Reduktion von Belagbildnern 27
4	STAND DES WISSENS UND DARAUS RESULTIERENDER HANDLUNGS- UND FORSCHUNGSBEDARF 28
4.1	MBA 28
4.1.1	Saure Wäsche und ASL 28
4.1.1.1	Funktionsweise von Sauren Wäschern 28
4.1.1.2	Funktionsweise von Tropfenabscheidern 30
4.1.1.3	Eigenschaften von Ammoniumsulfat 33
4.1.1.4	Stickstoffmobilität in der Abgasreinigung mit RTO 34
4.1.1.5	Resultierender Handlungs- und Forschungsbedarf 37
4.1.2	Kohlenstoffgehalt $TOC = C_{gesamt}$ 37
4.1.3	Siloxane 40
4.1.3.1	Eigenschaften von Siloxanen 40
4.1.3.2	Herkunft von Siloxanen 42
4.1.3.3	Emissionsverhalten von Siloxanen in der Intensivrotte 44
4.1.3.4	Abscheidung von Siloxanen aus gasförmigen Medien 48
4.1.3.5	Resultierender Handlungs- und Forschungsbedarf 53
4.2	RTO 54

	Seite
5	VORGEHENSWEISE 60
5.1	MBA 60
5.1.1	Auswahl und Vorstellung der Versuchsstandorte 60
5.1.2	Untersuchungen an der MBA Pohlsche Heide 66
5.1.3	Untersuchungen an der MBA Rhein-Lahn 69
5.1.3.1	TOC- und Siloxanfreisetzung bei angepasster Rottesteuerung 69
5.1.4	Untersuchungen an der MBA Hannover 73
5.2	RTO 75
6	ERGEBNISSE 79
6.1	MBA 79
6.1.1	Randbedingungen zur Prozesssteuerung 79
6.1.2	TOC-Erhöhung im Rohgas 79
6.1.2.1	Ergebnisse MBA Rhein-Lahn 79
6.1.2.2	Ergebnisse MBA Pohlsche Heide 81
6.1.2.3	Ergebnisse MBA Hannover 83
6.1.3	Konzentriertes Austreiben von Siloxanen 84
6.1.3.1	Ergebnisse MBA Rhein-Lahn 84
6.1.3.2	Ergebnisse MBA Pohlsche Heide 88
6.1.3.3	Ergebnisse MBA Hannover 91
6.1.3.4	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse - Siloxane 92
6.1.4	Vorreinigung der Abluftströme 100
6.1.5	Optimierung der sauren Abluftwäsche 101
6.1.5.1	Ergebnisse MBA Rhein-Lahn 101
6.1.5.2	Ergebnisse MBA Hannover 104
6.1.5.3	Fazit Untersuchungen am Sauren Wäscher und zur Stickstoffbilanz 105
6.2	Alternative RTO 106
6.2.1	Auswahl des Aufstellungsortes 106
6.2.2	Aufstellungsplanung und Rohgasanalytik 108
6.2.3	Aufbau und Inbetriebnahme 110
6.2.4	Versuchsbetrieb 114
6.2.5	Demontage, Verbringung 119
6.2.6	Auswertung einschließlich Materialanalyse 119
7	ZUSAMMENFASSUNG 137
7.1	MBA: Optimierung der Rotteprozesse und Emissionsfreisetzung 137
7.2	RTO 139
8	LITERATURVERZEICHNIS 141

VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

a	Jahr
Abb.	Abbildung
AbfAbIV	Abfallablagerungsverordnung
ASL	Ammoniumsulfatlösung
ASL-8 % N	Ammoniumsulfatlösung mit einem N-Gehalt von 8 %
AT ₄	Atmungsaktivität über 4 Tage
BA	biologische Abfallbehandlung
BHKW	Blockheizkraftwerk
BImSchV	Bundesimmissionsschutzverordnung
bzw.	beziehungsweise
C	Kohlenstoff
C/N	Kohlenstoff/Stickstoff (-Verhältnis)
ca.	cirka
C _{ges}	Gesamt-Kohlenstoff
CH ₄	Methan
CO ₂	Kohlendioxid
ct	EURO-Cent
d	Tag
d. h.	das heißt
D3	Hexamethylcyclotrisiloxan
D4	Octamethylcyclotetrasiloxan
D5	Decamethylcyclopentasiloxan
D6	Dodekamethylcyclohexasiloxan
DepV	Deponieverordnung
Diff.	Differenz
el	elektrisch
etc.	et cetera
FF	Feinfraktion
FKZ	Förderkennzeichen
FS	Frischsubstanz
g	Gramm
GA	Gewerbeabfall
GB ₂₁	Gasbildungsrate im Gärtest über 21 Tage
ggf.	gegebenenfalls
GV	Glühverlust
h	Stunde

H ₂ O	Wasser
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
HM	Hausmüll
hPa	Hektopascal
h _u	Heizwert
hwr.	heizwertreich
Hz	Hertz
i. d. R.	in der Regel
inkl.	inklusive
insb.	insbesondere
K	Kelvin
k. V.	keine Vorgabe
Kap.	Kapitel
kg	Kilogramm
kJ	Kilojoule
kW	Kilowatt
kWh	Kilowattstunde
LB	Luftbefeuchter
m	Meter
M'	Massenstrom
m ²	Quadratmeter
m ³	Kubikmeter
MA	mechanische Aufbereitung
Max	Maximum
max.	maximal
MBA	mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlage
MBS	mechanisch-biologische Stabilisierung
Mg	Megagramm (=Tonne)
mg	Milligramm
Min	Minimum
Mio	Millionen (=10 ⁶)
mm	Millimeter
MPS	mechanisch-physikalische Stabilisierung
MVA	Müllverbrennungsanlage
MW	Mittelwert
N	Stickstoff
N ₂ O	Distickstoffmonoxid = Lachgas

NE	Nicht-Eisen
ng	Nanogramm
NH ₃	Ammoniak
Nm ³	Norm-Kubikmeter
NMVOC	Nicht-Methan-VOC
NO _x	Stickoxide
NV	Nassvergärung
od.	oder
oTG	Organischer Trockenmassegehalt (= Glühverlust)
oTS	organische Trockensubstanz
p. a.	per annum
P	Leistung
Pa	Pascal
PDMS	Polydimethylsiloxane
RTO	regenerative thermische Oxidation
RW	Rotteweche
s	Sekunde
s.	siehe
SiO ₂	Siliziumdioxid
spez.	spezifisch
SW	saurer Wäscher
T	Tausend
Tab.	Tabelle
TASi	technische Anleitung Siedlungsabfall
TMSiOH	Trimethylsilanol
TMW	Tagesmittelwert
TOC	total organic carbon (gesamter organischer Kohlenstoff)
TR	Trockenrückstand
TS	Trockensubstanz
u. a.	unter anderem
VDI	Verein deutscher Ingenieure e.V.
VOC	volatile organic carbon (flüchtiger organischer Kohlenstoff)
Wh	Wattstunde
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil
zzt.	zur Zeit
(NH ₄) ₂ SO ₄	Ammoniumsulfat

€	EURO
Σ	Summe
η	Wirkungsgrad

0 EINLEITUNG, VERANLASSUNG

Gegenstand der Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen im Rahmen dieses Vorhabens ist die Entwicklung einer technischen Dienstleistung für Betreiber von Anlagen zur mechanisch-biologischen oder nichtthermischen Abfallbehandlung. Um die seitens der 30. BImSchV geforderten Emissionsbegrenzungen insbesondere organischer Frachten einhalten zu können, wurden Nachverbrennungsanlagen (sog. Regenerative-Thermische-Oxidations-/RTO-Anlagen) für Abgase aus den mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsstufen implementiert. Diese erweisen sich im Betrieb aus drei Gründen als problematisch:

- Es treten massive Korrosionsprobleme auf.
- Die Wärmespeichermassen verstopfen durch Beläge.
- Der Zusatzbrennstoffbedarf ist zu hoch.

Da die 1. Generation der RTO-Anlagen demnächst bereits ersetzt werden muss, wollen iba und CUTEC die planerische Basis für eine Optimierung der Prozesse einschließlich RTO durch dieses Vorhaben legen. Dabei wird aus zwei Richtungen vorgegangen:

- iba optimiert das Verfahren des Abfallbehandlungsprozesses, so dass sich das Korrosions- und Belagspotenzial sowie der Brennstoffbedarf für die RTO signifikant reduzieren (Ressourceneffizienz).
- CUTEC entwickelt und erprobt eine neue RTO-Technologie, die weniger korrosionsempfindlich ist (Ressourceneffizienz) und mit Belägen verbessert umgehen kann.

Die aus dem Vorhaben resultierenden technischen bzw. planerischen Dienstleistungen können in mehr als 50 Unternehmen (mit teilweise mehreren Linien) umgesetzt werden und ziehen erhebliche anlagentechnische Investitionen nach sich.

Biologische Verfahrenskonzepte zur Restabfallaufbereitung im Sinne der 30. BImSchV [BImSchV 2009] können folgendermaßen unterschieden werden [BARTHA et al. 2007]:

- Die mechanisch-biologische Aufbereitung (MBA): Ziel ist, eine ablagerungsfähige und eine heizwertreiche Fraktion zu erhalten.
- Die mechanisch-biologische Stabilisierung (MBS): Es handelt sich um ein Verfahren zur Trockenstabilisierung durch biologisch unterstützten Wasserentzug und anschließende Stoffstromtrennung ohne Erzeugung einer ablagerungsfähigen Fraktion.

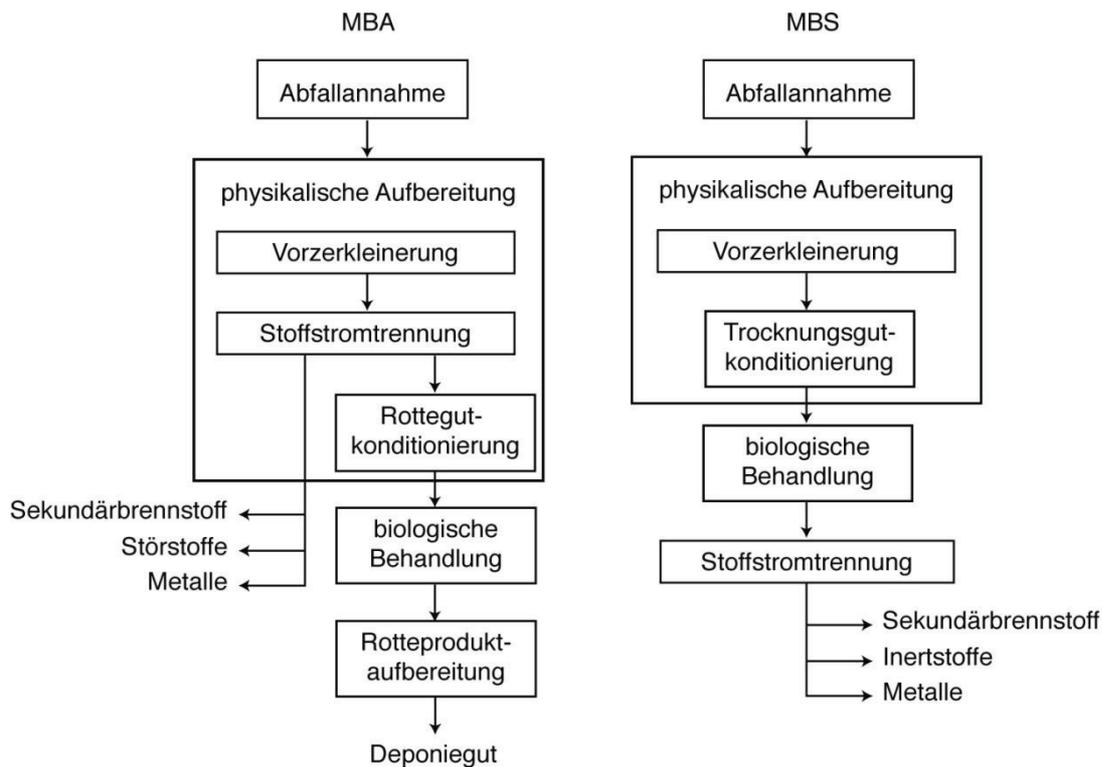


Abb. 0-1: Schematischer Verfahrensablauf in MBA- und MBS-Anlagen [Bartha et al. 2007]

Der Hauptunterschied zwischen MBA und MBS liegt gemäß Abb. 0-1 darin, dass die MBA eine Stoffstromtrennung vor der biologischen Behandlung vorsieht, während im Rahmen der MBS eine biologische Stufe im Vollstrom angeordnet ist, die jedoch keine primär abbauende Wirkung organischer Substanz, sondern eine stabilisierende entfalten soll.

Für folgende Anlagenteile werden in der 30. BImSchV Abgasreinigungseinrichtungen gefordert:

- Entladestellen, Aufgabe- oder Aufnahmebunker oder andere Einrichtungen für die Anlieferung, den Transport und die Lagerung der Einsatzstoffe.
- Maschinen, Geräte etc. zur mechanischen Aufbereitung oder physikalischen Trennung der Einsatzstoffe (Abfälle), sofern sie nicht abgasdicht ausgeführt sind.
- Einrichtungen zur biologischen Behandlung von Einsatzstoffen (Abfällen) bei nicht abgasdichter Ausführung an den Aufgabe-, Austrags- und Übergabestellen sowie beim Umsetzen des Rottegutes.
- Rottesysteme.

Als Abgasreinigungseinrichtungen dienen – je nach Luft- und Verfahrensführung – meist Kombinationen aus

- Biofiltern,
- Chemischen Wäschern,

- RTO-Systemen.

Dabei werden RTO-Anlagen für die Abgasströme mit höheren organischen Frachten eingesetzt. Es sind jedoch die besonderen Abgaseigenschaften in MBA-Anlagen zu berücksichtigen:

- Die organischen Frachten stellen Vielstoffgemische dar, die Spuren von Chlor, Schwefel, Stickstoff, Fluor und Silizium (jeweils organisch gebunden) enthalten können.
- Das Rohgas enthält Anteile an Ammoniak.
- Das Abgas kann durch die vorgeschalteten Wäscher mit geringen Anteilen von Schwefelsäure befrachtet sein.
- Das Abgas zeichnet sich durch eine hohe relative Feuchte aus, es ist vielfach wasserdampfgesättigt und enthält Aerosolanteile.
- Nach dem sauren Wäscher kann über die Aerosole eine Verschleppung von Ammoniumsulfat in die nachfolgende RTO erfolgen.

Demnach sind beim Einsatz der RTO-Technik innerhalb von MBA-Anlagen verschiedene betriebliche Aspekte zu berücksichtigen. Drei Fragenkomplexe stehen im Vordergrund:

- Verhinderung bzw. Begrenzung von Korrosionsschäden durch säurehaltige Kondensate,
- Umgang mit Belägen bzw. Anhaftungen innerhalb der keramischen Speichermassen und
- Begrenzung des Zusatzbrennstoffverbrauches.

Für diese drei Fragenkomplexe sollen im Rahmen des Vorhabens technische Dienstleistungen entwickelt werden, die die Randbedingungen für eine neue Generation von RTO-Anlagen schaffen und gleichzeitig den MBA-Prozess optimieren. Von dem Vorhaben profitieren somit nicht nur die Antragsteller selbst, sondern ebenso MBA-Anlagenbetreiber sowie die überwiegend mittelständischen Hersteller von RTO-Anlagen, denn in absehbarer Zukunft muss in den MBA-Anlagen die 1. Generation der jetzt implementierten RTO-Anlagen ersetzt werden.

1 TECHNOLOGISCHE ENTWICKLUNG

1.1 MBA

Die mechanisch-biologische Behandlung von Siedlungsabfällen wird schon seit den 1970er Jahren mit technisch einfachen Systemen betrieben.

Mit der Verabschiedung und Umsetzung neuer rechtlicher Anforderungen an den Emissionsstandard der MBA-Anlagen (TA Siedlungsabfall, 1993; 30. BImSchV und AbfAbIV, 2001) haben sich die Anlagen in ihrer Technik, ihrem Behandlungsziel und im Bereich der Abluftreinigung wesentlich verändert.

In den Jahren 2001 bis 2005 wurden daher Altanlagen stillgelegt oder ertüchtigt und neue Anlage realisiert.

Insgesamt wurden bis 2006 ca. 46 MBA-Anlagen neu errichtet oder ertüchtigt (Abb. 1.1-1), die über eine Durchsatzkapazität von ca. 6 Mio Mg/a verfügen.

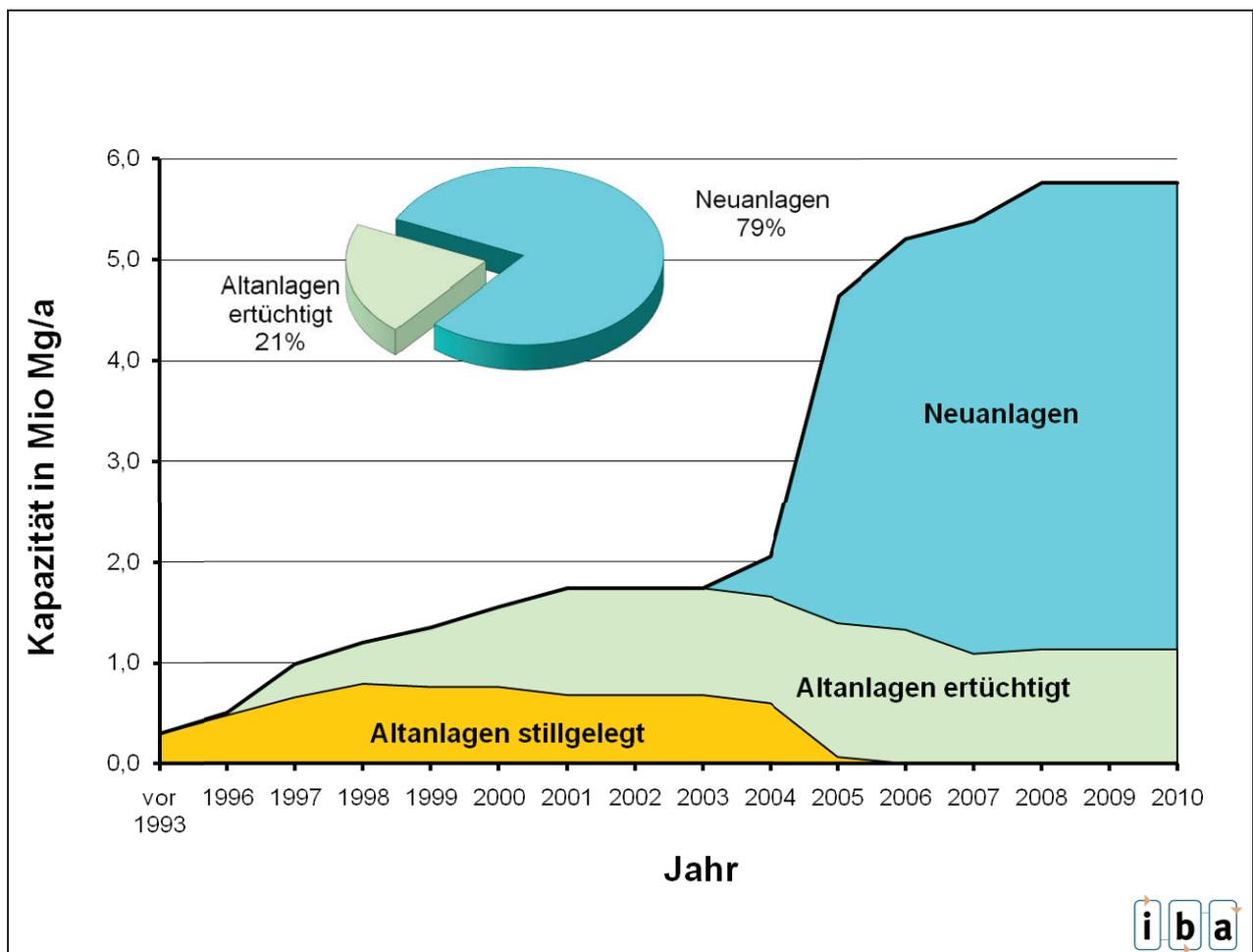


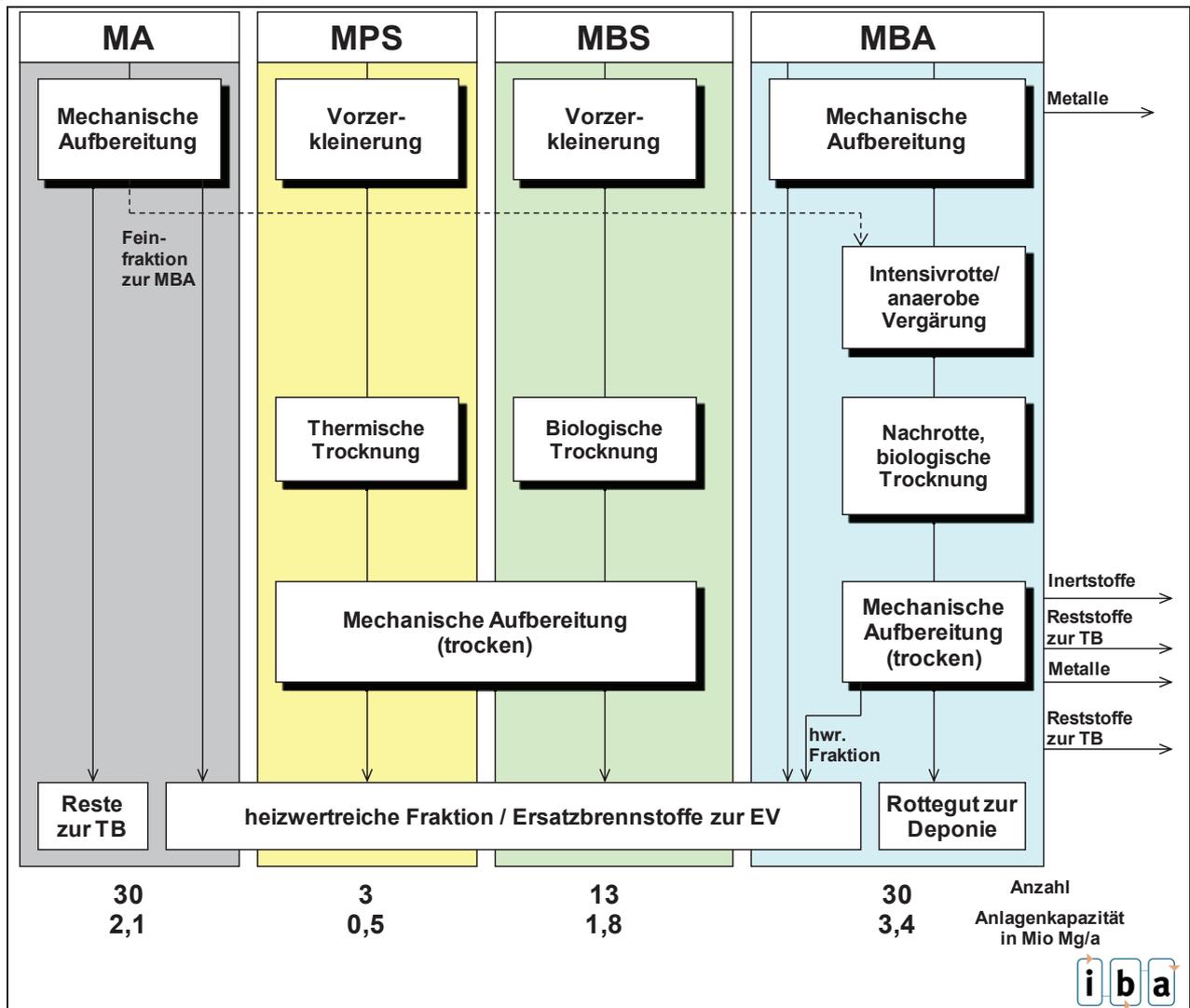
Abb. 1.1-1: Entwicklung der MBA-Anlagenkapazität in Deutschland [KETELSEN, 2009, ergänzt]

Während früher die mechanisch-biologische Behandlung dazu diente, die Abfälle vor dem Einbau auf der Deponie aerob zu stabilisieren, liegt der Schwerpunkt der Anlagen heute in der Erzeugung von Ersatzbrennstoffen und Biogas sowie Abtrennung von Metallen.

Bei den MBA-Verfahren wird unterschieden in

- MBA mit Abtrennung der heizwertreichen Abfallfraktion vor der biologischen Behandlung und Ablagerung der Feinfraktion nach biologischer Stabilisierung
- MBS mit biologischer Trocknung der gesamten Abfälle mit nachfolgender mechanischer Aufbereitung zur Erzeugung von Ersatzbrennstoffen und Abtrennung von Metallen und Inertstoffen
- MPS, analog MBS, jedoch erfolgt hier die Trocknung der Abfälle physikalisch in Trommeltrocknern unter Einsatz von externer Zusatzenergie (Erdgas)

Die wesentlichen Unterschiede zwischen den MBA-Verfahren verdeutlicht Abb. 1.1-2.



EV=Energetische Verwertung, TB=Thermische Behandlung

Abb. 1.1-2: Verfahrensübersicht MA/MBA/MBS/MPS-Anlagen in Deutschland [KETELSEN et. al., 2010]

Von den genannten 46 Anlagen wird der überwiegende Anteil als klassische MBA (30) betrieben, in einem Drittel erfolgt eine biologische (13) und in 3 Anlagen eine physikalische Trocknung (Abb. 1.1-3).

Die biologische Behandlung in den MBA-Anlagen erfolgt überwiegend rein aerob in Tunnelsystemen. In 40 % der MBA-Anlagen wird ein Teil der organischen Feinfraktion vor der Nachrotte vergoren. Die biologische Trocknung der Abfälle in den MBS-Anlagen erfolgt ebenfalls in Tunnel- und Boxensystem. Damit ist das Tunnelsystem in MBA-/MBS-Anlagen das am häufigsten betriebene System.

Bei der Vergärung überwiegt das System der Trockenvergärung mit Nachrotte der Gärreste in Tunneln oder Wandermieten.

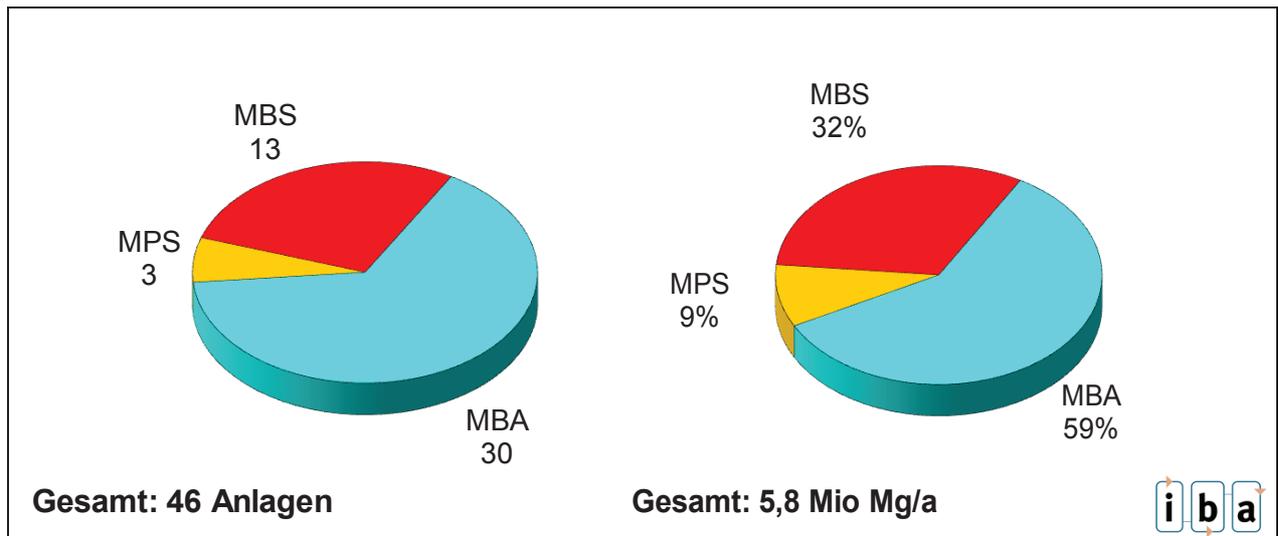


Abb. 1.1-3: Anzahl und Anlagentyp der MBA-Anlagen in Deutschland [KETELSEN et. al., 2010]

Zur Einhaltung der Emissionsanforderungen erfolgt die Reinigung der Abluft in nahezu allen Anlagen über eine RTO mit vorgeschaltetem sauren Wäscher. In einem Teil der Anlagen wird ein Teil der Abluft aus Hallen, die nicht als Prozessluft in den biologischen Stufen genutzt wird, über Staubfilter, Wäscher und Biofilter gereinigt (Abb. 1.1-4).

Nur in Ausnahmefällen wird die Prozessabluft aus MBA in benachbarten Kraftwerken als Verbrennungsluft abgeleitet, sodass auf eine RTO verzichtet werden kann.

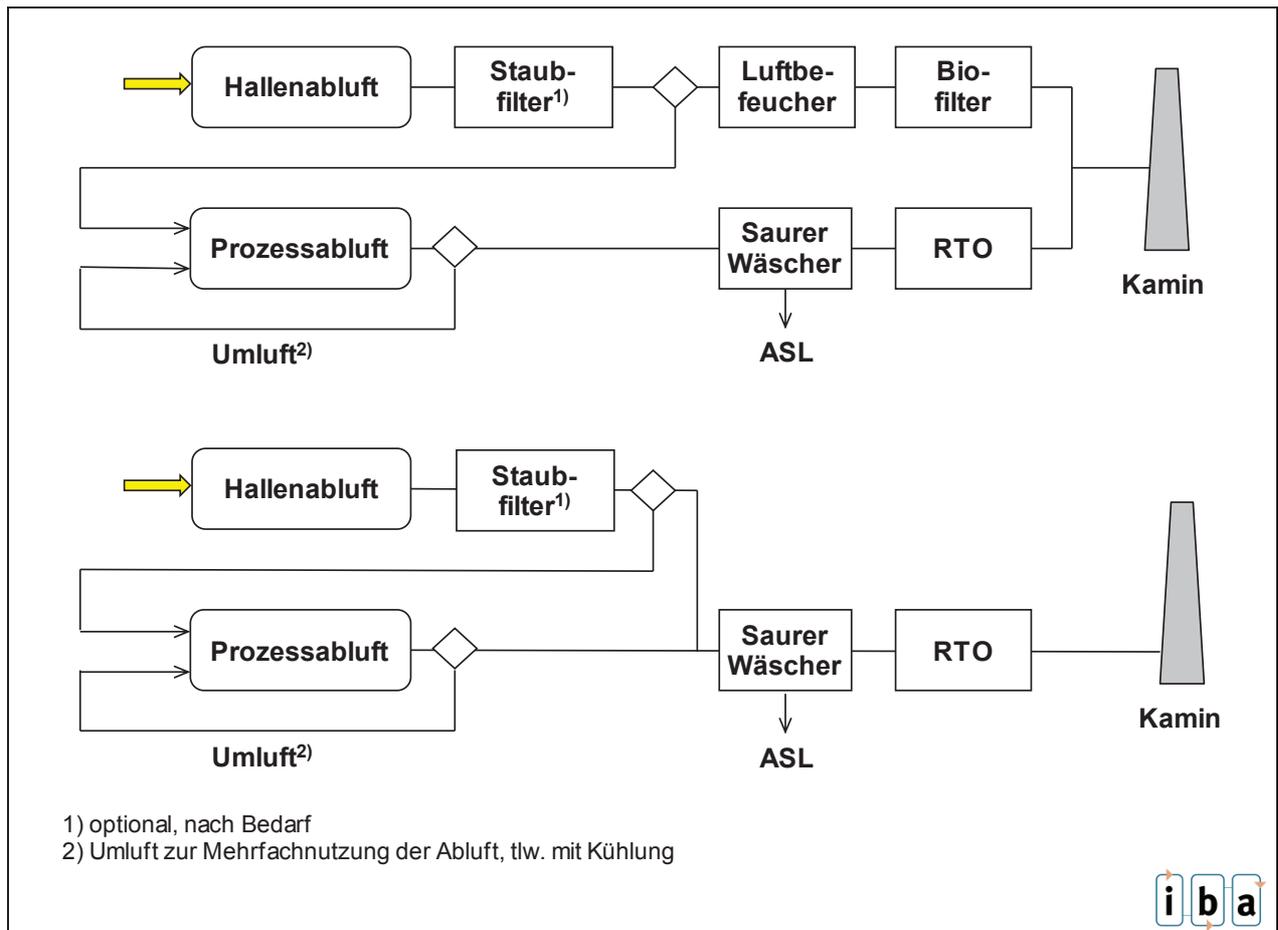


Abb. 1.1-4: Vereinfachte Darstellung der Luftführung und Abluftreinigung in MBA

Mit der Umsetzung neuer Abluftkonzepte wurde den Anforderungen der 30. BImSchV nach Abluftoptimierung durch Mehrfachnutzung von Abluftteilströmen Rechnung getragen. Damit einher ging jedoch eine Veränderung der Abluftqualität mit Aufkonzentrierung der Inhaltsstoffe in den zur Reinigung verbleibenden Abluftteilströmen (hier insbesondere $C_{ges.}$, CH_4 , NH_3 , Siloxane, Chlor etc.).

Die Hauptemissionen aus MBA werden dabei im Verlauf der Rotte freigesetzt. Dabei lassen sich die vorgegebenen Emissionswerte insbes. die C-Frachten nur durch eine thermische Abgasbehandlung in RTO-Anlagen o. vgl. einhalten (Tab. 1.1-1).

Tab. 1.1-1: Emissionsgrenzwerte nach 30. BImSchV

Parameter	Tagesmittelwert	Halbstunden- mittelwert	Monatsmittelwert	Sonstiges
Staub	10 mg/m ³	30 mg/m ³	-	-
ges. C	20 mg/m ³	40 mg/m ³	55 g/Mg	
N ₂ O	-	-	100 g/Mg	-
Geruch	-	-	-	500 GE/m ³
Dioxine/Furane	-	-	-	0,1 ng/m ³

Die Begrenzung der N₂O-Frachten im Reingas erfordern eine umfassende Abscheidung von NH₃ aus dem Rohgas vor Eintritt in Biofilter oder RTO, da NH₃ in beiden Systemen zu NO_x und N₂O oxidiert wird.

Aus der Erfordernis einer Abgasreinigung in RTO erwachsen aus den Inhaltsstoffen der MBA-Abluft Folgeprobleme in der RTO, die bei Reinigung der Abluft über Biofilter früher nicht aufgetreten sind, wie z. B.

- Ablagerungen durch oxidierte Siloxanverbindungen
- Belagbildung durch verschleppte Ammoniumsulfatlösung und Schwefelsäure
- Korrosion durch Chlor- und sonstige Inhaltsstoffe
- Bedarf an Zusatzenergie (Strom, Gas)
- Rückgang der Durchsatzleistung mit zunehmender Belagbildung
- erhöhter Wartungs-, Reinigungs- und Reparaturaufwand

Ziel dieses Verfahrens ist, durch entsprechende Maßnahmen im Bereich der Prozessführung die Abluftqualität aus der MBA positiv zu beeinflussen und die auftretenden Problemfelder im Bereich der Abluftreinigung zu minimieren.

Rotfeststeuerung

Die Hauptemissionen der MBA treten im Verlauf der Rotte auf. Der Rotteprozess und die dabei entstehenden Emissionen lassen sich durch eine entsprechende Steuerung der Rotteprozesse beeinflussen:

- Konditionierung der Eintragsmenge durch Zerkleinerung, Homogenisierung, Befeuchtung)
- ausreichende Sauerstoffversorgung durch Belüftung, Umsetzen und ausreichende Struktur im Rottegut
- Limitierung der Temperaturentwicklung durch Belüftung, Bewässerung, Umluftkühlung
- schnelle Aerobisierung von Gärresten aus der Vergärung zur Begrenzung der Methanemissionen

- Ableitung der Produkte aus der biologischen Umsetzung über die Abluft (CO₂, NH₃, Wärme etc.)
- Verhinderung der primären Lachgasbildung im Verlauf der Rotte durch Sicherstellung ausreichender Rotteguttemperaturen (i. d. R. > 50 °C zur Verhinderung von Nitri- und Denitrifikationsvorgängen)

Für die Steuerung der Rotte stehen in der Praxis die Stellparameter

- Frischluftmenge
- Umluftmenge, Umluftkühlung
- Wasserzugabe, Bewässerung, Wassergehalt
- Umsetzrhythmus

zur Verfügung.

Als Steuergrößen dienen in den automatisierten Steuerungsprogrammen i. d. R.

- die Temperatur im Rottegut und/oder in der Abluft
- der Sauerstoffgehalt in der Abluft
- die Feuchtigkeit im Rottegut.

Die Steuerung der Rotte erfolgt i. d. R. über den Leitparameter Temperatur nach vorab eingestellten Sollwerten, wie sie am Beispiel einer Bioabfallkompostierung in Abb. 1.1-5 dargestellt ist.

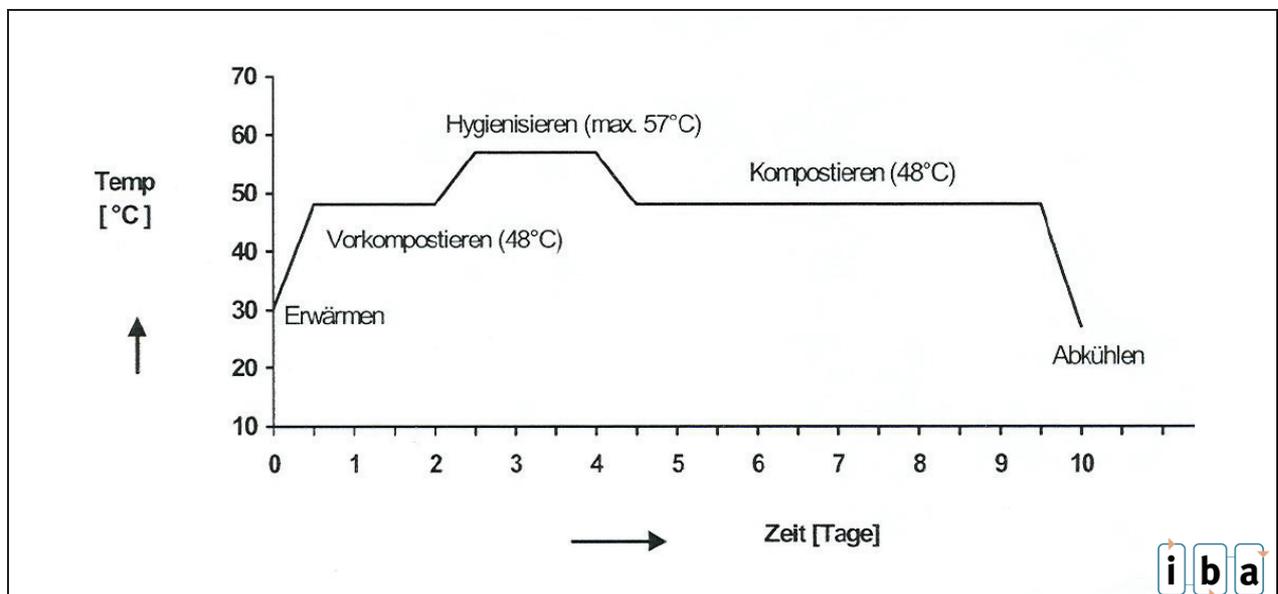


Abb. 1.1-5: Vorgegebene Zielwerte zum Temperaturverlauf einer Intensivrotte (Soll-/Max-Werte am Beispiel einer Tunnelrotte)

Auf Basis dieser Parameter sind auf den MBA-Anlagen in der Regel Programme zur automatisierten Rottesteuerung hinterlegt. Diese werden von den Herstellern der Rottesysteme mitgeliefert und von den Betreibern angewendet. Die Steuerungsprogramme

enthalten in der Regel mehrere von den Herstellern voreingestellte Prozessphasen, die sich aktivieren lassen. Der gesamte Rotteverlauf lässt sich anhand dieser Phasen abbilden und steuern. Über eine Aktivierung der Handbedienung besteht jedoch immer die Möglichkeit auch manuell in den Prozess einzugreifen.

Die zur Einhaltung der Sollwerte erforderlichen Luftmengen und Zulufttemperaturen werden über die Leistung des Ventilators, die Klappen in den Luftleitungen (zur Aufteilung der Luftmengen auf Frisch-/Umluft/Abluft) und die Leistung der Kühlaggregate in der Umluftleitung geregelt.

Die Bewässerung erfolgt i. d. R. nach Erfahrungswerten und Kontrolle der Wassergehalte im Rottegut bei Umtragsvorgängen. Durch Veränderungen von SOLL-Werten und manuellen Eingriff in Abfolgen in Aggregatleistungen kann der Rotteprozess individuell angepasst werden.

Mit den vorliegenden Vorhaben sollte untersucht werden, wann die Freisetzung der Emissionen im Verlauf der Rotte bei aktueller Betriebsweise erfolgt und ob durch Veränderung der Rottesteuerung und der Steuergrößen das Emissionsverhalten zeitlich und quantitativ beeinflusst werden kann.

1.2 RTO

Bevor auf die technologische Entwicklung selbst näher eingegangen wird, ist es der Vollständigkeit halber zweckmäßig, eine kurze Beschreibung der Betriebsweise der hier als ein zentraler technischer Baustein im Vordergrund stehenden RTO-Technologie voranzustellen.

Innerhalb von RTO-Anlagen werden sehr hohe Abluftvorwärmgrade realisiert, d. h. der zu behandelnde Abluftmengenstrom wird sehr weit vorgewärmt und das nach der Schadstoffoxidation entstandene Reingas entsprechend weit abgekühlt. Dieses effiziente Wärmerecycling ermöglicht beispielsweise bei einer Reaktionstemperatur von 820 °C, die Abluft auf bis zu 790 °C vorzuwärmen. Die verbleibende Temperaturdifferenz von 30 K muss durch Oxidation der Abluftinhaltsstoffe und – wie i. d. R. im Fall von MBA-Anlagen – zusätzliches Brenngas (z. B. Erdgas, Biogas aus der Vergärungsanlage oder Deponiegas) überwunden werden. Ein vereinfachtes Schema einer häufig eingesetzten RTO-Anlagentechnik zeigt Abb. 1.2-1.

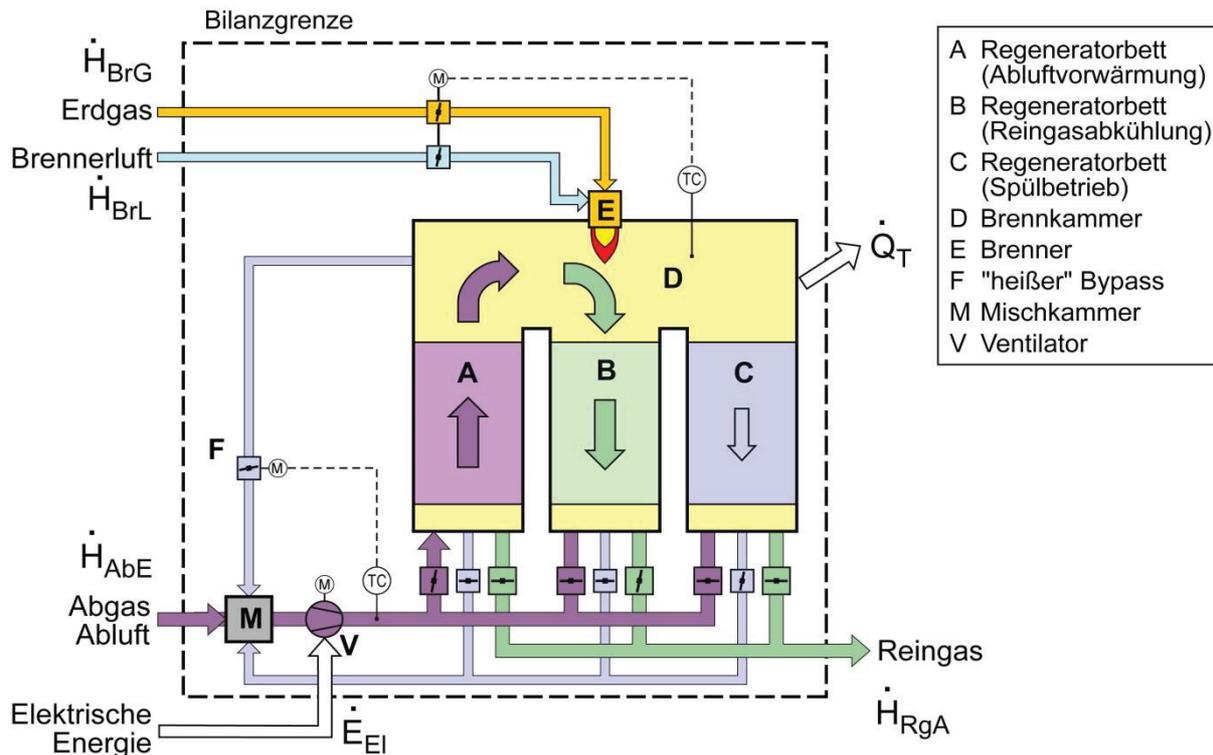


Abb.1.2-1: Vereinfachtes Schema einer RTO-Anlage mit eingezeichnetem Bilanzkreis

Das Abgas (Luft + Verunreinigungen = Abluft) aus dem Rotteprozess sowie (je nach Abluftkonzept) den Aufbereitungshallen der MBA-Anlage gelangt ggf. im Anschluss an eine Wäsche zur Entfernung von Ammoniak zunächst in den Regenerator A, der i. d. R. eine aus keramischen Wabenkörpern bestehende, heiße Speichermasse darstellt und wird hier vorgewärmt. Dort und im sich anschließenden Brennraum D vollzieht sich die Oxidationsreaktion. Die Schadstoffe in Form von Kohlenwasserstoffverbindungen reagieren weitestgehend zu Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasser (H_2O). Je nach Abluftzusammensetzung treten in geringen Konzentrationen auch weitere chemische org. Verbindungen auf. Mit dem Rohgas werden beispielsweise halogenierte Chlor- und Fluorverbindungen, Schwefelverbindungen, Chlorwasserstoff oder Flusssäure eingetragen. Aus einem möglicherweise vorgeschalteten Säuren Wäscher können Schwefelsäure und Ammoniumsulfate mit in die RTO gerissen werden. Benötigter Brennstoff zur Aufrechterhaltung des Prozesses kann dem System durch den Brenner E zugeführt werden. Das auf diese Weise gebildete Reingas gibt beim Durchströmen des Regenerators B Wärme ab und verlässt schließlich das System. Diese Verfahrensweise wird über einen Zeitraum von ca. 1-2 Minuten beibehalten. Dann wird durch unter den Regeneratoren liegende Umschaltklappen das Abgas dem Regenerator B zugeführt und aufgewärmt.

Wieder vollzieht sich anschließend die Schadstoffoxidation. Nunmehr kühlt sich das Reingas im Regenerator A ab.

Der beschriebene Zyklus wiederholt sich, er ist jedoch in einem Punkt verfahrens- und umwelttechnisch unvollkommen. Beim Umschalten des Regenerators A von Abluftvorwärmung auf Reingasabkühlung wird das darin befindliche Abluftvolumen mit dem Reingas ausgetragen. Dies dokumentiert sich in Form eines Kohlenwasserstoff-Konzentrationspeaks im Reingas. Zur Vermeidung ist ein dritter Regenerator C notwendig, so dass vor dem Umschalten eine Spülung vollzogen werden kann, indem für begrenzte Zeit Reingas in Form eines ECB (Emission Cut Back) durch den Regenerator C gesaugt und dieses Spülgas der Abluft in der Mischkammer M zugegeben wird.

Zusätzlich verfügen einige RTO-Anlagen in dem hier beschriebenen Anwendungsfeld über einen „heißen Bypass“ F. Ein Reingasteilstrom wird der Brennkammer D entnommen und dem Abgas zwecks Temperaturerhöhung mit dem Ziel der Vermeidung von Kondensaten im anschließenden Leitungssystem zugemischt. Der Vollständigkeit halber wird vermerkt, dass die Spülung der Regeneratoren gemäß Abb. 1.2-1 auch mit Frischluft erfolgen kann. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, den Ventilator V im Reingas zu positionieren und die gesamte Anlage somit im Unterdruck zu betreiben.

In der Präambel sind drei Fragenkomplexe genannt worden, die die technologische Entwicklung prägen. Dabei lautet die zentrale Gesamtaufgabenstellung:

„Wie müssen MBA-Prozess und RTO-Anlagen in Zukunft gestaltet sein, damit die Hauptproblempunkte

- Vermeidung von Korrosion,
- Umgang mit Belägen in den keramischen Speichermassen,
- Minimierung des Zusatzbrennstoffverbrauches und
- Erhöhung der Anlagenverfügbarkeit

für Betreiber (Senkung der Kosten) und Anlagenbauer (Begrenzung des Sachmangelhaftungsrisikos) beherrschbar werden“.

Im Rahmen des Vorhabens wird ein ganzheitlicher Ansatz gewählt. iba wird der Aufgabenstellung nachgehen, auf welche Weise die Verfahrenstechnik der Rotte und die Prozessführung verändert werden muss, damit für die RTO-Anlage verbesserte Ausgangsbedingungen – wie höhere Kohlenwasserstofffracht (kleinerer Zusatzbrennstoffverbrauch); verringerter Anteil an Säurebildnern (Verminderung des Korrosionspotenzials) – gegeben sind. CUTEC konzentriert sich auf die RTO selbst und geht der Frage

nach, wie Beläge handhabbar werden, wobei auch ein neuer RTO-Technologieansatz für diesen Anwendungsfall erprobt werden soll und durch welche Maßnahmen innerhalb der RTO die Korrosion auf ein Minimum beschränkt bleibt.

2 PROBLEMFELDER DER BISHERIGEN TECHNOLOGIE

2.1 Problemkreis Korrosion

Schon nach relativ kurzen Betriebszeiten von 1 bis 2 Jahren sind an einer Reihe von RTO-Anlagen massive Korrosionserscheinungen aufgetreten. Besonders betroffen davon sind die kalten Anlagenteile. Dabei wird beobachtet, dass auch austenitische Stähle (z. B. Edelstahl 1.4571) im Abluftleitungssystem der RTO-Anlagen Korrosionsangriffe in Form von Lochfraß aufweisen. Bei ferritischen Stählen ist vielfach ein flächiger Korrosionsangriff zu verzeichnen. Aber auch im Brennraum und am Regeneratorbehälter ist unter der Keramikfaserisolierung Korrosion festgestellt worden. Im Folgenden sollen kurz die Phänomene beschrieben werden.

Brennraum und Regeneratorbehälter

Die linke Seite in Abb. 2.1-1 zeigt die Innenwand eines Regeneratorbehälters nach Entfernen der Keramikfaserisolierung. Es handelt sich um einen Anwendungsfall, in dem die Außenwand des Regeneratorbehälters unisoliert war. Gemäß Abb. 2.1-1 rechts ist die Keramikfaserisolierung nicht gasdicht, so dass Wasserdampf zur Innenseite der Stahlwand gelangen kann. Dort kondensiert der Wasserdampf mit Säurebildnern, so dass die Stahlinnenwand korrodieren kann.

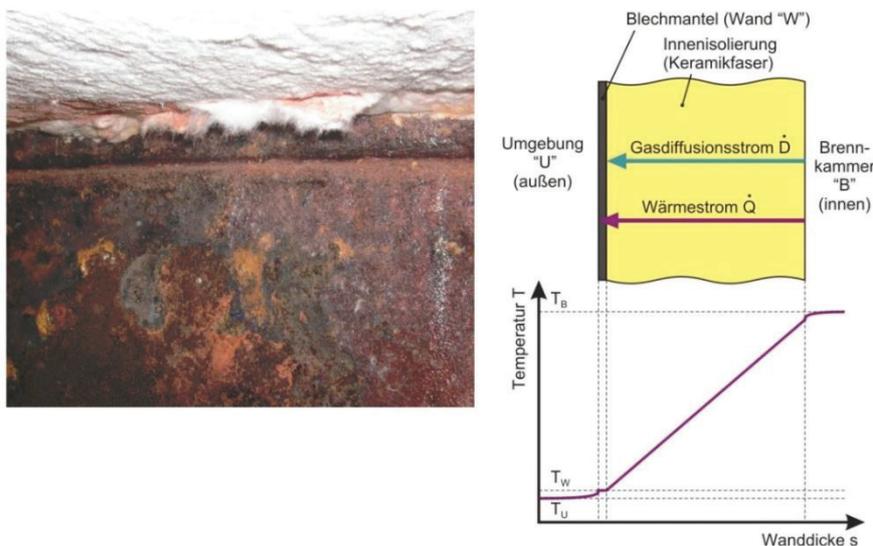
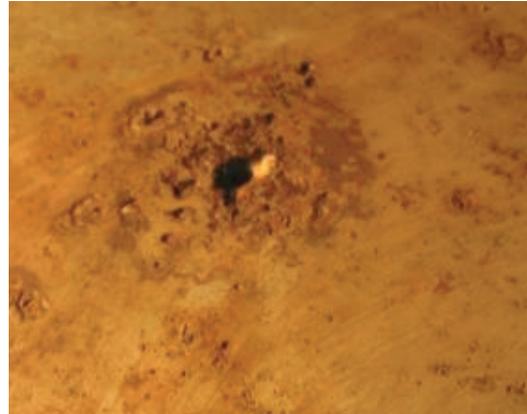


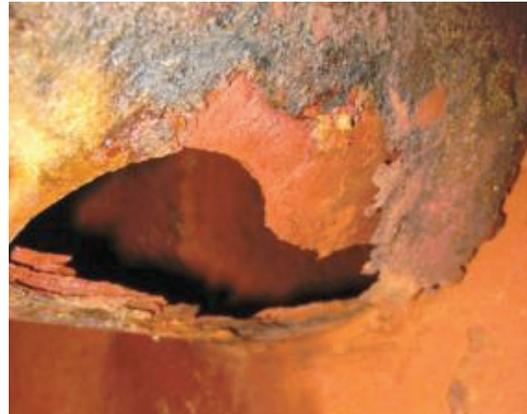
Abb. 2.1-1: Korrosion an der Innenseite der Stahlwand eines abisolierten Brennraumes

Kanäle und Klappen sowie Strömungsverteileräume

Abb. 2.1-2 zeigt beispielhaft aufgetretene Schäden in Roh- und Reingaskanälen und an zugehörigen Klappen.



a) Lochfraß im Rohgaskanalbereich



b) Korrosion im Strömungsverteilraum und an einer Spülgasleitung



c) Korrosion in einer Reingas führenden Leitung

Abb. 2.1-2: Korrosionserscheinungen an Kanälen und Klappen sowie in Strömungsverteilräumen aus Anlagen verschiedener Hersteller

In Abb. 2.1-2a ist ein Teil eines Rohgaskanales abgebildet, der im Werkstoff Edelstahl 1.4571 ausgeführt wurde. Es sind deutliche Spuren von Lochfraß zu erkennen. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, dass über den heißen Bypass der RTO-Anlagen und das Spülgas, das rückgesaugt und dem Abluftventilator zugeführt wird, die Oxidationsprodukte Salzsäure und Schwefeloxide dem Rohgas beigemischt werden. Weiter wechseln sich Nass- und Trockenphasen innerhalb der Rohgaskanäle ab. So können sich während des Wechsels von einer Nass- in eine Trockenphase auch sehr geringe Konzentrationen von gebildeten Säuren so weit aufkonzentrieren, dass sie örtlich zu Lochfraß führen.

Korrosionsspuren sind auch in Abb. 2.1-2b offenbar, eine in Normalstahl ausgeführte Spülgasleitung ist bereits zu einem großen Teil durchkorrodiert. Aber auch im Reingas können Korrosionsspuren festgestellt werden, die jedoch vielfach örtlich nicht so tief gehen, sondern eher einen flächigen Angriff darstellen.

In Abb. 2.1-2c ist der Korrosionsbelag an der Oberseite entfernt worden. Das Ursprungsmaterial kommt wieder zum Vorschein.

2.2 Problemkreis Beläge

2.2.1 Siloxane

Abb. 2.2-1 zeigt die beiden am häufigsten auftretenden Belagsformen in RTO-Anlagen von MBA-Prozessen.



a) Brennraum

b) unterer Anströmbereich

Abb. 2.2-1: Beläge in RTO-Anlagen zur Behandlung von MBA-Abluft

Im brennraumnahen Bereich der RTO-Anlagen (Abb. 2.2-1a)) setzen sich die Wabenkörper vorwiegend mit amorphem Siliziumdioxid (SiO_2) zu, das als Oxidationsprodukt von siliziumorganischen Verbindungen, die in der Abluft in geringem Maße enthalten sind,

gebildet wird. Es ist davon auszugehen, dass sich diese Verbindungen (z. B. Silane, Siloxane) während des biologischen Abbauprozesses aus den Inhaltsstoffen der Abfallprodukte (Cremes, Shampoos) oder aus Verpackungsresten bilden. Da – nach Aussagen der Hersteller von Silanen und Siloxanen – diese Grundstoffe mit steigender Tendenz eingesetzt werden, ist mit einer Zunahme der Problematik zu rechnen.

Im relativ kalten Anströmbereich unter den Regeneratoren (Abb. 2.2-1b) sind vorwiegend Salzablagerungen festzustellen (z. B. Ammoniumsulfat). Auch hierbei handelt es sich um Reaktionsprodukte, die im Verlauf der Oxidation der Abluftinhaltsstoffe gebildet werden, die aber, aufgrund ihrer besonderen Stoffeigenschaften, erst in den kälteren Anlagenteilen desublimieren.

2.2.2 Ammoniumsulfat

Neben der dargestellten Siloxanproblematik führen in RTO-Anlagen ebenfalls Anhaftungen und Beläge von Ammoniumsulfat zu vielseitigen Betriebsproblemen. Vor allem im Anströmbereich der unteren Wärmetauscher-Steine setzen sich vermehrt die Luftporen mit Ammoniumsulfat zu und führen somit zu einer Reduzierung der freien Durchströmfläche bis hin zu einer Verblockung der Wabenkörper. Die Folge ist ein Druckverlust in der RTO, welcher zu einem höheren Energiebedarf oder verminderten Durchsatzleistungen führt. Mit der wässrigen Ammoniumsulfatlösung treten zudem Feuchtigkeit und Säurebildner in die RTO ein, die zur Erhöhung der Korrosionsgefahr beitragen.

Ammoniumsulfat-Ablagerungen können in Form von festen Salzen als auch in flüssiger, dickflüssiger oder verdünnter Form auftreten. Die Ablagerungen beschränken sich zudem nicht nur auf den Anströmbereich der Wabenkörper, sondern treten in der Mischkammer sowie in allen roh- und reingasführenden Leitungen bis hin zum Kamin auf. Auf Grund ihrer aggressiven Eigenschaften führen sie zu Korrosion und Zerstörungen von Blechen und Verbindungselementen (Rohrverbindungen, Schwingungskompensatoren etc.), aus denen dann ein Austritt in die Atmosphäre erfolgt. Auch Ablagerungen im Kamin wurden festgestellt. Abb. 2.2-1 und Abb. 2.2-2 zeigen beispielhaft diverse Ablagerungen von Ammoniumsulfat-Salzen in der RTO und an den Außenseiten von Rohrleitungen.

Es ist anzunehmen, dass die Ursache der ASL-Ablagerungen in der RTO in der vorgelagerten sauren Wäsche zu sehen ist. CARLOWITZ et al. [2012] beschreiben die Ammoniumsalze als Reaktionsprodukte in Folge eines Ammoniakschlupfs aus dem vorgeschalteten

Wäscher und in der RTO gebildeten Schwefeloxiden und Salzsäuren. REICHENBERGER et al. [2010] gehen davon aus, dass ein Mitriss von Schwefelsäuretröpfchen aus dem Sauren Wäscher mit den restlichen Stickoxiden und Ammoniak in der RTO zu Ammoniumsulfaten reagieren.

Naheliegender ist jedoch auch die Vermutung, dass der überwiegende Eintrag von Ammoniumsulfat in der RTO über Tropfen oder Aerosole erfolgt, die im sauren Wäscher nicht zurückgehalten wurden, sondern mit dem Abluftstrom als gesättigte ASL-Tropfen oder Aerosole in die RTO mitgerissen werden. In der RTO verdampft der Wasseranteil dieser Verbindungen und hinterlässt somit die beschriebenen Salzurückstände. Eine detaillierte Untersuchung und quantitative Abschätzung der auf diesem Weg eingetragenen Mengen erfolgt im Rahmen des Vorhabens.

Bisher konnte den ASL-Ablagerungen an den Wabenkörpern und in der RTO nur durch regelmäßige Reinigung der Steine, Bleche, Ventile und Klappen entgegengewirkt werden. Mit Überlagerung der Siloxanproblematik sind Reinigungsintervalle zwischen 14 Tagen und mehr als 9 Monaten erforderlich. Alleine für das Ab- und Wiederanfahren einer RTO sind je nach Konzept des Anlagenlieferanten zwischen 1 und 3 Tage erforderlich.

Um die unerwartet langen Anlagenstillstände und den Rückgang der Luftdurchsatzleistung zwischen den Reinigungsintervallen zu kompensieren, wurden in mehreren Anlagen zusätzliche RTO-Linien errichtet.



Abb. 2.2-1: Ammoniumsulfatbeläge im unteren Anströmbereich in RTOs



Abb. 2.2-2: Austritt von Ammoniumsulfat an undichten und korrodierten Verbindungsstellen in der Abluffleitung

2.3 Problemkreis Zusatzbrennstoffverbrauch

RTO-Anlagen werden heute in der Praxis vielfach auf Abluftvorwärmgrade von ca. $\eta_v = 95\%$ ausgelegt, wobei dieser i. d. R. als Gewährleistungswert festgeschrieben wird. Würde die Abluft keine brennbaren Stoffe beinhalten, müssten die restlichen 5% durch Zusatzbrennstoff aufgebracht werden. Erreicht eine Anlage lediglich einen Vorwärmgrad von 93%, ist dies gleichbedeutend mit einem Mehrverbrauch an Brennstoff von bis zu 40%.

Vor diesem Hintergrund ist es besonders bedeutsam, einen Erhalt der genutzten Wärmeübertragungsfläche in den RTO-Anlagen sicherzustellen, die sich z. B. durch Beläge drastisch verringern kann.

Ungleichmäßige Durchströmung der Speichermassen

Auch eine ungleichmäßige Durchströmung der Wärmespeichermassen, die durch ungünstige Anströmbedingungen oder Verstopfung von Teilen des Strömungsquerschnittes auftreten kann, führt zu einer Erhöhung des Brennstoffverbrauchs. Der Einfluss dieses Phänomens wird anhand von Abb. 2.4-1 deutlich. Im Rahmen einer überschlägigen Berechnung nach [CARLOWITZ et al. 2005a] wurde der Wirkungsgrad eines Regenerators bestimmt, bei dem ein Teil (B) weniger durchströmt wird, als der andere Teil (A). Abhängig vom Massenstromverhältnis

$$\xi = \frac{\dot{m}_A}{\dot{m}_B} \quad \text{mit} \quad \dot{m} = \dot{m}_A + \dot{m}_B = \text{const.}$$

ergibt sich eine Verringerung des Wirkungsgrades und ein Brennstoffmehrverbrauch als Folge ungleichmäßiger Durchströmung ($\xi > 1$) nach Abb. 2.4-1. Betrachtet man ein System mit einem Abluftvorwärmgrad von $\eta_V \approx 0,95$, müssen Verluste des Vorwärmwirkungsgrades bis 1,8 Prozentpunkte (bei vollständiger Verstopfung einer Hälfte des Regenerators) hingenommen werden. Dies entspricht wiederum einem Brennstoffmehrverbrauch von 31 %.

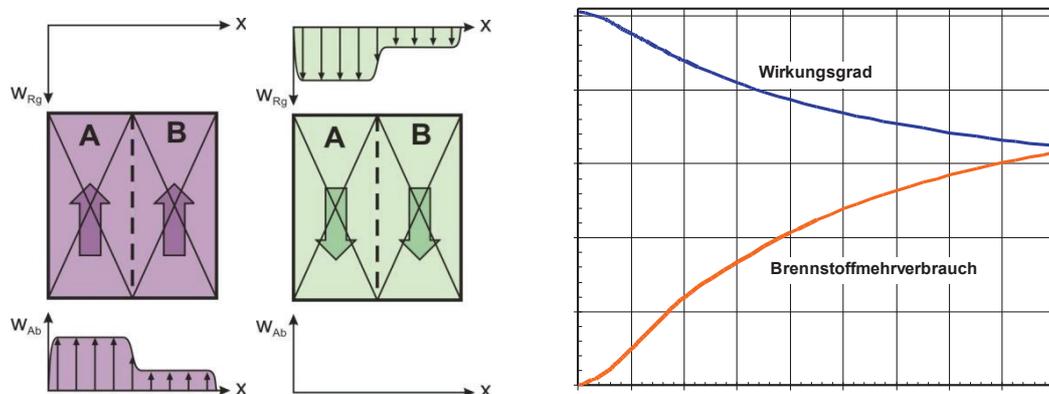


Abb. 2.4-1: Einfluss einer ungleichmäßigen Regeneratordurchströmung auf den Abluftvorwärmgrad

Flüssigkeitströpfchen in der Abluft

Der Feuchtegehalt der Abluft kann erheblich sein und damit können Kondensationserscheinungen auftreten. Da die Nachverbrennungsanlagen meist unter leichtem Überdruck betrieben werden, das zugehörige Gebläse also in der Abluft vor der

RTO positioniert ist, neigt die Abluft vor Eintritt in das RTO-System zusätzlich zur Tröpfchenbildung. Diese Wasserpartikel werden in den Regeneratorbetten der Nachverbrennungsanlage verdampft, die zugehörige Verdampfungswärme ist also aufzubringen und vermehrt den Brennstoffbedarf. Flüssigkeitströpfchen von 10 g/m^3 in der Abluft können schon bei üblichen Abluftvorwärmgraden bis zu 30 % mehr an Zusatzbrennstoff bedeuten.

Brennerluft, Spülgasmengenstrom und Reingasauskopplung

Dass Brennerfrischluft in Nachverbrennungssystemen zu deutlichen Mehrverbräuchen an Brennstoff führen kann, sofern das Abgas bzw. die Abluft für die Oxidation der Abluftschadstoffe und des Zusatzbrennstoffes ausreichend Sauerstoff beinhaltet, wird in CARLOWITZ ET AL. [2005b] auch anhand von Beispielen belegt. Ist der Brenner richtig eingestellt und arbeitet bei einem geringen Luftüberschuss über den insgesamt benötigten Regelbereich (dieser muss auch nach unten ausreichend groß bemessen sein, weil sonst bei kleinen Abluftmengen Übertemperaturen im Brennraum auftreten können) von nicht mehr als 20 %, muss durch Einsatz von Brennerfrischluft bei üblichen Abluftvorwärmgraden um $\eta_v = 95 \%$ mit einem Brennstoffmehrverbrauch von 15 % bis 25 % gerechnet werden.

Der Spülgasmengenstrom und ein ausgekoppelter Heißgasmengenstrom (siehe Bypass F in Abb. 1.2-1) vergrößern den insgesamt durch die Anlage durchgesetzten Gasmengenstrom und das Eintrittstemperaturniveau in das Regeneratorsystem. Beide Effekte lassen den Zusatzbrennstoffverbrauch ansteigen.

3 ARBEITSZIELE UND LÖSUNGSANSÄTZE

3.1 Verhinderung bzw. Begrenzung von Korrosionsschäden durch säurehaltige Kondensate

Es wurde bereits angedeutet, dass dieser Problembereich durch schwerpunktmäßig zwei Ansätze bearbeitet werden soll.

Zunächst ist es zweckmäßig zu hinterfragen, durch welche Maßnahmen zur Beeinflussung des Rotteprozesses es gelingt, weniger Säurebildner und mehr „reine“ Kohlenwasserstoffverbindungen freizusetzen, so dass das Korrosionspotenzial des Abgases sinkt und der RTO-Brennstoffbedarf durch eine höhere Abgasbeladung ebenfalls. Gleichzeitig ist es notwendig, auch den Anfall siliziumorganischer Verbindungen in der Abluft zu reduzieren, um die Belagsbildung innerhalb der RTO so weit wie möglich zu vermindern.

Reduzierung Eintritt Säurebildner in die RTO

Der Eintritt von Säurebildnern in die RTO soll dabei durch eine Optimierung des Wäschers sowie der Kondensat- und Tropfenabscheider reduziert werden. Zusätzlich soll mit der gezielten Entfeuchtung der Abluft durch Temperaturabsenkung vor dem Wäscher der Feuchteintrag in die RTO reduziert werden.

Alternativ soll durch Anhebung des Temperaturniveaus nach Wäscher die relative Luftfeuchte im Rohgas gesenkt werden.

Reduzierung Zusatzbrennstoffbedarf in der RTO durch Erhöhung der Eintrittsbeladung

Um den Zusatzbrennstoffbedarf für den Betrieb der RTO zu senken, soll die Beladung der Prozessabluft durch eine angepasste Rottesteuerung erhöht werden. Durch eine zeitlich und räumlich begrenzte intermittierende Belüftung von ausgewählten Rotteabschnitten soll in geringem Umfang die Bildung von Methan im Rottegut zugelassen werden, welches zu dem gewünschten Anstieg der Kohlenstoffgehalte in der Abluft führt.

Reduzierung Siliziumgehalte in der Abluft

Der Übertritt der organischen Siliziumverbindungen in die Gasphase erfolgt überwiegend in der Phase nach der Erwärmung des Rottegutes im Rahmen der ersten Selbsterhitzungsphase.

Durch Begrenzung der Temperaturen in den Rottemieten soll untersucht werden, ob sich die Freisetzung der Si-Verbindungen in der Rotte maßgeblich beeinflussen lässt.

Alternativ bietet sich an, die Freisetzung der Siloxane auf eine räumlich und zeitlich eng begrenzte Rottephase zu konzentrieren. Damit könnten die Si-Emissionen in einer relativ geringen Abluftteilmenge gefasst werden, so dass sich dadurch Möglichkeiten der Abscheidung von Siloxan aus dem Abgas technisch und wirtschaftlich eher darstellen lassen.

Im Biogas aus thermophilen Vergärungsanlagen konnten relevante Si-Gehalte festgestellt werden. In der Abluft aus der Nachrotte der Gärreste wurden deutlich geringere Si-Gehalte gemessen, die Bildung von SiO_2 in der RTO jedoch nicht verhindert.

3.2 Umgang mit Belägen bzw. Anhaftungen innerhalb der keramischen Speichermassen

Bereits in Abschnitt 2.2 wurde vermerkt, dass Beläge bzw. Anhaftungen in zwei Zonen der RTO-Regeneratoren entstehen können:

- im brennraumnahen, heißen Bereich als Folge der Oxidation siliziumorganischer Verbindungen, die ihr Oxidationsprodukt Siliziumdioxid zurücklassen;
- im Unterbettbereich, also der rel. kalten Regeneratorzone, wo Ammoniumsalze als Reaktionsprodukte aus dem Ammoniakschlupf des vorgeschalteten Wäschers sowie aus Schwefeloxiden oder Salzsäure entstehen.

Im Rahmen des Vorhabens soll ein neuartiger RTO-Ansatz im Rahmen eines Pilotversuchs erprobt werden, der einen sehr einfachen, aber wirkungsvollen Umgang mit beiden Arten von Belägen ermöglicht. Die zugehörige Pilotanlage wurde im Zuge eines DBU-Vorhabens entwickelt und gebaut und stand nun für weitere Anwendungen zur Verfügung.

Der Grundgedanke der neuen Technologie besteht darin, die entstehenden Beläge zwar zunächst in Kauf zu nehmen, jedoch die keramische Regeneratormasse (Keramikkugeln) periodisch (z. B. monatlich) automatisiert zu entnehmen, zu reinigen und wieder einzufüllen. Projektpartner waren dabei die Firma LTB (Luft- und Thermo-technik Bayreuth), Goldkronach als Anlagenbauer, die CUTEC-Institut GmbH, Clausthal als Forschungseinrichtung sowie die Firma ALBIS Plastic GmbH, Hamburg als (erster) Anwender.

Eine besondere Herausforderung bestand darin, alle drei für RNV-Anlagen charakteristische Zyklen (Rohgas vorwärmen, Reingas abkühlen und Regenerator spülen) in einer Anlage mit Ein-Turm-Bauweise zu realisieren, wobei die Aufheizung mittels eines konventionellen Brennersystems erfolgen sollte. Abb. 3.2-1 zeigt eine Prinzipskizze des Anlagenkonzeptes (a) und die Pilotanlage im Feldtest beim industriellen Anwender ALBIS Plastic

(b). Über die Realisierung dieses neuen Anlagenkonzeptes wurde bereits an anderer Stelle ausführlich berichtet, z. B. [CARLOWITZ et al. 2005a, CARLOWITZ et al. 2005b, NEESE et al. 2007, CARLOWITZ et al. 2009].

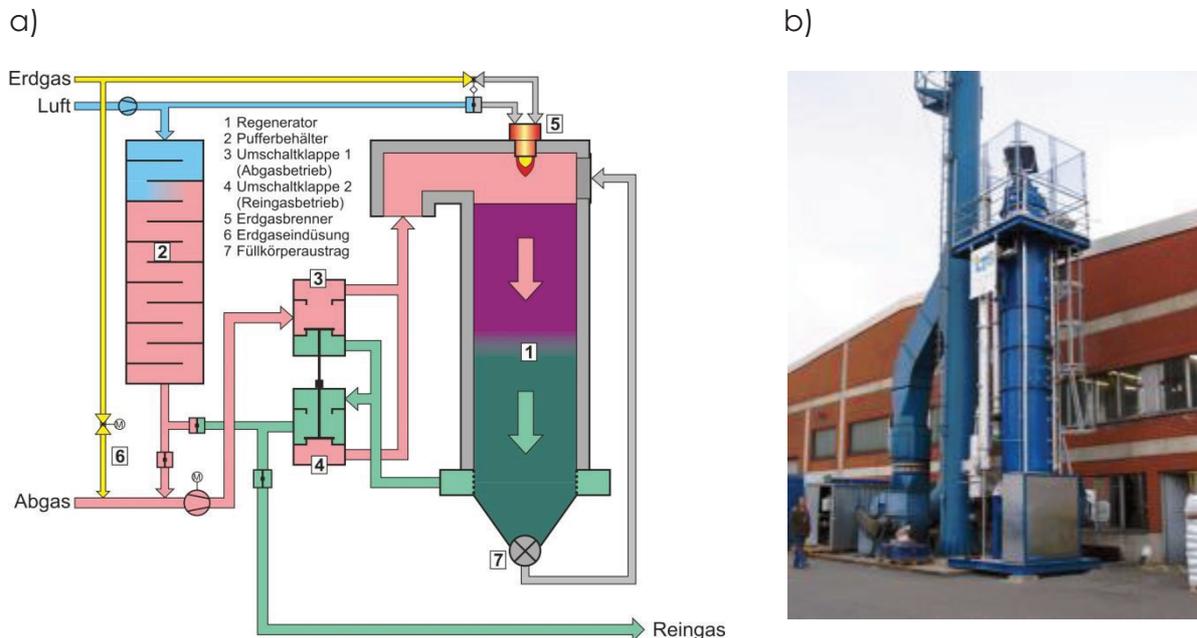


Abb. 3.2-1: Neuer Technologieansatz; a) Funktionsprinzip, b) Pilotanlage im Einsatz bei einem Kunststoffverarbeitungsbetrieb

Die Pilotanlage ist fertiggestellt, und wurde – nach ausführlichen Versuchen im Technikum – bereits in Feldtests bei verschiedenen Anwendern erfolgreich eingesetzt. Allerdings müssen für jeden Anwendungsbereich die spezifischen Ablufteigenschaften und das SiO₂- sowie Salzanhaftungsverhalten in Verbindung mit dem Technologieansatz validiert werden.

Um das Korrosionspotenzial zu senken, soll der in Abb. 4.2-2c skizzierte zusätzliche Abluftvorwärmrekuperator versuchsweise vorgeschaltet werden.

3.3 Verringerung des Zusatzbrennstoffverbrauchs durch RTO-Optimierung

Es ist das Ziel, die im Folgenden aufgezählten erhöhenden Faktoren für den Zusatzbrennstoffverbrauch zahlenmäßig theoretisch (Bilanzierungen, mathematisches Modell) und experimentell zu hinterlegen, um somit die durch diese Faktoren bedingten Mehrverbräuche zu quantifizieren mit dem Ziel, den Zusatzbrennstoffverbrauch zu minimieren:

- Brennerfrischluft (Ziel: Verzicht), weil durch diesen zusätzlichen (kalten) Massenstrom deutlich mehr Zusatzbrennstoff in der RTO benötigt wird

- Flüssigkeitströpfchen in der Abluft (Ziel: Vermeidung), entstanden als Verschleppungen aus dem vorgeschalteten Wäscher sowie hervorgerufen durch druckseitig angeordnete Ventilatoren. Die Verdampfungswärme dieser Wassertröpfchen ist in der RTO zusätzlich aufzubringen.
- Spülgasmengenstrom (so gering wie möglich für einen geringen Zusatzbrennstoffverbrauch, so groß wie nötig zur Vermeidung von Emissionsspitzen)
- Reingasauskopplung (Ziel: Vermeidung), weil dadurch der Abluftvorwärmung in den Regeneratoren Energie entzogen wird, die als Brennstoff zuzuführen ist
- Verminderung der Transmissionswärmeverluste
- vermehrtes An- und Abfahren der RTO-Anlagen durch verkürzte Wartungszyklen als Folge von Belägen (Ziel: Verminderung)
- ungleichmäßige Durchströmung der Speichermassen durch Beläge (Ziel: Verhinderung, siehe Abb. 2.4-1)

Mit der Belagsbildung in den Regeneratoren verbunden ist die Steigerung des Elektroenergieverbrauchs durch den Anstieg des Anlagendruckverlustes. Eine Belagsminimierung verringert also auch den Elektroenergieverbrauch. Weiter hat sich gezeigt, dass als Folge der Belagsbildung auch teilweise Einbußen bei den Reingaswerten bezüglich organischer Verbindungen eintreten. Eine Belagsminimierung würde demnach auch helfen, Emissionsbegrenzungen dauerhaft sicher zu unterschreiten.

3.4 Verringerung des Zusatzbrennstoffverbrauchs durch TOC-Erhöhung im Rohgas

Die Abluftreinigung mit RTO-Anlagen erfordert je nach Wärmerückgewinnungsgrad der RTO einen Brennstoffbedarf von ca. 10-20 kWh pro 1.000 Nm³ Abluftvolumen. Über den Energiegehalt der Abluft wird in der überwiegenden Anzahl der MBA-Anlagen nur ein geringer Anteil von ca. 3 kWh abgedeckt. Dieses führt zu einem relativ hohen Zusatzbrennstoffbedarf, der in Form von Erdgas, oder soweit am Standort verfügbar, über Bio- und Deponiegas bereitgestellt werden muss. Ein Ziel dieses Vorhabens besteht darin, durch gezielte Erhöhung des Energiegehaltes im Rohgas den Bedarf an Zusatzenergie signifikant zu reduzieren.

Um dieses Ziel zu erreichen sollen Ansätze verfolgt werden, die eine Methanbildung während der aeroben Rotte gezielt zulassen bzw. fördern. Eine Möglichkeit besteht z.B. darin, durch eine angepasste Rottesteuerung die Methangehalte in der Prozessluft in begrenztem Umfang kontrolliert zu erhöhen. Darüber hinaus soll untersucht werden, in welchem Umfang das gezielte Austreiben der Restausgasungen aus Gärresten im Verlauf der Aerobisierung und Nachrotte eine Erhöhung der Energiegehalte in der gesamten Rotteabluft erzielt werden kann.

Durch Vermischung energiereicher Abluftströme mit energiearmen Abluftströmen sollen über- oder unterautotherme Betriebsphasen einer RTO weitestgehend vermeiden werden.

3.5 Reduktion von Belagbildnern

Ablagerungen und Anhaftungen in RTO-Anlagen bestehen im Wesentlichen aus Siliziumdioxid und Ammoniumsulfat. Beide Beläge verursachen einen höheren Energieverbrauch der thermischen Abluftreinigung und führen darüber hinaus zu diversen Nebenwirkungen im Rottebetrieb von MBA-Anlagen. Vor dem Hintergrund eine Reduktion der Belagbildner zu erreichen werden im Folgenden die Arbeitsziele und Lösungsansätze kurz erläutert.

Die Hauptbelagbildner sind dabei die Siloxane, die während des Rotteprozesses aus dem Abfall freigesetzt werden. Über das Abluftsystem gelangen sie in die RTO und werden dort zu amorphen oder kristallinen Siliziumdioxid oxidiert. Nach MATTERSTEIG [2011] werden ca. 21 g Siloxane pro Mg Input in die biologische Stufe freigesetzt. Ein Arbeitsziel dieses Forschungsvorhabens besteht darin, Möglichkeiten aufzuzeigen die den Siloxaneintrag in die RTO zu vermindern oder dessen Auftreten durch ein konzentriertes Ausstrippen der Siloxane während einer begrenzten Rottephase auf einen möglichst begrenzten Abluftstrom zu konzentrieren. Falls dieser Ansatz erfolgreich ist, eröffnen sich ggf. Möglichkeiten einer Siloxanabtrennung aus diesem Abluftteilstrom, um damit eine Belagbildung in der RTO zu minimieren.

Darüber hinaus sollen ebenfalls Möglichkeiten zur Verminderung des Eintritts von NH_3 und Ammoniumsulfat-Ablagerungen und Anhaftungen dargestellt werden. Der Ansatz hierfür basiert auf der Annahme, dass die ASL-Beläge im Wesentlichen durch einen Tropfen- bzw. Aerosolnebel aus der Sauren Wäsche verursacht werden. Vor diesem Hintergrund erfolgen zum einen Untersuchungen zur Optimierung des Betriebs und der Tropfenabscheidung im sauren Wäscher

4 STAND DES WISSENS UND DARAUS RESULTIERENDER HANDLUNGS- UND FORSCHUNGSBEDARF

4.1 MBA

4.1.1 Saure Wäsche und ASL

Die Problematik der ASL-Beläge in RTO wird in der Praxis durch die Notwendigkeit regelmäßiger Reinigung der Wabensteine und Beseitigung der Ablagerungen und der aufgetretenen Korrosionsschäden verdeutlicht. Eine genaue Analyse über Ursachen, Auswirkungen und Lösungsansätze zur Vermeidung von ASL-Belägen liegt bisher nicht vor. Ebenfalls liegen keine Erkenntnisse zur Größenordnung des ASL-Eintrags und der Ablagerungen in RTO vor. Das vorhandene Wissen basiert hauptsächlich auf den beobachteten Betriebsproblemen und chemischen Analysen von ASL-Rückstandsproben aus RTO.

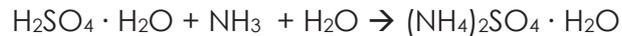
Entsprechend der Ausführungen in Kap. 2.3.2 wird die Hauptursache der ASL-Ablagerungen in der RTO auf die Saure Wäsche zurückgeführt. Die Bildung von Ammoniumchloriden aus NH_3 -Schlupf und HCl sowie die Bildung von Ammoniumsulfat aus NH_3 -Schlupf und mitgerissener H_2SO_4 in der RTO ist demgegenüber als nachrangig zu bezeichnen. Vor diesem Hintergrund wird zunächst die Funktionsweise von Sauren Wäschern und Tropfenabscheidern erläutert. Anschließend wird auf die Eigenschaften von Ammoniumsulfat bzw. ASL sowie auf die Tropfen- und Aerosolbildung im Sauren Wäscher eingegangen. Anhand der aufgezeigten Informationen wird schließlich ein direkter Handlungs- und Forschungsbedarf abgeleitet.

4.1.1.1 Funktionsweise von Sauren Wäschern

Das Verfahren der Sauren Wäsche lässt sich den Gas-Flüssigkeits-Kontaktapparaten zuordnen und funktioniert nach dem Prinzip der chemischen Absorption. Auf MBA-Anlagen wird die Saure Wäsche zur Abscheidung von Ammoniak (NH_3) aus dem Abgas eingesetzt. Da das Ammoniak in Biofiltern und RTO-Anlagen zu Stickoxiden und dem Treibhausgas N_2O oxidiert wird, ist die Saure Wäsche diesen Verfahrensschritten vorgeschaltet.

Als Waschflüssigkeit wird in der Regel konzentrierte Schwefelsäure eingesetzt, um die basische Abgaskomponente Ammoniak aus der Abluft zu absorbieren. Bei einem Kontakt der Schwefelsäure mit dem NH_3 reagieren die beiden Komponenten zu Ammoniumsulfat. Da der Abluftstrom zumeist wassergesättigt ist und im Sauren Wäscher ein

leichter Temperaturabfall erfolgt, kondensiert ein Anteil des Wasserdampfs und das Ammoniumsulfat wird als verdünnte Lösung (ASL) aus dem Wäscher abgeschieden.



Je nach Betrieb des Wäschers (pH, Kondensateintrag mit dem Rohgas, Temperaturabfall und Kondensatanfall im Wäscher, Abschlammzyklen) werden Konzentrationen im Waschwasser von 400-500 g/L erreicht. Bei diesen Werten werden die vorgegebenen Mindestgehalte von 8 % N und 9 % S für Stickstoffdünger eingehalten.

Nach Hersteller- und Literaturangaben zufolge können Saure Wäscher eine Absorptionsleistung von 95 % des zugeführten NH_3 aufweisen [CUHLS, 2012; CUHLS 2001; FRICKE ET AL., 2004; VDI 3475/3, 2006]. Die VDI-Richtlinie 3475 Blatt 3 [2006] empfiehlt bei Ammoniakgehalten im Rohgas ab 60-100 mg/m³ der RTO eine Saure Wäsche vorzuschalten.

In der VDI-Richtlinie 3475 Blatt 3 wird für Biofilter bei Rohgasgehalten von 5 mg/m³ eine vorherige Entstickung über Saure Wäsche empfohlen, um die Reinigungsleistung des Biofilters nicht zu gefährden.

Saure Wäscher werden in der Regel im Gegenstromprinzip ausgeführt. Abb. 4.1-1 zeigt das Funktionsprinzip und den Aufbau. Hierbei durchströmt das Rohgas den Wäscher von unten nach oben, wobei die Waschflüssigkeit im oberen Teil des Apparats eingesprüht wird. Der pH-Wert steigt infolge der Absorption von NH_3 an. Um die hohe Absorptionsleistung weiterhin aufrecht zu erhalten, erfolgt eine Dosierung von Schwefelsäure und ein regelmäßiges Abscheiden der Waschflüssigkeit als ASL. Im Wäscher befinden sich Füllkörper die eine größtmögliche Kontaktfläche zwischen Waschflüssigkeit und Rohgas gewährleisten sollen. Die Absorptionsleistung ist neben der Kontaktfläche und dem pH im Waschwasser ebenfalls von der Aufenthaltszeit des Rohgases im Sauren Wäscher abhängig.

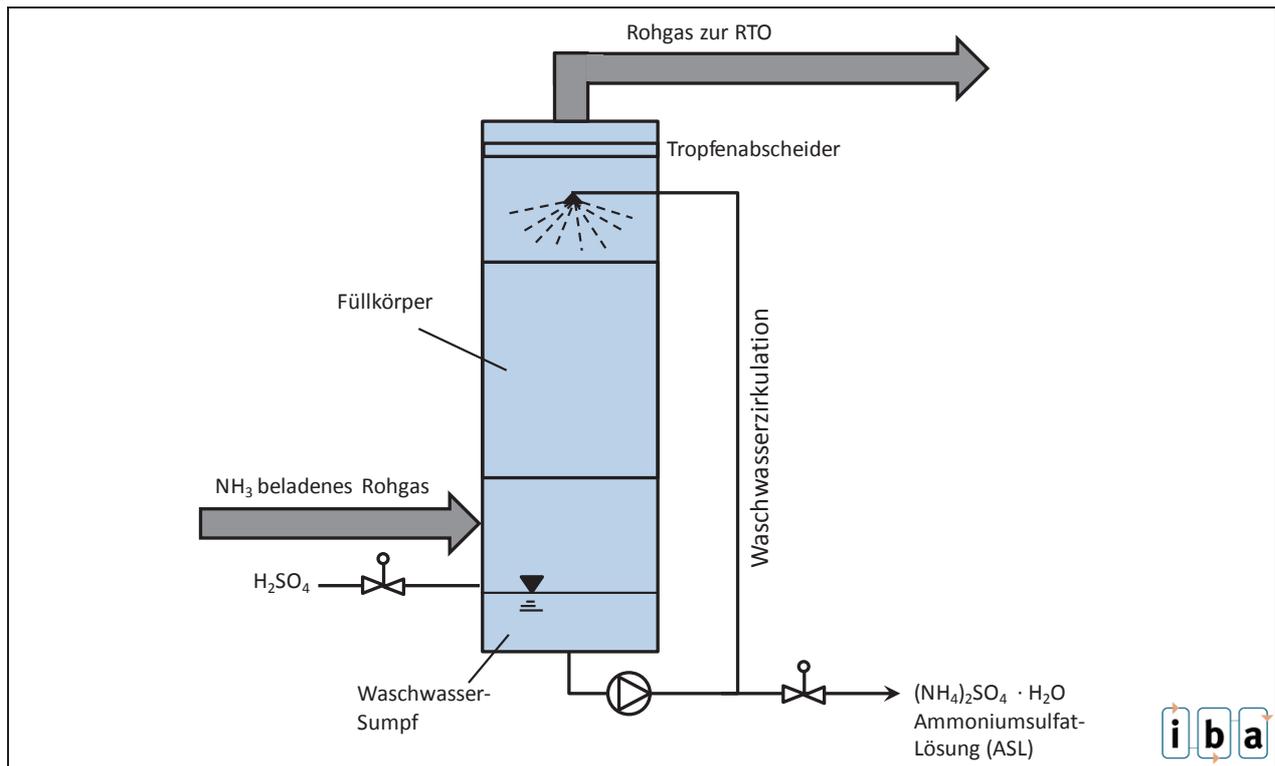


Abb. 4.1-1: Funktionsprinzip und Aufbau eines Sauren Wäschers mit vertikaler Anströmung des Tropfenabscheiders

4.1.1.2 Funktionsweise von Tropfenabscheidern

Tropfenabscheider haben die Aufgabe einen Mitriss von Flüssigkeiten in Form von Tropfen in nachgeschaltete Anlagenteile zu vermindern. Das Funktionsprinzip sämtlicher Tropfenabscheider beruht dabei auf der Massenträgheit. Ein flüssigkeitsbeladener Gas- oder Abluftstrom wird mittels unterschiedlichen Vorrichtungen zu Richtungsänderungen gezwungen. Aufgrund ihrer Massenträgheit ist es für die Tropfen nicht möglich dieser Bewegung zu folgen und prallen stattdessen gegen ein Hindernis. Eine Ableitung der abgeschiedenen Tropfen erfolgt durch die Schwerkraft und über die Bildung eines Flüssigkeitsfilms auf den Oberflächen der Hindernisse. Das Aufprallen der Tropfen auf ein Hindernis wird auch als primäre Abscheidung bezeichnet, wobei das Ableiten des sich bildenden Flüssigkeitsfilms die sekundäre Abscheidung darstellt.

Grundsätzlich gilt bei Tropfenabscheidern: Je kleiner der Tropfen, desto eher folgt er den Strömungslinien der Abluft und wird somit nicht abgeschieden. Um die wirkenden Trägheitskräfte zu erhöhen sind prinzipiell hohe Strömungsgeschwindigkeiten von Vorteil. Da der Flüssigkeitsfilm auf den Hindernissen jedoch weiterhin dem überströmenden Abluftstrom ausgesetzt ist, gelten für die Strömungsgeschwindigkeit Maximal-Grenzwerte, die je nach Anströmrichtung des Gases und Konstruktion des Tropfenabscheiders variie-

ren. Ist die Anströmgeschwindigkeit zu hoch kommt es zum sogenannten "Fluten" des Abscheiders. Dabei werden bereits abgeschiedene Tropfen wieder mitgerissen und mit dem Gasstrom weitertransportiert.

Für die Charakterisierung der Abscheideleistung von Tropfenabscheidern wird in der Regel die Grenztropfengröße $d_{99,5}$ herangezogen. Dieser Parameter sagt aus, dass 99,5 % aller Tropfen die größer sind als der Grenztropfen abgeschieden werden. In der Praxis ist jedoch auch der Gebrauch von Grenztropfen für Abscheidegrade von 50 % (d_{50}) und 95 % (d_{95}) nicht unüblich.

Da Tropfenabscheider immer auch Hindernisse in Rohrleitungssystemen darstellen, verursachen sie Druckverluste. Grundsätzlich gilt hierbei: Je höher die Packungsdichte des Tropfenabscheiders, desto höher ist der Druckverlust bei gleicher Anströmgeschwindigkeit, aber desto besser können auch Tropfen mit kleinem Tropfendurchmesser abgeschieden werden.

Die verfügbaren Varianten von Tropfenabscheidern unterscheiden sich vor allem in der Größe und Konstruktion der Prallkörper. In MBA-Anlagen werden vorrangig zwei unterschiedliche Vorrichtungen zur Tropfenabscheidung nach der Sauren Wäsche eingesetzt, die entweder horizontal oder vertikal angeordnet werden:

- Lamellenabscheider
- Demister ("Drahtgestrick")

Diese werden im Folgenden kurz erläutert.

Lamellenabscheider

Lamellenabscheider bestehen aus einer Vielzahl von parallel angeordneten Lamellen. Der flüssigkeitsbeladene Abluftstrom wird durch die Zwischenräume der Lamellen geleitet und aufgrund einer wellenförmigen Profilierung mehrfach umgelenkt. Hierdurch wirken Trägheitskräfte auf die Tropfen, sodass diese ihre ursprüngliche Flugbahn verlassen und mit der Lamellenwand in Kontakt kommen. Die Tropfen verbleiben an der Lamellenwand und werden durch strömungsberuhigte Entwässerungsrillen oder Kammern abgeschieden. Bei Medien die leicht zu Ablagerungen oder Inkrustationen neigen besteht bei zu kleinen Zwischenräumen die Gefahr der Verblockung. Die gewünschte Abscheideleistung kann dann nicht mehr erreicht werden. Bei Tropfenabscheidern nach Sauren Wäschern ist aus diesem Grund in der Regel eine Bedüsungseinrichtung zur diskontinuierlichen Frischwasserspülung vorgesehen.

Bei den Lamellenabscheidern wird in Tropfenabscheider für eine vertikale Anströmung und in Tropfenabscheider für eine horizontale Anströmung unterschieden. Bei vertikal angeströmten Lamellen müssen die Tropfen entgegengesetzt zur Strömungsrichtung nach unten abgeleitet werden. Der sich bildende Flüssigkeitsfilm muss in Tropfen umgewandelt werden, die aufgrund ihrer Masse nicht mehr vom aufströmenden Gas mitgerissen werden können. Bei horizontal angeströmten Lamellen wird der Flüssigkeitsfilm quer zur Strömungsrichtung nach unten abgeleitet. Die maximale Anströmgeschwindigkeit für Vertikalabscheider ist daher auch wesentlich niedriger als bei Horizontalabscheidern. Abb. 4.1-2 zeigt den Aufbau und das Funktionsprinzip von Lamellenabscheidern.

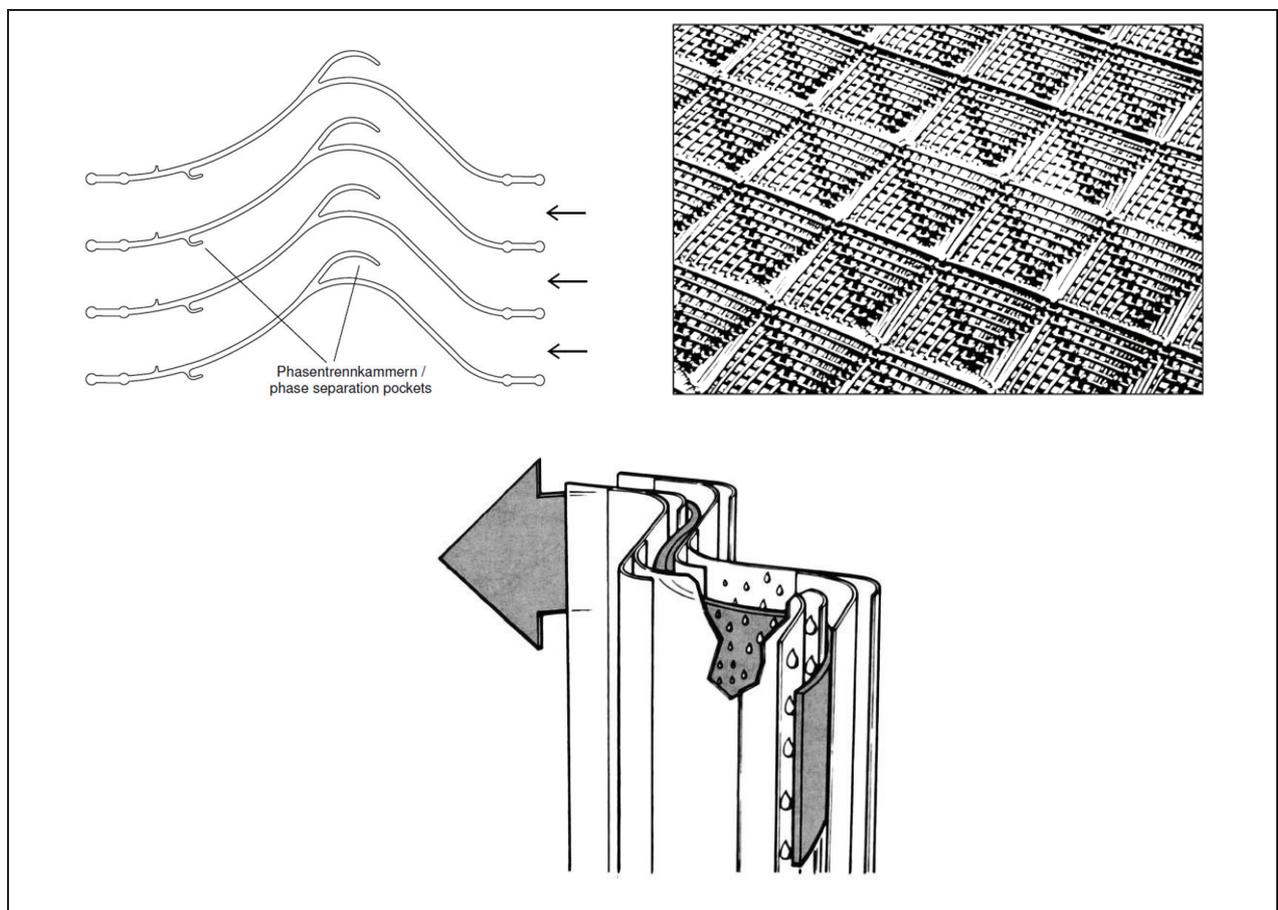


Abb. 4.1-2: Funktionsprinzip von Lamellenabscheider (links), Demister (rechts), vertikal angeströmte Lamellen (unten) [VDI 3679 Blatt 3]

Demister ("Gestrickabscheider")

Gestrickabscheider bestehen aus Fasern, Fäden oder Drähten die in mehreren Gewebelagen angeordnet werden und somit Pakete unterschiedlicher Dicken bilden. Neben der Paketdicke unterscheiden sich Demister auch in der Packungsdichte, Maschenwei-

te und Faserstärke bzw. im Faserdurchmesser. Das Abscheideprinzip beruht auf der Wahrscheinlichkeit, dass die im Abluftstrom mitgerissenen Tropfen auf die Fasern des Demisters treffen, einen Flüssigkeitsfilm bilden und zu größeren Tropfen agglomerieren. Diese können dann entgegen dem Abluftstrom zurücktropfen oder entlang der Fasern abgeleitet werden. Wie bei den Lamellenabscheidern dürfen maximale Strömungsgeschwindigkeiten nicht überschritten werden, da es sonst zum Fluten des Demisters kommt und die Tropfen weitertransportiert werden. Ebenfalls besteht bei Medien, die zu Ablagerungen und Inkrustationen neigen, die Gefahr der Verblockung. Diese erhöht sich umso mehr, je dichter die Gewebelagen und je enger die Maschenweiten angeordnet sind. Die Tab. 4.1-1 zeigt eine Übersicht der wichtigsten Kennwerte von Demistern.

Tab. 4.1-1: Richtwerte von Tropfenabscheidern in MBA-Anlagen [VDI 3679 Blatt 3]

Abscheidertyp	Strömungsgeschwindigkeit v [m/s]	Grenztropfen $d_{99,5}$ [μm]	Druckverlust Δp [hPa, mbar]
Lamellenabscheider			
vertikale Anströmung	1 - 6	6 - 30	0,5 - 1
horizontale Anströmung	1 - 12	15 - 30	1 - 10
Demister	1 - 3,5	1 - 10	1,5 - 10

Demister werden in der Praxis häufig in Kombination vor Lamellenabscheider angeordnet, wobei das Gestrick als Agglomerator und nicht als Abscheider fungiert. Die Anströmgeschwindigkeit ist in diesem Fall oftmals zu hoch für den Demister, jedoch wird eine Agglomeration von Kleinsttropfen erreicht, die sich durch die nachgeschalteten Lamellen abscheiden lassen. Mit dieser Kombination wird ein Fluten des Demisters toleriert, um im nachfolgenden Lamellenabscheider eine optimale Abscheideleistung zu erhalten.

4.1.1.3 Eigenschaften von Ammoniumsulfat

Um den geforderten N-Gehalt von $> 8\%$ einhalten zu können, werden die Sauren Wäscher mit einem ASL-Gehalt im Waschwasser von ca. 400-500 g/L gefahren (pH 3-5). Die Dichte des Waschwassers liegt dabei bei ca. 1,2 kg/L. Tab. 4.1-2 zeigt eine kurze Zusammenfassung der Eigenschaften von Ammoniumsulfat mit dem Schwerpunkt der thermischen Zersetzung.

Tab. 4.1-2: Chemische und physikalische Eigenschaften von Ammoniumsulfat und ASL

Summenformel:	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Molare Masse:	132,14 g/mol	AS > 400 g/L ASL
Dichte:	1,77 g/cm ³ (bei 20 °C)	> 1,2 g/cm ³
Schüttdichte:	ca. 850 kg/m ³	-
Form:	Kristalle	flüssig
Farbe:	weiß	weiß-gelb
Geruch:	geruchslos	
Zersetzungstemperatur:	235 °C Ammoniumsulfat zersetzt sich ohne Schmelzung unter Bildung von NH ₃ und H ₂ SO ₄ /H ₂ SO ₃ H ₂ SO ₄ siedet ab einer Temperatur von 280 °C unter Bildung von Schwefelsäure-Dämpfen und überschüssigem SO ₃ . Ab 450°C dissoziiert H ₂ SO ₄ nahezu vollständig zu H ₂ O und SO ₃ . ¹ SO ₃ besitzt ein vielfältiges Reaktionsvermögen	
Wasserlöslichkeit:	stark wasserlöslich – 76 g/100 ml (20 °C)	
Zus. Hinweise:	Eine wässrige Ammoniumsulfat-Lösung ist sauer und ätzend.	

4.1.1.4 Stickstoffmobilität in der Abgasreinigung mit RTO

Wie schon im Rotteprozess weist der Stickstoff auch während der Abgasreinigung eine hohe Mobilität auf. Dieses gilt zum einen für das Verfahren der Sauren Wäsche, als auch für die jeweils nachgeschalteten Reinigungsschritte RTO und Biofilter. Aufgrund der dargestellten Problemfelder und Arbeitsziele, wurde im Rahmen dieses F+E-Projekts jedoch ausschließlich die Stickstoffmobilität in dem Verfahrenskonzept Saure Wäsche und RTO untersucht. Eine umfassende Stickstoffbilanzierung für Biofilter auf MBA-Anlagen kann der Arbeit von CUHLS [2001] entnommen werden.

Mit Ausnahme der thermischen Sublimation und Desublimation von ASL in der RTO sind die Umwandlungsprozesse von NH₃ im Biofilter vergleichbar. Die Auswirkungen von NH₃ und ASL im Rohgas sind bei RTO und Biofilter jedoch sehr unterschiedlich.

Dieses Kapitel beinhaltet eine Verknüpfung der wesentlichen Informationen aus den vorangegangenen Kapiteln und zeigt mit Abb. 4.1-3 eine Gesamtbetrachtung der Stickstoffmobilität in der Abgasreinigung mit RTO. Anhand dieser Abbildung kann die

¹ Quelle: Wikipedia-Artikel „Schwefelsäure“; abgerufen am: 1.03.2013

Umwandlung, beginnend mit den relevanten Stickstoffkomponenten NH_3 und dem primären N_2O aus der Rottephase, innerhalb der Abluftbehandlung erläutert werden. Dabei wird unterstellt, dass in der Abluft aus einer Rotte der überwiegende Anteil der freigesetzten Stickstoffverbindungen als NH_3/NH_4 vorliegt. Im Abgas von MBS- und MPS-Anlagen können noch relevante Anteile von N_{org} auftreten.

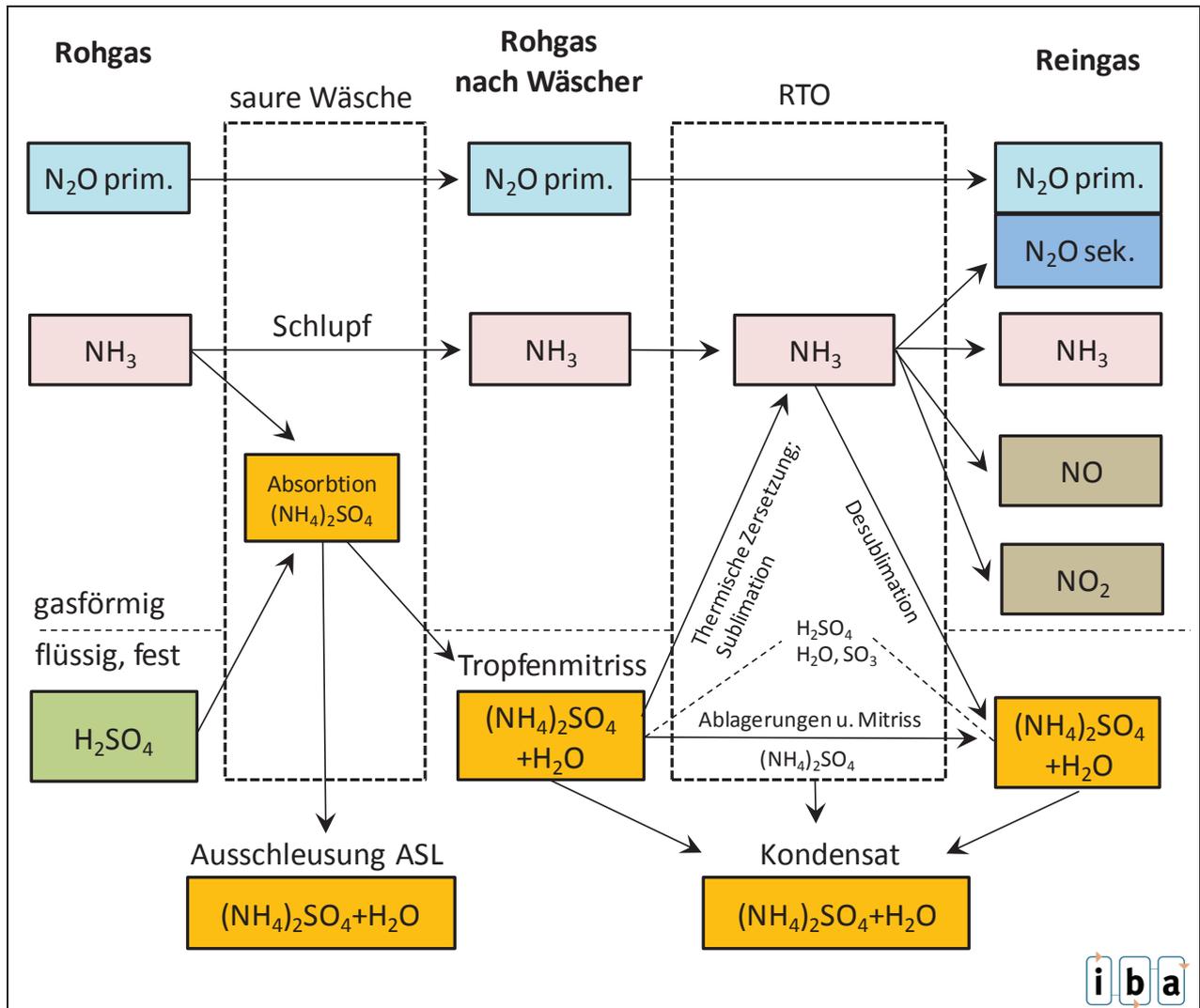


Abb. 4.1-3: Stickstoffmobilität in der Abgasreinigung einer MBA

Mit dem Rohgas gelangen NH_3 und N_2O in den Sauren Wäscher. Das schon in der Rotte gebildete N_2O (primäres N_2O) wird weder im Sauren Wäscher zurückgehalten noch in der RTO thermisch zersetzt. Es durchläuft beide Reinigungsstufen unverändert und wird zusammen mit dem in der RTO aus NH_3 gebildeten sekundären N_2O in der Messstelle im Kamin kontinuierlich gemessen.

Das NH_3 kann bei $\text{pH} < 3-5$ effektiv im Sauren Wäscher absorbiert und als ASL abgetrennt werden. Nach Angaben von Herstellern und der VDI-Richtlinie 3475 Blatt 3

können Absorptionsgrade von bis zu 95 % erreicht werden. Die Differenz bildet den NH₃-Schlupf.

Das im Wäscher erzeugte ASL wird jedoch aus den oben geschilderten Gründen nicht vollständig zurückgehalten, sondern gelangt mit dem Abluftstrom in die nachfolgende RTO. Die Effektivität des Saurer Wäschers errechnet sich damit zu

$$\text{Effektivität Saurer Wäscher} = \text{Absorptionsgrad [\%]} \cdot \text{Rückhaltegrad Tropfenabscheider [\%]}$$

Das im Rohgas verbliebene NH₃ wird in der RTO zum überwiegenden Teil zu NO_x und N₂O umgewandelt. Angaben zu Umwandlungsraten finden sich in Tab. 4.1-3, wobei die große Bandbreite der Werte die Angaben von CARLOWITZ [2008] untermauert, wonach die Umwandlungsraten nicht nur von den N-Gehalten im Rohgas, sondern auch von dem Betrieb der RTO abhängen (Brennraumtemperatur, flammenloser Betrieb, autothermer Betrieb etc.). Über den Verbleib und die Umwandlungsvorgänge von ASL in der RTO liegen dagegen bisher nur Annahmen vor, CARLOWITZ/NEESE [2009] weisen in diesem Zusammenhang auf mögliche Sub- und Desublimationsvorgänge hin.

Wird unterstellt, dass ein Teil der mitgerissenen ASL-Tropfen bzw. Aerosole den Weg in die Brennkammer der RTO finden, ist eine thermische Reaktion nach Tab. 4.1-2 zu erwarten. Der Ammoniumsulfat-Anteil zersetzt sich ab 235 °C zu NH₃ und schwefelsaurem Wasserdampf, wobei letzterer mit weiterem Anstieg der Temperaturen (bei 450 °C) vollständig zu H₂O und SO₃ dissoziiert. Bei Abkühlung und Austritt aus der RTO besteht die Möglichkeit, dass Anteile des sublimierten NH₃, in Verbindung mit H₂O und SO₃ wieder zu Ammoniumsulfat reagieren und desublimieren und zu Ablagerungen im Reingassystem führen oder über den Kamin ausgetragen werden.

Tab. 4.1-3: Umwandlungsraten von NH₃ in der RTO

Quelle	Umwandlungsrate NH ₃ -N → N ₂ O-N	Umwandlungsrate NH ₃ -N → NO _x -N	NH ₃ -Schlupf
BZL, 2000 ¹	n. n.	k. A.	15 %
DOEDENS et al., 2002	0 – 16 %	30 – 100 % ³	11 – 70 % ⁴
Carlowitz, 2008 ¹	8 – 9 %	87 - 90 %	2 – 4 %
WALLMANN et al., 2007 ¹	17 % ²	-	-
Ketelsen, 2012	6 – 17 %	-	-

¹ eigene Berechnung mit Konzentrationsangaben aus der Quelle
² Umwandlungsrate wurde auf Basis von Abb. 2 der Quelle selbst ermittelt.
Annahme: NH₃-Konzentration im Rohgas = 260 mg/Nm³
³ Höhere Umwandlungsraten sind wahrscheinlich, da auch Werte über 100 % ermittelt wurden
⁴ je höher die NH₃-Konzentration im Rohgas, desto geringer ist der relative NH₃-Schlupfanteil

Unklar ist bisher, in welchem Umfang ASL im Rohgas vor Eintritt in die Regeneratoren und Brennkammer als Kondensat aus Rohgasleitung und Rohgaskanal abgeleitet werden oder im System nach Verdunstung der Wasserphase als Ablagerung im System verbleiben. Erste Bilanzierungen erfolgen im Rahmen dieses FE-Vorhabens in Kap. 6.1.5.

4.1.1.5 Resultierender Handlungs- und Forschungsbedarf

Anhand der dargestellten Funktionsweise von Sauren Wäschern und Tropfenabscheidern liegt die Vermutung nahe, dass die ASL-Ablagerungen und Beläge aus einem Mitriss von Tropfen aus der Sauren Wäsche resultieren. Ein erster Handlungsansatz besteht darin, die Tropfenabscheidung nach Sauren Wäschern zu untersuchen und bei Bedarf zu optimieren. Eine Optimierung von Tropfenabscheidern erfolgt in erster Linie durch Verringerung des Grenztropfendurchmessers, entweder durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit oder durch konstruktive Änderungen am Tropfenabscheider selbst. Mit diesen Maßnahmen ist jedoch in der Regel auch ein höherer Druckverlust in der Abluftleitung verbunden. Um den Druckverlust auszugleichen sind wiederum höhere Ventilatorleistungen und damit einhergehend höhere Energieverbräuche erforderlich. Möglichkeiten, die Grenztropfengröße von Tropfenabscheidern in MBA zu verringern, sind daher relativ begrenzt. Zudem lassen sich auch nach erfolgten Optimierungsmaßnahmen an Tropfenabscheidern in MBA-Anlage nachwievor Ablagerungen von Ammoniumsalzen in der RTO feststellen. Alle bisherigen Lösungsansätze konnten daher noch keinen ausreichenden Erfolg zeigen.

4.1.2 Kohlenstoffgehalt $TOC = C_{\text{gesamt}}$

Der TOC in der Rotteabluft setzt sich aus den flüchtigen organischen Nicht-Methan-Verbindungen (NMVOC) und Methan-C zusammen. Die flüchtigen NMVOC-Verbindungen werden überwiegend zu Beginn der aeroben Selbsterhitzungsphase der Mieten innerhalb der ersten 14 Rottetage freigesetzt [VDI 3475/3, KETELSEN/CUHLIS, 1999].

Methangehalte in der Abluft können im gesamten Verlauf der Intensiv- und Nachrotte auftreten. Deren Höhe hängt maßgeblich von dem Betrieb der Rotte ab. Dabei führen zu geringe Belüftungsraten, zu geringe Sauerstoffgehalte, geringe Struktur, zu hohe Wassergehalte und ungleichmäßige Durchlüftung der Miete regelmäßig zu einem Anstieg der Methangehalte. Aber auch bei vordergründig optimaler Rotteführung können in lokalen Bereichen der Miete anaerobe Nester entstehen, aus denen Methan entweicht.

Bei der Nachrotte von Gärresten führt insbesondere in der Aerobisierungsphase die Freisetzung von Restgas aus Poren zu erhöhten Methangehalten in der Abluft. Je nach-

dem, wie schnell und dauerhaft der anaerobe Abbauprozess unterbunden wird, können auch in späteren Rottephasen erhöhte CH_4 -Gehalte in der Rotteabluft auftreten. Der Energiegehalt dieser Abluft kann den Energiebedarf einer RTO deutlich überschreiten.

Die TOC-Emissionen und somit der Energiegehalt der Abluft lassen sich daher im Wesentlichen durch eine Beeinflussung der CH_4 -Bildung im Verlauf der Rotte beeinflussen. Typische TOC-Konzentration im Rohgas gibt die VDI 3475 Blatt 3[2006] je nach Rottephase mit 50 bis 500 mg/m^3 an. Höhere Konzentrationen deuten auf eine entsprechende CH_4 -Freisetzung aus Gärresten hin.

Die Abluft aus MBA, die über RTO gereinigt wird, weist je nach Anlagentyp und Abluftkonzept im Mittel TOC-Konzentrationen zwischen 150 und 250 mg V/Nm^3 auf. Je nach Anlagentyp und Betriebszustand können davon sehr stark abweichende Konzentrationen auftreten. Auf Grund der hohen Methananteile im TOC von bis zu 80 % entspricht dies einem Energieinhalt von ca. $3\text{-}5 \text{ Wh/Nm}^3$.

Je nach Wärmerückgewinnung und Abstrahlverlusten benötigt eine RTO zwischen 15 und 20 Wh/Nm^3 an Energie, die ihr über die Abluft oder Brenngas zugeführt werden muss.

Je geringer der Energiebedarf der RTO und je höher der Energieinhalt der zu behandelnden Abluft desto geringer ist die Zusatzenergie

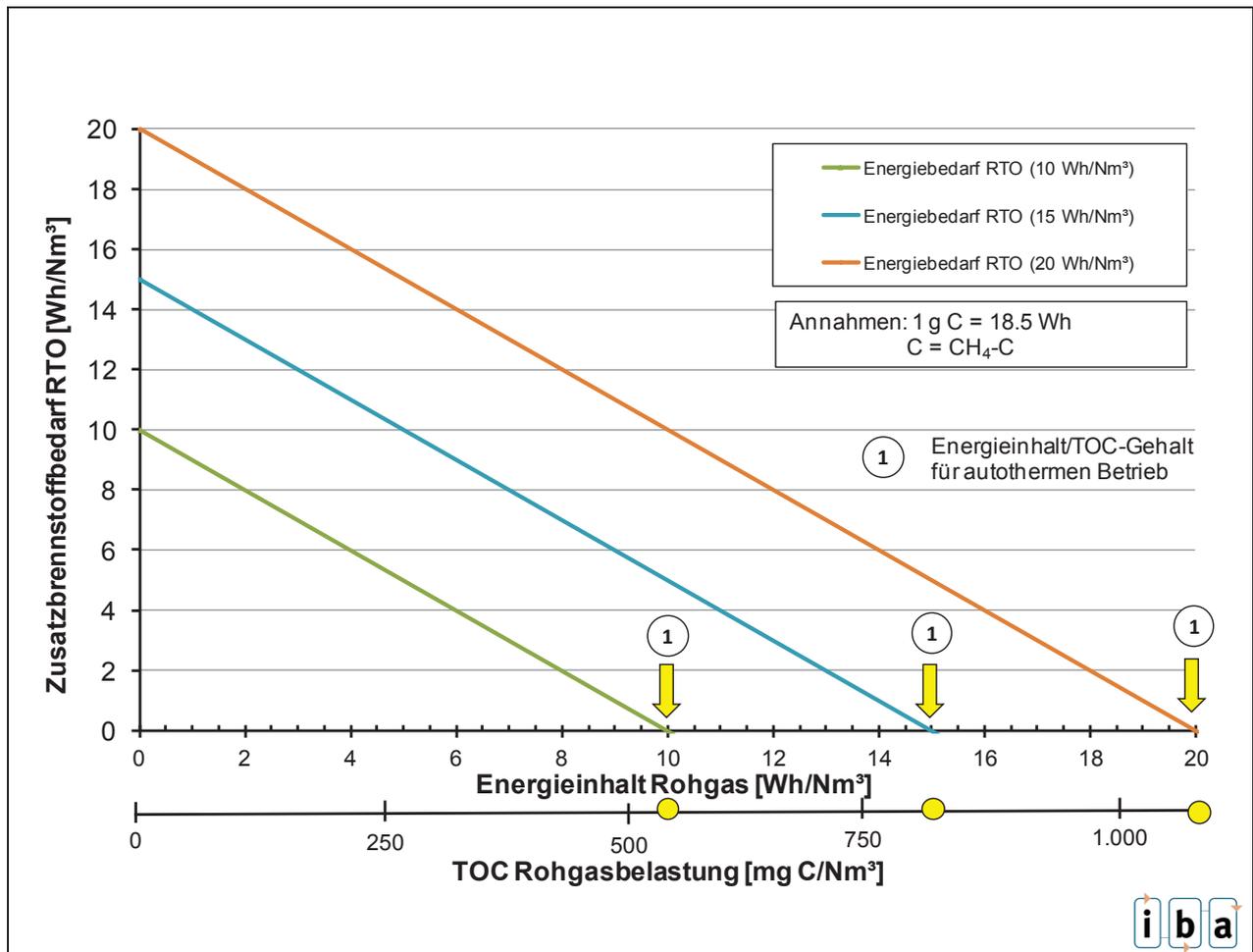


Abb. 4.1-4: Zusatzbrennstoff in Abhängigkeit des TOC-/Energiegehalts im Rohgas und des Energiebedarfs der RTO

Liegt der Energiegehalt in der Abluft höher als der Energiebedarf der RTO, erfolgt i. d. R. eine Drosselung der Prozessluftmenge bei gleichzeitiger Zugabe von Frischluft, um den Energiegehalt der zu behandelnden Abluft auf das zulässige Maß zu senken und eine Überhitzung der RTO zu vermeiden.

Mit der Drosselung der Prozessluftmenge besteht jedoch die Gefahr, dass die Rottemieten noch schlechter belüftet werden. Damit können die TOC-Gehalte in der Abluft weiter steigen mit der Folge, dass die Steuerung der RTO die Abluftabnahme noch weiter zu Gunsten der Frischluft drosselt.

Ziel einer technisch-wirtschaftlichen Optimierung des RTO-Betriebs muss daher sein, die Rotte so zu regeln, dass die Abluft TOC-Werte nahe dem autothermen Betriebspunkt aufweist.

4.1.3 Siloxane

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen vorgestellt, die zur erfolgreichen Bearbeitung der in Kapitel 3.5 genannten Arbeitsziele und somit zur Reduktion der Siliziumbeläge in der RTO erforderlich sind. Hierbei werden zunächst Eigenschaften und Herkunft von Siloxanverbindungen erläutert, bevor auf das Emissionsverhalten von Siloxanen in der Rotte eingegangen wird. Im Anschluss erfolgt eine Darstellung der eingesetzten Technologien zur Abreinigung von Siloxanen aus Gasströmen.

4.1.3.1 Eigenschaften von Siloxanen

Siloxane besitzen aus verfahrenstechnischer Sicht die negative Eigenschaft bei hohen Temperaturen zu Siliziumdioxid (SiO_2) zu oxidieren. Je nach Temperatur kann es sich hierbei um amorphes pulverähnliches SiO_2 oder um kristallines glasähnliches SiO_2 handeln. In der regenerativen thermischen Oxidation (RTO) führt das „Ausfallen“ von SiO_2 regelmäßig zu Betriebsproblemen und einem erhöhten Wartungsaufwand mit negativen Folgen für den gesamten Betrieb einer MBA.

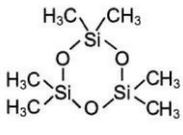
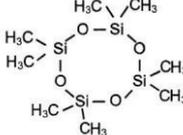
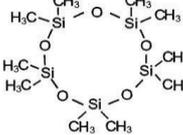
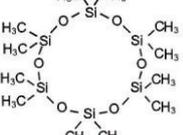
Siloxane sind organische Siliziumverbindungen. Sie bestehen aus den Elementen Silizium (Si), Sauerstoff (O), Kohlenstoff (C) und Wasserstoff (H). Das Gerüst ist abwechselnd aus Si- und O_2 -Atomen aufgebaut, wobei an den Si-Atomen jeweils Kohlenwasserstoffe angehängt sind. Der Aufbau von Siloxanen kann sowohl linear als auch cyclisch, verzweigt oder netzartig sein. Die Bezeichnung Siloxane ist eine Abkürzung und steht im englischsprachigen Ursprung für die Bestandteile Silicon, Oxygen und Methane.² Siloxanverbindungen sind rein synthetische Polymere, es gibt keine natürlichen Vorkommen.

Siloxanverbindungen in der MBA-Abluft sowie im Deponiegas und im Biogas von Klärwerken, lassen sich den flüchtigen Methylsiloxanen (Volatile Methyl Siloxanes - VMS) zuordnen. Diese unterscheiden sich untereinander in ihrer Struktur sowie in der Anzahl ihrer Siloxan-Grundbausteine, an denen jeweils 2 Methyl-Alkane (CH_3) sitzen. Methylsiloxane können eine lineare als auch eine zyklische Struktur aufweisen. Abgekürzt werden die Vollnamen der einzelnen Verbindungen mit einem D (zyklisch) sowie mit einem L oder M (beides steht für linear). Zusätzlich folgt auf den Buchstaben stets eine Ziffer, die für die Anzahl der Siloxangrundbausteine steht. Tab. 4.1-4 stellt einen Überblick der physikalischen und chemischen Eigenschaften relevanter Siloxane, die vorwiegend in der Rotteabluft von MBA-Anlagen nachgewiesen wurden.

² Quelle: <http://www.memidex.com/siloxane#etymology>; abgerufen am 04.02.2013

Nach Untersuchungen von MATTERSTEIG [2011] an mehreren MBA-Anlagen wurde in der Abluft hauptsächlich das Siloxan D5 mit einem Anteil von ca. 80 % nachgewiesen. Die restlichen 20 % machten D6 mit ca. 12 % und D4 mit ca. 8 % aus. Lineare Siloxane und D3 konnten zwar gemessen werden, jedoch hatten diese nur einen sehr geringen Anteil an den Gesamtemissionen.

Tab. 4.1-4: Physikalische und chemische Eigenschaften von Methylsiloxanen [IFA³, AWEL Zürich 2009]

	D3	D4	D5	D6
Bezeichnung:	Hexamethyl-cyclotrisiloxan	Octamethyl-cyclotetrasiloxan	Decamethyl-cyclopentasiloxan	Dodekamethyl-cyclohexasiloxan
Chemische Formel	$C_6H_{18}O_3Si_3$	$C_8H_{24}O_4Si_4$	$C_{10}H_{30}O_5Si_5$	$C_{12}H_{36}O_6Si_6$
Struktur				
Molgewicht [g/mol]	222,5	296,6	370,7	445
Dampfdruck bei 20°C [mbar]	11,4 – 18,3	1,3	0,16	0,03
Siedepunkt [°C]	135	175	210	245
Schmelzpunkt [°C]	60	17,5	-38	-3
Zündtemperatur [°C]	„leichtentzündlich“	400	393	368 - 371
H₂O-Löslichkeit bei 25°C [µg/l]	1560	56 - 74	17	5
log K_{ow}¹	3,9	4,5 – 5,1	5,2 - 7	5,9
1 log K _{ow} = Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient				

Die Bandbreite der Schmelzpunkte zeigt, dass alle hier betrachteten Siloxane mit Ausnahme des Derivates D3 bei den in Rottemieten üblichen Temperaturen in einem flüssigen Aggregatzustand vorliegen. Der Schmelzpunkt des Derivates D3 liegt bei 60 °C und somit unter den üblichen Temperaturen in Rottemieten. Zudem ist davon auszugehen,

³ Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, GESTIS-Stoffdatenbank, <http://gestis.itrust.de>

dass keine der hier gelisteten Derivate während des Rotteprozesses ihren jeweiligen Siedepunkt von mindestens 135 °C übersteigt. Daraus kann gefolgert werden, dass die Siloxane entweder in flüssigem oder festem Aggregatzustand die Rotte über den aufsteigenden Wasserdampf verlassen oder über Verdunstung in die Gasphase übergehen.

Außerdem lässt sich erkennen, dass die betrachteten Siloxane eine sehr geringe Wasserlöslichkeit aufweisen, dafür aber einen relativ hohen log K_{ow} -Wert. Der K_{ow} -Wert (Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient) steht für das Verhältnis zwischen der Lipophilie und der Hydrophilie einer Substanz. Vor diesem Hintergrund ist der log K_{ow} -Wert positiv für Stoffe mit lipophilen Eigenschaften und negativ für Stoffe mit hydrophilen Eigenschaften. Flüchtige Methylsiloxane sind demnach lipophil. Eine Betrachtung der sehr geringen Werte für die Wasserlöslichkeit, bestätigt diese Eigenschaft.

4.1.3.2 Herkunft von Siloxanen

Von großer Bedeutung in der Industrie sind die Polydimethylsiloxane (PDMS). Sie besitzen dieselben Grundbausteine wie die flüchtigen Methylsiloxane, sind jedoch zu langen Ketten zusammengefügt die zwischen 10 und 10.000 Si-Atomen enthalten können. Einem Bericht des AWEL Zürich [2009] zufolge machen die PDMS rund 80 % der weltweiten Silikonproduktion aus. PDMS besitzen eine geringe Flüchtigkeit und gehen daher nicht wie die VMS in die Gasphase über. Außerhalb dieses Kapitels wird der Einfachheit halber der Begriff „Siloxane“ stellvertretend für die flüchtigen Methylsiloxane gewählt.

Siloxane gehören zu der Produktgruppe der Silikone. Silikone sind aufgrund ihrer besonderen und sehr nützlichen Stoffeigenschaften Bestandteil einer Vielzahl von Produkten unterschiedlichster Anwendungsbereiche. Tab. 4.1-5 umfasst einen kurzen Überblick der wichtigsten Stoffeigenschaften und Einsatzgebiete von Silikonen.

Tab. 4.1-5: Eigenschaften und Anwendungsgebiete von Silikonen [www.silicones.eu]⁴

Schlüssel-Eigenschaft	Hauptanwendungsgebiet
Schmierfähig, hautverträglich	Körperpflege, Kosmetik, Waschmittel
Oberflächenaktiv	Entschäumungsmittel, Trennbeschichtungen
Hohe Temperaturbeständigkeit	Dichtungsmittel, Gummis
Biokompatibel	Chirurgie, Medizin
Geringe elektrische und dielektrische Leitfähigkeit	Elektroisolierstoffe
Oxidationsbeständig	Dichtungen, Kabelisolierung, Wärmeübertragung
Dauerhaftigkeit, wasserabweisend	Bauindustrie, Textilien

Im Jahr 2002 wurden weltweit ca. 2.000.000 Mg Silikone produziert, wobei das jährliche Wachstum 2008 auf 6 bis 7 % geschätzt wurde [zit. in MATTERSTEIG, 2011]. Anhand der Tab. 4.1-5 lässt sich erkennen, dass die Anwesenheit von Silikonen im menschlichen Umfeld allgegenwärtig ist. Durch die mikrobiologische, chemische und physikalische Beständigkeit kann zudem davon ausgegangen werden, dass sich Silikonverbindungen in der Umwelt anreichern. Zu der Allgegenwärtigkeit von Silikonverbindungen existiert konsequenterweise ein direkter Zusammenhang zu den flüchtigen Methylsiloxanen. Diese lassen sich nicht nur in der Abluft von MBA-Anlagen wiederfinden sondern sind ebenfalls in der Atmosphäre und sogar in der ausgeatmeten Luft von Personen nachweisbar. REDDY et al. [zit. in AWEL, 2009] konnten z. B. bei Untersuchungen zur Adsorption von Siloxanen über die menschliche Haut eine direkte Belastung mit den Verbindungen D4 und D5 in der Atemluft nachweisen.

KAJ et al. [2005] untersuchten hingegen die Umweltbelastung durch Siloxane in den nordeuropäischen Ländern und konnten mitunter eine durchschnittliche D5-Belastung von 9,7 µg/m³ in 250 von 400 schwedischen Haushalten feststellen. MATTERSTEIG [2011] konnte zudem in einem Friseurgeschäft eine Gesamtkonzentration an Siloxanen von 1,2 mg/m³ messen.

Um die Herkunft der Siloxane in der MBA-Abluft einschätzen zu können, zeigt Tab. 4.1-6 eine Übersicht der hauptsächlichlichen Anwendungsgebiete der Siloxane D3 bis D6 in den nordeuropäischen Ländern. Hiermit lässt sich nur abschätzen, welche Abfallbestandteile hauptsächlich für die hohen Siloxanemissionen im Abfall verantwortlich sind. Biogas-

⁴ <http://www.silicones.eu/the-industry/facts-figures>; abgerufen am 04.02.2013

anlagen, in denen hauptsächlich nachwachsende Rohstoffe oder Gülle vergoren werden, sind weniger von der Siloxanproblematik betroffen MATTERSTEIG [2011]. Hingegen können BHKW-Module auf Kläranlagen kaum auf eine vorgeschaltete Gasreinigung infolge der Siloxanbelastung verzichten.

Nach HOHMANN [2011] tragen insbesondere die vielfach eingesetzten Silikonöle und Silikonemulsionen zum Eintrag von flüchtigen Siloxanen in die Gasströme der Deponien, Kläranlagen und MBA-Anlagen bei.

Tab. 4.1-6: Anwendungsgebiete der Siloxane D3 bis D6 in den nordeuropäischen Ländern [KAJ et al., 2005]

Siloxan	Anwendungsgebiet
D3	Parfümindustrie, Kosmetik, Herstellung von Chemikalien und chemischen Produkten, Wartung und Pflege von KFZ und Motorrädern, Einzelverkauf von KFZ-Treibstoff
D4	Treibstoffadditive, Reinigungs- und Waschmittel, Imprägnierungsmittel, Klebstoffe, Bindemittel, Oberflächenbehandlung, Baumaterialien, Farben, Lacke, Füllmaterial, Farbstoffe, Prozessregulatoren, Antihaftungsmittel, Kosmetik
D5	Treibstoffadditive, Oberflächenbehandlung, Reinigungs- und Waschmittel, Füllmaterial, Imprägnierungsmittel, Bindemittel, Farben, Lacke, Farbstoffe, Weichmacher, oberflächenaktive Mittel, Prozessregulatoren
D6	Oberflächenbehandlung, Farben, Lacke

4.1.3.3 Emissionsverhalten von Siloxanen in der Intensivrotte

Das Emissionsverhalten von Siloxanen in MBA-Anlagen ist ein relativ junges Forschungsfeld. Erst mit Einführung der 30. BImSchV im Jahr 2001 und mit Ablauf der Übergangsfrist für ältere Anlagen im Jahr 2005, kam in Deutschland die Notwendigkeit einer thermischen Abgasreinigung für MBA-Anlagen und damit auch die Problematik der Siloxanablagerungen in der RTO auf. Zwar ist die Siliziumproblematik schon seit Jahrzehnten aus dem Bereich der thermischen Deponie- und Klärgasnutzung bekannt, doch der Handlungs- und Forschungsschwerpunkt lag aufgrund der geringen Gasvolumina mehr auf der Gasreinigung und nicht auf dem Emissionsverhalten von Siloxanen.

Erste ausführliche Untersuchungen zum Emissionsverhalten von Siloxanen wurden von MATTERSTEIG [2011] vorweisen. Hierbei wurden umfangreiche Messungen in der Abluft der Intensivrotte einer MBA als auch in der Stabilisierungsstufe einer MBS sowie im Trommel-trockner einer MPS durchgeführt und ausgewertet. In der MBA Cröbern wurden in zwei Messkampagnen die Emissionen der Intensivrotte über 5 Wochen analysiert. Die Probenahmestellen waren dabei direkt an den Abluffleitungen der jeweiligen Tunnel installiert. In einer MBS-Anlage (BMA Dresden) wurden ebenfalls zwei Messkampagnen an

jeweils einer Rottebox über die Stabilisierungszeit von 7 Tagen durchgeführt. Die Untersuchungen an den MPS-Anlagen beinhalteten lediglich orientierende Messungen an drei Tagen.

Nach MATTERSTEIG fand in der Intensivrotte der MBA-Anlage während der ersten 3 bis 4 Tage der Hauptaustag von Siloxanen statt. Die Konzentrationen betragen in beiden Messkampagnen während dieser Zeit zwischen 5 und 17 mg/m³, wobei während der restlichen Rottezeit nur kurzzeitig nach den Umsetzungsvorgängen noch Konzentrationen in vergleichbaren Größenordnungen messbar waren. In der Abluft der Anlieferungs- und Aufbereitungshalle fanden sich hingegen nur sehr geringe Siloxankonzentrationen und Frachten wieder.

In der Intensivrotte korrelierten hohe Siloxankonzentrationen stets mit niedrigen Sauerstoffkonzentrationen. Daraus schließt MATTERSTEIG, dass anaerobe und somit reduzierende Bedingungen die Freisetzung von VMS aus PDMS bewirken. Daraus folgert er, dass durch die Einstellung optimaler aerober Milieubedingungen eine verstärkte Siloxanfreisetzung verhindert werden kann.

Die Temperatur in der Intensivrotte besitzt nach MATTERSTEIG nur bedingte Auswirkungen auf die Freisetzung der Siloxane. Dieses begründet MATTERSTEIG mit der Beobachtung, dass der gemessene Hauptaustag der Siloxane zwar zu Beginn der Rotte stattfindet, die Temperatur zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht ihr Maximum erreicht hat. MATTERSTEIG leitet seine Interpretationen und Schlussfolgerungen aus den gemessenen **Konzentrations**werten ab. Einen Zusammenhang mit der zum Zeitpunkt der Messung vom Tunnel abgegebenen Abluftmenge, die allein einen Rückschluss auf die freigesetzten Emmissions**frachten** zulässt, findet sich in der Arbeit von MATTERSTEIG nicht.

Bei der untersuchten MBS-Anlage (BMA Dresden) wurde der größte Anteil an Siloxanen innerhalb der ersten 24 Stunden der Stabilisierungsstufe freigesetzt. Innerhalb dieses Zeitraums wurden Konzentrationen im Bereich von 5 bis 30 mg/m³ gemessen. Die orientierenden Abluftmessungen an den Trommeltrocknern einer MPS-Anlage wiesen hingegen ausschließlich Konzentrationen >10 mg/m³ auf. MATTERSTEIG vermutet die Ursache hierbei in den hohen Temperaturen (> 300 °C) der mechanisch-physikalischen Stabilisierung. Die von MATTERSTEIG berechneten spezifischen Siloxanfrachten der untersuchten Anlagen sind in Tab. 4.1-7 dargestellt.

Es lässt sich erkennen, dass die spezifischen Siloxanfrachten aller Anlagentypen in einer ähnlichen Größenordnung liegen. Die hohe Differenz der beiden Siloxanfrachten für die

MBA Cröbern lassen sich mit unterschiedlichem Inputmaterial erklären. In Messkampagne 2 wurde üblicher Restabfall durch die Rotte gefahren.

Tab. 4.1-7: Zusammenstellung spezifischer Siloxanfrachten [MATTERSTEIG, 2011]

Anlage		Spezifische Siloxanfracht [g/Mg Prozessinput]	Bezug
MBA Cröbern	Messkampagne 1	(11) ¹	Feinfraktion zur BA
	Messkampagne 2	21	Feinfraktion zur BA
BMA Dresden	Messkampagne 1	19	Gesamtabfall
	Messkampagne 2	10	Gesamtabfall
MPS-Anlage		ca. 12	Gesamtabfall
1 bedingt übertragbar, da kein repräsentativer Abfallinput im Messzeitraum			

Bei der BMA Dresden lässt sich die Differenz aufgrund unterschiedlicher Betriebszustände erklären. Während der Messkampagne 1 befand sich die gesamte Anlage in einem Sonderbetriebszustand. Zum einen war auf Grund von Reinigungsarbeiten nur eine von zwei RTO in Betrieb und somit konnte nur die Hälfte des Abluftvolumens aus dem Umluftkreislauf thermisch behandelt werden. Zum anderen war die Kühlung des großen Umluftkreislaufs nur bedingt funktionsfähig.

Homogenisieren und Belüften

Bei den dargestellten Ergebnissen von MATTERSTEIG fallen in erster Linie die hohen Konzentrationen der Siloxane zu Rotte- bzw. Stabilisierungsbeginn und nach den Umsetzungsvorgängen auf. Die auffällig hohen Siloxankonzentrationen jeweils zum Belüftungsstart und nach dem Homogenisieren des Rottmaterials können zum einen durch einen starken Ausstrippungseffekt erklärt werden, jedoch zum anderen auch durch eine Aufkonzentration infolge eines hohen Umluftanteils. Für die Messkampagne 2 lassen sich der Arbeit von MATTERSTEIG Volumenstromberechnungen für den Abluftkanal der jeweiligen Rottetunnel entnehmen. [MATTERSTEIG, 2011] Eine Korrelation zwischen niedrigen Volumenströmen im Abluftkanal und hohen Siloxankonzentration lässt sich anhand der Angaben zwar nur bedingt feststellen, jedoch sollte dieser Effekt bei einer weitergehenden Untersuchung des Emissionsverhaltens von Siloxanen in jedem Fall mit berücksichtigt werden.

Sauerstoff

Aufgrund der Beobachtungen, dass niedrige Sauerstoffkonzentrationen stets mit erhöhten Siloxankonzentrationen korrelieren, vermutet MATTERSTEIG, dass durch reduzierende

Bedingungen in den Porenräumen des Abfalls die Freisetzung von flüchtigen Methylsiloxanen aus PDMS begünstigt wird. Diese Schlussfolgerung liegt auf den ersten Blick nahe, jedoch sollte hierbei der Effekt eines hohen Umluftanteils berücksichtigt werden. Bei einem hohen Umluftanteil in der Intensivrotte werden die Siloxane innerhalb des Umluftkreislaufs zwangsläufig aufkonzentriert, wobei gleichzeitig der vorhandene Sauerstoff durch den aeroben Abbau verbraucht wird.

Eine eindeutige Aussage ob nun eventuelle anaerobe bzw. reduzierende Verhältnisse einen verstärkten Effekt auf die Freisetzung von Siloxanen haben, ist aufgrund des o.g. Zusammenhangs nicht möglich. Hinweise hierüber würden gemessene Abluftvolumina der Teilströme und Klappeneinstellungen des Luftregimes geben. Zusätzlich ließen sich mit Hilfe einer CH_4 -Messung anaerobe Milieubedingungen in der Rotte erkennen.

Für die Messkampagne 1 der BMA Dresden hat MATTERSTEIG eine spezifische Siloxanfracht von 19 g/Mg Prozessinput ermittelt und für die Messkampagne 2 eine Fracht von 10 g/Mg Prozessinput. Unter der Annahme ähnlicher Inputmaterialien lässt sich demnach feststellen, dass der Sonderbetriebszustand der Messkampagne 1 eine um den Faktor 2 erhöhte Freisetzung von Siloxanen gegenüber dem Normalbetriebszustand zur Folge hatte. Der Arbeit von Mattersteig lassen sich zwar erhöhte CH_4 -Konzentrationen während der MK 1 entnehmen, jedoch auch deutlich höhere Temperaturen (bis zu 20 °C höher). Reduzierende Milieubedingungen, infolge einer verminderten Sauerstoffkonzentration, als Ursache erhöhter Siloxanfreisetzungen können auch hier nicht eindeutig nachgewiesen werden. Wahrscheinlicher ist hingegen ein Einfluss der Temperatur.

Temperatur

MATTERSTEIG sieht keine Abhängigkeit zwischen Siloxanfreisetzung und Temperatur. Erhöhte Siloxankonzentrationen korrelieren zwar mit ansteigenden Temperaturen, jedoch treten die maximalen Siloxankonzentrationen vor den gemessenen Temperaturmaxima auf. Die Untersuchungen an der BMA Dresden hingegen zeigen wie oben bereits erläutert eine um den Faktor 2 erhöhte Siloxanfreisetzung bei gleichzeitig deutlich höheren Temperaturen während der gesamten Stabilisierungsdauer.

Fazit

Bei einer näheren Betrachtung der Untersuchungen von Mattersteig lassen sich die wesentlichen Einflüsse, die das Freisetzen von Siloxanen aus dem Abfall begünstigen, auf 3 mögliche Faktoren einschränken.

Der wohl wesentliche Einflussfaktor ist der **Ausstrippungseffekt** bei der Belüftung des Rottematerials. Mit dem Start der Belüftung entwickeln sich stets hohe Siloxankonzentrationen. Die Höhe und Dauer der hohen Siloxankonzentrationen nach dem Belüftungsstart sind abhängig vom Rottealter. So lassen sich bei Rottebeginn die höchsten und am längsten andauernden Siloxankonzentrationen feststellen. Nach den Umsetzungsvorgängen treten nur noch kurzzeitige aber dennoch erhöhte Siloxankonzentrationen auf. Bei dem dargestellten Verhalten kann jedoch der Effekt einer Aufkonzentration infolge eines hohen Umluftanteils nicht ausgeschlossen werden. Zur Aufklärung des Emissionsverhaltens von Siloxanen sollten aus den Siloxankonzentrationen und den zum Messzeitpunkt vorliegenden Abluftmengen die zugehörigen Siloxanfrachten betrachtet werden.

Die zwei weiteren Einflussfaktoren **Temperatur** und **anaerobe Milieubedingungen** lassen sich bezüglich ihrer Wirkung zwar nicht quantifizieren, jedoch besteht aufgrund der festgestellten Korrelationen eine begründete Annahme, dass zumindest einer der beiden die Freisetzung von Siloxanen beeinflusst. Zum einen weisen erhöhte Temperaturen auf eine Begünstigung der Siloxanfreisetzung hin und zum anderen kann ein gleichzeitiger Effekt von anaeroben Milieubedingungen infolge einer verminderten Sauerstoffzufuhr nicht ausgeschlossen werden. Auch eine Überlagerung beider Effekte ist möglich.

4.1.3.4 Abscheidung von Siloxanen aus gasförmigen Medien

Zur Erhöhung der Standzeit von RTO-Anlagen werden Verfahren zur Vorreinigung der Abluftströme zur RTO untersucht. Durch eine Abscheidung wird die Belastung der Abluft mit Siloxanen verringert und somit die Verblockung der RTO minimiert. Neben der Belagsbildung in RTO-Anlagen ist die Siloxanproblematik vor allem aus der Klärgas- und Deponiegasverwertung in BHKWs bekannt. Hier werden in der Praxis bereits verschiedene Verfahren zur Siloxanabscheidung verwendet aus denen sich eventuell Verfahren zur Siloxanabscheidung aus der Rotteabluft ableiten lassen. Im Folgenden werden daher Reinigungsverfahren für Siloxane erläutert.

Aktivkohlefilter

Siloxane können gemeinsam mit anderen flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aus der Abluft mittels Aktivkohle adsorbiert werden. Diese Technik wird insbesondere im Bereich der Reinigung von Klär- und Deponiegas sowie Biogas aus der Restabfallvergärung erfolgreich eingesetzt, wobei hier nur ein Bruchteil des Volumens gereinigt wird, welches auf MBA-Anlagen erforderlich wäre. Die Gasreinigung über Aktivkohle ist sehr kostenintensiv und deshalb nur bei kleinen Abgasmengen sinnvoll. Neben den hohen Investitionskosten ist die geringe Regenerierbarkeit der beladenen Aktivkohle ein weiterer Nachteil. An Aktivkohle adsorbierte Siloxane lassen sich kaum wieder entfernen, weshalb regelmäßig die beladene Aktivkohle thermisch entsorgt und gegen neue Aktivkohle ausgetauscht werden muss. Die hohen VOC-Konzentrationen in der Rotteabluft würden ein regelmäßiges Austauschen der Aktivkohle zudem nur noch beschleunigen.

Gaskühlung

Neben der Abgasreinigung über Aktivkohlefilter kommt im Bereich der Klär- und Deponiegasreinigung auch die Abscheidung mittels einer Gaskühlung vor. Der Reinigungseffekt beruht darauf, dass ein Teil der Siloxane sich im entstehenden Kondensat wiederfinden lassen. Untersuchungen haben ergeben, dass eine Gasabkühlung auf 5 °C die Siloxankonzentration um knapp 10 % vermindert. [SCHWEIGKOFER/NESSNER, 2001 zit. in AWEL, 2009] Um eine weitgehende Abscheidung der Siloxane zu erreichen müssen hingegen Temperaturen von bis zu -30 °C erreicht werden. Die Tiefkühlanlage der Emschergenossenschaft in Bottrop erreicht nach diesem Prinzip eine Siloxan-Elimination im Klärgas von 70 bis 90 %. [SCHMELZ, 2001 zit. in AWEL, 2009]

Aufgrund des hohen Energieaufwands ist dieses Verfahren für die Reinigung großer Abluftströme aus der Intensivrotte nicht geeignet.

Absorption von Siloxanen in Wäschern

Nach BREEGER [2008] haben Versuche im Labormaßstab, mit speziellen Absorbentien in Wäschern Abreinigungsraten von bis zu 80 % für das Siloxan D5 gezeigt. Zudem sollen die Absorbentien bezüglich ihrer Eigenschaften für eine mögliche Wiederverwendung ausgewählt worden sein. Untersuchungen auf MBA-Anlagen wurden von BREEGER nicht durchgeführt.

Da die hier betrachteten Siloxane lipophile Eigenschaften aufweisen, besteht grundsätzlich die Möglichkeit Siloxane in Füllkörperkolonnen mit Heizöl oder anderen hochsied-

denden, organischen Lösungsmitteln zu absorbieren. Die Waschflüssigkeit lässt sich nach ROSSOL et al. [2005, zit. in AWEL, 2009] nach einem Aufheizen und Desorption der absorbierten Komponenten sogar wiederbenutzen. Ein erhebliches Problem bei diesem Reinigungsverfahren ist hingegen die Verschleppung von Heizöl oder anderen organischen Lösungsmitteln in die nachgeschalteten Anlagenteile. Im Fall einer MBA könnte es hierdurch zu unzulässig hohen Temperaturerhöhungen in der RTO kommen.

WALLMANN et al. [2007] haben Untersuchungen zur Siloxanabscheidung im Sauren Wäscher durchgeführt. Bei pH-Werten kleiner 3,5 wurden hierbei Abreinigungsraten von 20 % bis 50 % festgestellt. Es konnte hingegen keine Verminderung der Siloxane bei pH-Werten oberhalb von 3,5 beobachtet werden. Informationen über den Wäschertyp, Umfang der Messungen und sonstigen Randbedingungen liegen nicht vor.

Abbau mittels Aluminiumoxid-Katalysatoren

Ein gefördertes Forschungsprojekt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt befasst sich zurzeit an der Ruhr-Universität Bochum mit der „Ermittlung von verfahrens- u. reaktionstechnischen Daten für ein innovatives Deponiegasreinigungsverfahren“⁵. Hintergrund dieses Projektes ist die konkurrierende Adsorption zwischen Siloxanen und anderen Spurenbestandteilen im Deponiegas, wodurch eine deutliche Reduzierung der Beladungskapazität von Aktivkohle für Siloxane eintritt.

Bei dem neuen Verfahren werden die flüchtigen Siloxane bei Temperaturen von 150-400 °C in einem Reaktor unter Aluminiumoxid-Kontakt zu Siliziumdioxid abgebaut. Das Siliziumdioxid lagert sich auf dem Aluminiumoxid ab und wird so aus der Gasphase abgetrennt. Der neue Verfahrensansatz hat zum Ziel, die Deponiegasreinigung effizienter und wirtschaftlicher zu gestalten. Es sollen die Reaktionsbedingungen identifiziert und optimiert werden, die zu einer hohen Aktivität und Selektivität für den Siloxan-Abbau an Aluminiumoxid führen.

Aktuell liegen noch keine veröffentlichten Ergebnisse vor.

Mikrobiologischer Abbau von Siloxanen

Inwiefern Siloxane biologisch abbaubar sind, ist noch weitgehend ungeklärt. Zwar sind inzwischen vereinzelte Untersuchungen bekannt, die eine biologische Abbaubarkeit

⁵ Quelle: http://www.dbu.de/stipendien_20010/098_db.html abgerufen am 05.12.2013

von Siloxanen nachweisen, , jedoch ist das Wissen über die genauen Zusammenhänge und Einflussfaktoren bis heute sehr begrenzt.

GRÜMPING [1999, zit. in AWEL, 2009] konnte zeigen, dass adsorbiertes D4 im Klärschlamm unter anaeroben Bedingungen biologisch abgebaut wird. Der Abbau innerhalb von 100 Tagen entsprach jedoch nur einem Wirkungsgrad von 3 %, wobei das D4 zu Dimethylsilandiol (DMSD) umgesetzt wurde. ACCETOLA et al. [2008] hingegen konnten an einem biologischen Tropfkörperfilter eine Reinigungsleistung für das Siloxan D3 von bis zu 20 % nachweisen. In dem gleichen Apparat ohne Biomasse wurde keine Verminderung festgestellt. Zusätzlich ist es ihnen gelungen D4-abbauende Bakterien aus Klärschlamm zu isolieren. Auch hier wurde das Abbauprodukt DMSD nachgewiesen. DMSD ist demnach ein Produkt der Hydrolyse von D4.

Mögliche Abbaupfade von Siliconölen, Siloxanen und Silanolen stellt FISCHER-REINHARD [2007] ausführlich dar. Zudem wurde sich in derselben Arbeit intensiv mit dem weitergehenden Abbau von DMSD auseinandergesetzt. Hierbei wurde radioaktiv markiertes DMSD (C-DMSD) als Substrat für isolierte Bakterienkulturen eingesetzt. Es konnte jedoch innerhalb von 196 Tagen kein Abbau nachgewiesen werden.

Siloxanrückhalt im Biofilter

MATTERSTEIG [2011] untersuchte das Verhalten von Siloxanen im Biofilter von MBA-Anlagen.

Im Mai 2009 wurden Siloxankonzentrationen vor und nach dem Biofilter der MBA Cröbern gemessen. Es handelte sich hierbei ausschließlich um Abluft aus der Anlieferungshalle. Messbare Konzentration konnten nur für D5 mit 0,13 bis 0,14 mg/m³ im Rohgas nachgewiesen werden. Nach dem Biofilter wies das Reingas um 15 % reduzierte Konzentrationen auf.

Weitere und wesentlich umfangreichere Untersuchungen fanden hingegen auf der BA Frohnleiten im Juli und im November 2009 statt. Im Juli wurden 6 Parallelmessungen (zeitgleich im Roh- und Reingas) innerhalb von 5 Stunden durchgeführt. Hierbei wurde das Luftmanagement so angepasst, dass ausschließlich die Abluft aus den Intensivrotte-tunneln mit ca. 55.000 Nm³/h den Biofilter durchströmte. Die Konzentrationen im Rohgas betragen zwischen 2,3 und 5,7 mg/m³. Im Reingas konnte eine Minderung der Siloxane von bis zu 80 % nachgewiesen werden. Im Durchschnitt konnten die Konzentrationen um 73 % reduziert werden.

Im November 2009 konnten die Ergebnisse aus dem Juli hingegen nicht bestätigt werden. Dieses Mal wurden 15 Parallelmessungen an 2 aufeinanderfolgenden Tagen durchgeführt. Als Gesamtergebnis dieser Messungen wurde eine Minderung von bis zu 23 % festgestellt (6 von 15 Messungen) und eine Anreicherung von bis zu 26 % (7 von 15 Messungen). 2 Messungen wiesen im Roh- und Reingas die gleiche Konzentration auf. An beiden Messtagen lagen die TOC-Konzentrationen unter 100 mg/m³. Die Messdauer betrug jeweils 45 Minuten.

BRUNN [2011] untersuchte das Verhalten von Siloxanen an einer Biofilterversuchsanlage. Hierfür wurde ein Teilstrom der Intensivrotteabluft der MBA Cröbern über einen Zeitraum von 7 Monaten genutzt und regelmäßig Parallelmessungen durchgeführt. Um möglichst hohe Siloxanfrachten vorzuweisen, kam die Abluft stets aus Tunneln mit frisch eingetragem Material. Die Technikumsanlage bestand aus 5 wärmeisolierten Filterkammern mit einem Volumen von jeweils 28 Litern. Die Kammern waren mit Wurzelholz und Rindenmulch gefüllt, wobei 3 der Kammern parallel betrieben wurden. Die Abluft wurde vor Eintritt in die Versuchsanlage auf 30 °C abgekühlt.

In den ersten 3 Monaten (Mitte November bis Mitte Dezember) konnten Abreinigungsraten zwischen 16 % und 59 % beobachtet werden. In der zweiten Phase (ab Mitte Dezember) zeigte sich ein Absinken der Reinigungsraten auf maximal 38 %. Vereinzelt wurde, wie bei MATTERSTEIG [2011], eine Aufkonzentration von Siloxanen im Reingas von bis zu 50 % beobachtet. BRUNN weist dabei auf das signifikante Absinken der Außentemperaturen im Winter 2009/10 hin. Die Temperaturen in den Filterkammern betrugen zum Teil unter 10 °C, da die installierten Wärmetauscher nur an den Messtagen manuell ein- oder ausgeschaltet wurden. Die Biofilter haben demnach deutliche Temperaturschwankungen erlitten und somit kann eine Hemmung der Mikroorganismen vermutet werden.

Eine eindeutige Antwort auf die Frage inwiefern die Siloxane im Biofilter abgebaut oder adsorbiert werden ist aus den Veröffentlichungen von MATTERSTEIG und BRUNN nicht zu entnehmen. Einerseits deuten bei beiden Arbeiten kältere Temperaturen auf eine Hemmung der Mikrobiologie hin. Andererseits lässt die beobachtete Aufkonzentration von Siloxanen im Reingas auch vermuten, dass in den untersuchten Biofiltern kein biologischer Abbau stattgefunden hat, sondern lediglich eine Adsorption bis zu einem bestimmten Beladungsgrad. Würden sich die Einflussfaktoren und optimalen Randbedingungen einer Adsorption von Siloxanen im Biofilter identifizieren lassen, wäre dieses vermutlich eine realistische und kostengünstige Alternative der Siloxanabscheidung.

Insbesondere in Einsatzbereichen großer Abluftströme mit geringen Siloxan- und hohen VOC-Konzentrationen.

Im Rahmen des Forschungsprojekts „Siloxane II“⁶ der TU Dresden wurde von 2010 bis Ende 2013 eine weitergehende Untersuchung des Rückhalts von Siloxanen im Biofilter durchgeführt. Hierbei wurde eine Versuchsanlage mit 3 Biofilterkammern zu je 500 Litern Füllvolumen plus vorgeschalteten Wärmetauscher/Kühlaggregat konzipiert und auf der MBA Cröbern kontinuierlich mit der Intensivrotteabluft durchströmt. Wöchentliche Siloxanprobenahmen und weitere prozessbeschreibende Parameter sollten aufgenommen werden. Zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieses F+E-Vorhabens lagen noch keine Veröffentlichungen zu diesem Projekt vor.

4.1.3.5 Resultierender Handlungs- und Forschungsbedarf

Aus dem hier aufgezeigten Stand des Wissens lässt sich grundsätzlich der folgende Handlungs- und Forschungsbedarf hinsichtlich der Siloxanproblematik in MBA-Anlagen ableiten:

Im Hinblick auf die Vorreinigung von Abluftströmen sollte in erster Linie die Möglichkeit der Absorption in Gaswäschern weiter untersucht werden. Aufgrund der Eigenschaft, dass die in der Rotte-Abluft vorkommenden Siloxane lipophil sind, besteht vor allem beim Einsatz von organischen Lösungsmitteln das Potential relativ hohe Abscheidungs-raten für Siloxane zu erzielen. Weiterhin sollten zusätzliche Untersuchungen zur Abreinigung der Siloxane in Sauren Wäschern stattfinden. Hiermit können die o.g. Abscheidegrade von 20 bis 50 % bei pH-Werten unter 3,5 überprüft werden. Sämtliche Reinigungsverfahren, die bei der thermischen Verwertung von Biogas angewendet werden, sind für eine Anwendung mit Rotteabluft nicht geeignet.

Hinsichtlich des Emissionsverhaltens von Siloxanen in der Intensivrotte besteht weiterer Forschungsbedarf. Durch die Untersuchungen von MATTERSTEIG [2011] liegen bereits konkrete Größenordnungen von Siloxankonzentrationen und spezifischen Frachten vor und potentielle Einflussfaktoren lassen sich benennen. Diese Ergebnisse gilt es in weiteren Forschungsvorhaben zu konkretisieren und ggf. zu bestätigen. Im Hinblick auf ein konzentriertes Austreiben von Siloxanen während einer bestimmten Rottephase ist vor allem

⁶ Quelle: http://tu-dresden.de/die_tu_dresden/fakultaeten/fakultaet_forst_geo_und_hydrowissenschaften/fachrichtung_wasserwesen/iaa/forschung/aktuelle_projekte_abfall_ezs/siloxane_2; abgerufen am 06.02.2013

der Einfluss der Temperatur und die Freisetzung der Siloxane über den gesamten Rotteverlauf tiefergehend zu betrachten.

4.2 RTO

Auslöser für die Implementation von Abgasreinigungseinrichtungen in MBA-Anlagen ist die 30. BImSchV [2009]. Der Grundgedanke bei der Gestaltung der Verordnung bestand darin, u. a. die organischen Emissionen im Vergleich zu Müllverbrennungsanlagen auf ein ähnliches Maß zu begrenzen. Hierzu wurden gemäß Tabelle 1 sowohl ein Emissionsgrenzwert für Gesamtkohlenstoff (10 mg/m³_N Tagesmittelwert, 20 mg/m³_N Halbstundenmittelwert) als auch ein Frachtengrenzwert (55 g/Mg_{Abfall}, siehe Tabelle 1) festgesetzt.

Tab. 4.2-1: Emissionsgrenzwerte aus der 30. BImSchV [BImSchV 2009] (auszugsweise)

Komponente	Einheit	Tagesmittelwert	Halbstundenmittelwert
Emissionskonzentrationen			
Gesamtstaub	mg/m ³ _N	10	30
Gesamtkohlenstoff	mg/m ³ _N	20	40
Geruch	GE/m ³	500	
Dioxine / Furane	ng/m ³ _N (I-TEQ)	0,1	
Emissionsfrachten			
Distickstoffoxid (N ₂ O)	g/Mg _{Abfall}	100	
Gesamtkohlenstoff	g _C /Mg _{Abfall}	55	

Diese Emissionsbegrenzungen waren aber nur durch zusätzliche Abgasreinigungseinrichtungen einhaltbar. Zur Behandlung von Abgasen mit organischen Inhaltsstoffen stehen die Gruppen

- Verfahren zur Stoffrückgewinnung
- Verfahren der Vernichtung

zur Verfügung. Verfahren der Stoffrückgewinnung kommen aufgrund des anfallenden Vielstoffgemisches nicht infrage, so dass auf Verfahren der Vernichtung zurückgegriffen werden muss.

Da die Abgasbeladungen aus MBA-Prozessen vielfach im niedrigen bis mittleren Bereich liegen, kann die Möglichkeit der Aufkonzentration geprüft werden. Hierzu stehen gemäß Abb. 4.2-1 Membranen, Absorptions- oder Adsorptionsstufen zur Verfügung. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die zu behandelnden Abgase auch Bestandteile (Kondensate, klebrige Substanzen etc.) beinhalten, die Membranen verschmutzen oder

die Desorption eines Aufkonzentrationsprozesses behindern können. Insofern ist es nicht zielführend, eine Aufkonzentration bei MBA-Prozessen vorzusehen. Weiter ist der Pfad „interne/externe Entsorgung“ über ein Einweg-Ad- bzw. -Absorbat aufgrund des zusätzlichen Entsorgungsbedarfs anfallender Stoffe nicht sinnvoll.

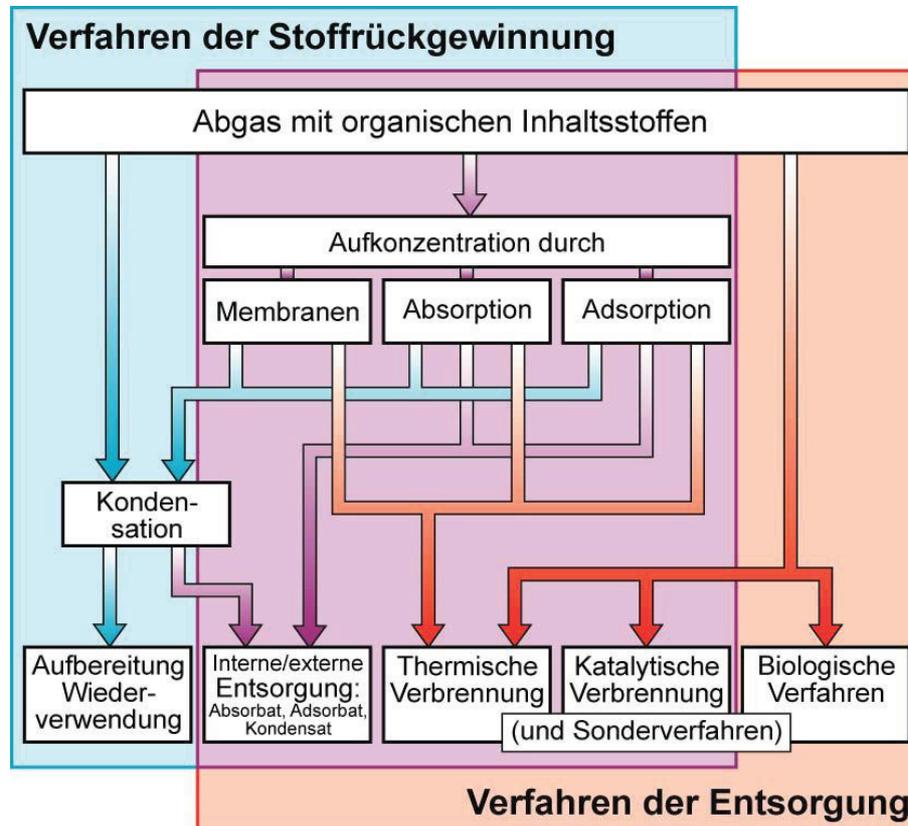


Abb. 4.2-1: Verfahren zur Behandlung von Abgasen mit organischen Inhaltsstoffen [VDI 2006]

Es verbleiben biologische Verfahren sowie Verfahren der katalytischen und thermischen Verbrennung. Biologische Verfahren (Biofilter) werden in MBA-Prozessen vielfach entsprechend ihrer Leistungsfähigkeit (insbesondere Beseitigung von Gerüchen) bereits eingesetzt [Schulte 2008], jedoch halten Biofilter Methanemissionen nicht zurück. Die katalytische Nachverbrennung ist weniger geeignet, weil sich deaktivierende Bestandteile (z. B. siliziumorganische Verbindungen) im Abgas befinden und einen Oxidationskatalysator schon nach relativ kurzer Betriebszeit unbrauchbar machen können [CARLOWITZ 2001]. Es verbleibt die thermische Nachverbrennung, wobei aufgrund des niedrigen Wärmebedarfes in MBA-Prozessen lediglich die RTO-Technologie infrage kommt, weil sie keine Abgabe von Prozesswärme – wie z. B. die rekuperative thermische Nachverbrennung – zum wirtschaftlich vertretbaren Betrieb erzwingt [CARLOWITZ 1996]. In Abb. 4.2-1 sind noch Sonderverfahren vermerkt. Ein vielfach diskutiertes stellt das Ver-

fahren des kalten Plasmas dar [Rückauf 2002]. Es gilt jedoch für den hier beschriebenen Einsatzfall nicht als zielführend erprobt und enthält vielfach einen nachgeschalteten Katalysator, der ebenfalls aufgrund der Inhaltsstoffe deaktivieren könnte.

Insofern verbleibt die RTO-Technologie, so dass sie derart weiterentwickelt werden muss, damit ein störungsfreier Betrieb, der gezielte Wartungszyklen durchaus enthalten kann, über einen langen Zeitraum möglich wird. Dass der Einsatz der RTO-Technologie sich nicht von Beginn an in MBA-Anlagen so problemlos und damit so erfolgreich wie gewünscht gestaltete, ist auf eine relativ enge Zeitfolge zurückzuführen. Zwar konnte in einem Forschungsvorhaben [DOEDENS et al. 2002] im Vorfeld der 30. BImSchV die Einhaltung der zur Verfügung beabsichtigten Emissionsgrenzwerte nachgewiesen werden, es lagen jedoch keine Betriebserfahrungen über einen längeren Zeitraum vor. Nach Inkrafttreten der 30. BImSchV im Jahre 2001 wurden im anlagenbaulichen Sinne praktisch zeitgleich ab etwa 2003/2004 RTO-Anlagen eingebaut – ohne relevante längere vorherige Betriebserfahrungen. Zwar wurde von den involvierten Fachplanern auf mögliche bevorstehende Betriebsprobleme bzw. zugehörige Anforderungen in Ausschreibungen hingewiesen, jedoch standen bei den überwiegend mittelständischen RTO-Anlagenbauern hierzu wenig prozessspezifische Erfahrungen gegenüber. So erwiesen sich schon nach kurzer Zeit die Problemkreise

- Korrosion
- Beläge
- Brennstoffbedarf

als derart relevant, dass die erste Anlagengeneration bereits absehbar ersetzt werden muss. Es wurden in der jüngeren Vergangenheit schon Detailverbesserungsansätze vorgestellt, die jedoch i. d. R. zu drastisch erhöhten RTO-Anlagenkosten führen bzw. schon geführt haben (extrem hochwertige metallische Werkstoffe).

Die Korrosionsempfindlichkeit selbst kann grundsätzlich durch zwei Maßnahmengruppen verringert werden:

- werkstofftechnische Maßnahmen
- verfahrenstechnische Maßnahmen.

Im Rahmen der erstgenannten Gruppe müssen die Oberflächen der Anlagenbauteile resistent gegen Korrosion ausgeführt werden. Dies kann durch

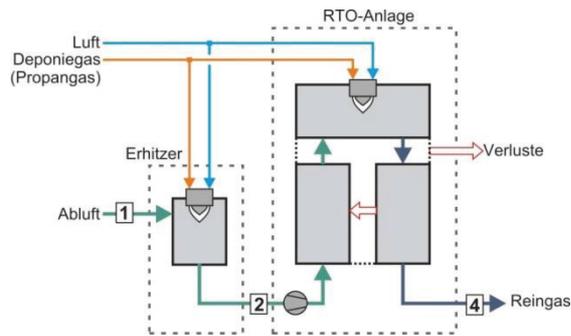
- Beschichtungen oder durch
- Wechsel der Werkstoffe

erfolgen. Das Aufbringen von Beschichtungen an bestehenden Anlagen erscheint hier lediglich als eine Übergangslösung, denn sie setzt für eine sehr lange Lebensdauer voraus, dass alle beschädigten Bereiche komplett saniert werden. Weiter ist zu beachten, dass RTO-Anlagen teilweise Dehnungen aufweisen, die zu einem Abplatzen der Beschichtungen führen können. Der Übergang auf andere Werkstoffe (wie z. B. Nickelbasislegierungen), die gegenüber den Einsatzstoffen resistenter sind, führt zu deutlich höheren Anlagenkosten. Eine Alternative hierzu wäre die Konstruktion einer RTO – zumindest in den Bereichen der Kanäle und Klappen – auf Basis von Kunststoff-Verbundwerkstoffen. Diese Alternative wird jedoch im Zusammenhang mit der Desorption von Ammoniumsalzen im Unterbettbereich (Klappenbereich) bei höheren Temperaturen als kritisch angesehen. Es gilt im Rahmen des Vorhabens auf der Basis bisheriger Erfahrungen die geeignetsten Werkstoffe zu ermitteln.

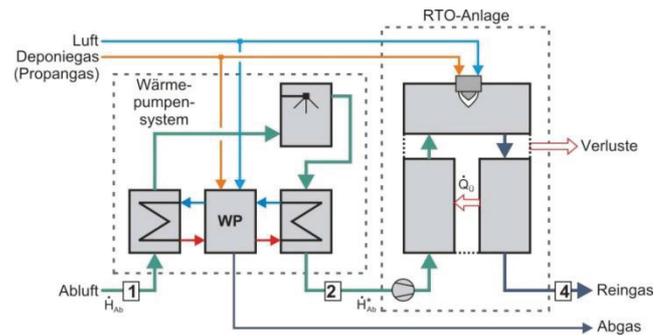
Verfahrenstechnische Maßnahmen sollen zum Ziel haben, das Auftreten von Kondensaten innerhalb von RTO-Anlagen und insbesondere der mit Reingas in Berührung kommenden Komponenten zu verhindern. Hier bietet sich eine Aufheizung des Rohgases um ca. 90°C - 110 °C an, die zwar einen zusätzlichen apparativen Aufwand verursacht, jedoch auch ein relativ hohes Schutzniveau vor Korrosion darstellt. Mit der erhöhten Eintrittstemperatur steigt auch die Reingasaustrittstemperatur aus der RTO-Anlage, so dass die medienberührten Anlagenteile weitestgehend außerhalb des Kondensationspunktes betrieben werden können, sofern für eine ausreichende Wärmedämmung (Vermeidung von Wärmebrücken) gesorgt wird.

Für eine apparative Ausführung stehen die in Abb. 4.2-2 gezeigten Möglichkeiten zur Verfügung:

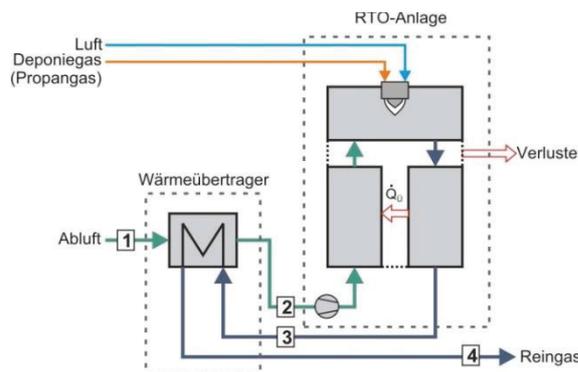
Nach Abb. 4.2-2a) kann die Abluft mit Hilfe von Brennern (ggf. auch durch Öffnen des heißen Bypasses F gemäß Abb.1.2-1 erwärmt werden. Diese Maßnahme führt jedoch zu einem erheblichen Brennstoffmehrverbrauch und damit zu einer Erhöhung der Betriebsmittelkosten.



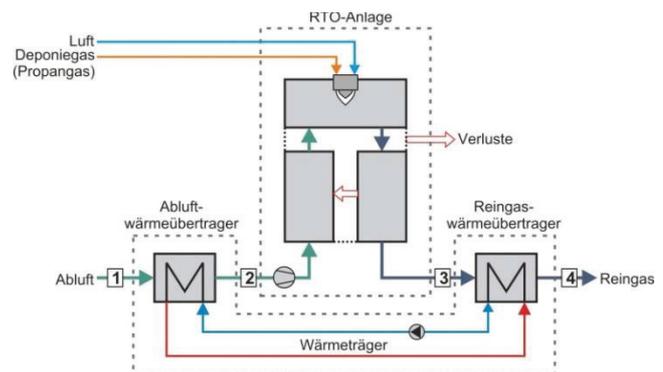
a) Luffterhitzer



b) Wärmepumpensystem



c) Wärmeübertrager (direkt)



d) Wärmeübertrager (indirekt)

Abb. 4.2-2: Maßnahmen zur Verhinderung von Kondensaten in den Kanälen und Klappensystemen von RTO-Anlagen

Das in Abb. 4.2-2b) dargestellte Wärmepumpensystem verschiebt Wärme aus der Abluft (z. B. vor einem eingebauten Wäscher) und wärmt das der RTO-Anlage zuzuführende Abgas auf. Auch diese Alternative ist mit einem Energiemehrverbrauch verbunden.

Der in Abb. 4.2-2c) zusätzlich implementierte Wärmeübertrager erfordert lediglich die Überwindung eines zusätzlichen Druckverlustes und führt daher nur zu einer geringen Erhöhung des Elektroenergieverbrauches für die Förderung der Abluft durch das System. Durch den Wärmeübertrager wird das Gastemperaturniveau im Klappensystem der RTO-Anlage angehoben und kann dadurch kondensatfrei gehalten werden. Zusätzlich vergrößert sich die Gesamtwärmeübertragerfläche, so dass die Vorwärmung der Abluft erhöht wird.

Das in Abb. 4.2-2d) skizzierte so genannte indirekte Wärmeübertragersystem verwendet einen Wärmeträger (z. B. Druckwasser), um Energie aus dem Reingas in das Rohgas zu übertragen.

Vergleichend betrachtet erscheint eine direkte Aufheizung der Abluft zwar apparativ weniger aufwändig, jedoch ist nachteilig, dass neben dem bereits beschriebenen erheblichen Mehraufwand für Brennstoff durch teilweise Voroxidation der Abluft zusätzlich Säurebestandteile gebildet werden. Im Fall der Nutzung des heißen Bypasses hierzu werden unmittelbar Oxidationsprodukte der Abluft beigemischt, die die Korrosion begünstigen können. Auch Variante b) in Abb. 4.2-2 führt zu deutlichen Energiemehrverbräuchen und wird daher als weniger zielführend eingestuft, während Variante d) (Abb. 4.2-2) einen zusätzlichen Wärmeträger (z. B. Druckwasser) erfordert, was zusätzlichen Aufwand bedingt. Auch werden mögliche Undichtigkeiten in den Niedertemperaturbereichen der Wärmeübertragerflächen, die als Folge von Korrosion als periodisch auszutauschende Verschleißteile anzusehen sind, als nachteilig eingeschätzt. Insofern scheint die Variante Abb. 4.2-2c) am günstigsten zu sein, wobei auch der Niedertemperaturheizflächenteil ggf. periodisch auszutauschen wäre. Im Rahmen des Vorhabens soll daher die Variante Abb. 4.2-2c) in Verbindung mit der bereits beschriebenen Pilotanlage validiert werden.

Zusammenfassend ist es daher notwendig, die genannten Problemkreise durch systematische Forschungs- und Entwicklungsarbeit zu entschärfen, wobei folgende Arbeitspakete der Partner im Vorhaben vorgesehen waren:

Arbeitspaket A (iba): Verringerung des Korrosionspotenzials für die RTO, Steigerung der organischen Abgasfracht und Reduzierung der Siloxangehalte in der Abluft durch gezielte Rotteoptimierung bzw. Abluftvorbehandlung.

Arbeitspaket B (CUTEC): Verringerung des Korrosionspotenzials für die RTO durch zusätzliche Abluftvorwärmung, Erprobung eines neuartigen RTO-Konzepts für ein einfaches Belagshandling sowie Bewertung von verschiedenen Maßnahmen zur Senkung des Zusatzbrennstoffverbrauchs und deren Validierung.

5 VORGEHENSWEISE

5.1 MBA

5.1.1 Auswahl und Vorstellung der Versuchsstandorte

Im Rahmen dieses FE-Vorhabens wurden Untersuchungen an 3 MBA-Anlagen durchgeführt. Die Anlagen unterscheiden sich in der mechanischen Aufbereitung (Siebschnitt, Korngröße und damit Zusammensetzung der Feinfraktion, die biologisch behandelt wird), in der biologischen Behandlung (ohne/mit Vergärung, Temperaturniveau in der Vergärung, Mengenanteil zur Vergärung) sowie in der Konzeption der Abluftreinigung (Aufteilung der Abluft auf RTO und Biofilter) (Tab. 5.1-1). Die unterschiedlichen Verfahrenskonzepte beeinflussen die Abluftqualität und das Freisetzungsverhalten von Emissionen.

Tab. 5.1-1: Wesentliche Merkmale der ausgewählten MBA-Anlagen

MBA-Anlage	Pohlsche Heide	Rhein-Lahn	Hannover
Kapazität [Mg/a]	115.000	90.000	200.000
davon zur BA [Mg/a]	40.-60.000	45.000	120.000
davon zur Vergärung	26.000	0	105.000
Siebschnitt zur BA	< 60 mm	< 100 mm	< 60 mm
Anteil zur Vergärung	65 % der FF	-	85 % der FF
Anlageninput	Hausmüll, Gewerbeabfall, Klärschlamm	Hausmüll und Gewerbeabfall	Hausmüll und hmä. Gewerbeabfall
biologische Behandlung	Teilstromvergärung (thermophil)	ohne	Teilstromvergärung (mesophil)
	Intensivrotte (Tunnel)	Intensivrotte (Tunnel)	Aerobisierung (Tunnel)
	Nachrotte (Tunnel)	Nachrotte (offen)	Nachrotte (Wandermiete)
Abluftmenge	ca. 65.000 Bm ³ /h	50.-70.000 Bm ³ /h	80.-122.000 Bm ³ /h
Abluftreinigung	Saure Wäsche	Saure Wäsche	Saure Wäsche
	1-Kammer-RTO	3-Kammer-RTO	3-Kammer-RTO
	Luftbefeuchter, Kompaktbiofilter	Luftbefeuchter, Biofilter in Container	kein Biofilter

MBA Pohlsche Heide

Bei der MBA Pohlsche Heide handelt es sich um eine MBA-Anlage mit kombinierter Vergärung und Nachrotte. Das Verfahrensprinzip der Anlage ist in Abb. 5.1-1 dargestellt. Die biologische Behandlung ist als Teilstromvergärung nach dem DRANCO-Verfahren

und anschließender Aerobisierung sowie Intensiv- und Nachrotte im Tunnelsystem ausgeführt. Der Abfall wird in der mechanischen Aufbereitung zerkleinert und fraktioniert. Ein Teil der Feinfraktion wird nach Schwerstoffabtrennung über einen Puffer direkt in die Trockenvergärung eingetragen und dort unter thermophilen Bedingungen bei ca. 55 °C für 3 Wochen behandelt. Nach der Vergärung wird der Gärrest ohne Entwässerung mit der übrigen nicht vergorenen Feinfraktion vermengt und in Aerobisierungstunnel (für etwa 2,5 Tage) eingetragen. Der Aerobisierung schließt sich eine 7-wöchige Rotte an.

Für die Aerobisierung und die Rottephasen stehen insgesamt 23 Tunnel zur Verfügung. Während der Aerobisierung sollen Restgasmengen aus den Gärresten ausgetrieben und das Material für die Intensivrotte aerobisiert werden. Die Intensivrotte umfasst die Rottewochen 1 bis 3. Hieran schließen sich die Nachrottephasen I (Rottewoche 4 und 5) und II (Rottewoche 6 und 7) an. Je nach Belastung der Abluft werden die Abluftmengen aus den jeweiligen Rottetunneln zur RTO oder zum Biofilter (BF) geleitet. Dabei werden jedoch ausschließlich Abluftströme aus der Nachrotte bei ausreichend geringer Belastung über den Biofilter gereinigt.

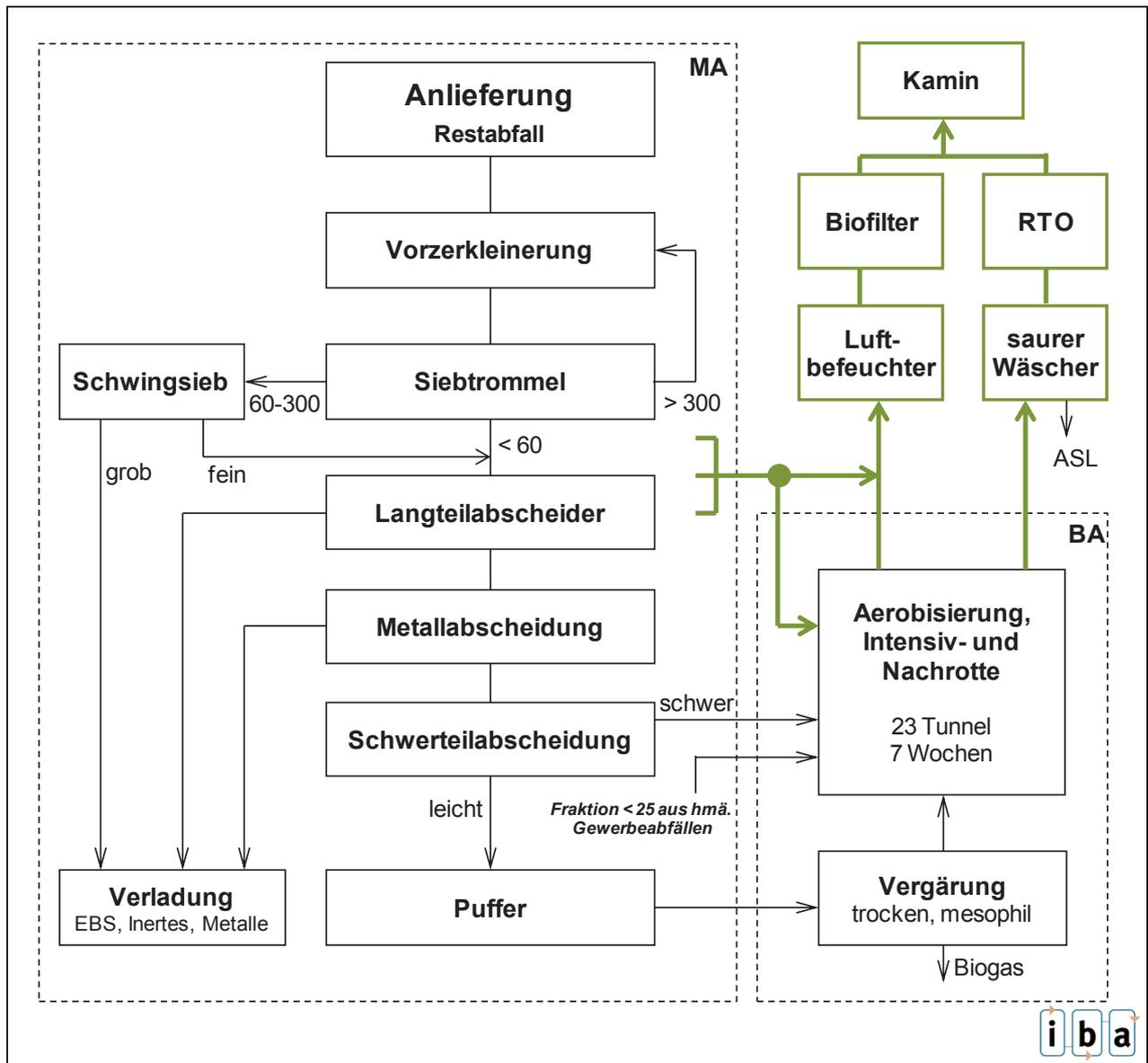


Abb. 5.1-1: Verfahrensschema der MBA Pohlsche Heide (nur Restabfall-Linie)

MBA Rhein-Lahn

Bei der MBA Rhein-Lahn in Singhofen handelt es sich um eine rein aerobe MBA-Anlage mit 2-stufiger Rotte ohne Vergärung. Abb. 5.1-2 zeigt eine vereinfachte Darstellung des Verfahrens. Der Abfall wird nach der Anlieferung in der mechanischen Aufbereitung zunächst vorzerkleinert und mittels eines Trommelsiebs in eine Grob- und Feinfraktion getrennt. Die Grobfraktion wird nach Metallabscheidung und Nachzerkleinerung (nur optional) der energetischen Verwertung zugeführt.

Die Abtrennung der Feinfraktion erfolgt bei ca. 100 mm Sieblochweite. Die Feinfraktion wird nach Metallabscheidung in einer Homogenisierungstrommel mit Prozesswasser aufgefuehrt und der Intensivrotte zugeführt. Die Intensivrotte erfolgt in 28 Rottetun-

neln über 5 Wochen. Der Eintrag und der wöchentliche Umtrag des Materials erfolgt mit Radladern. Der Intensivrotte schließt sich eine ca. 7-9wöchige offene Nachrotte in überdachten Tafelmieten an, die über eine Saugbelüftung verfügt.

Die Abluft aus der Nachrotte wird als Prozessluft in der Intensivrotte genutzt oder direkt mit der Prozessluft aus der Intensivrotte der RTO zugeführt. Die aus der Tunnelvorhalle abgesaugte Hallenabluf wird über Biofilter gereinigt.

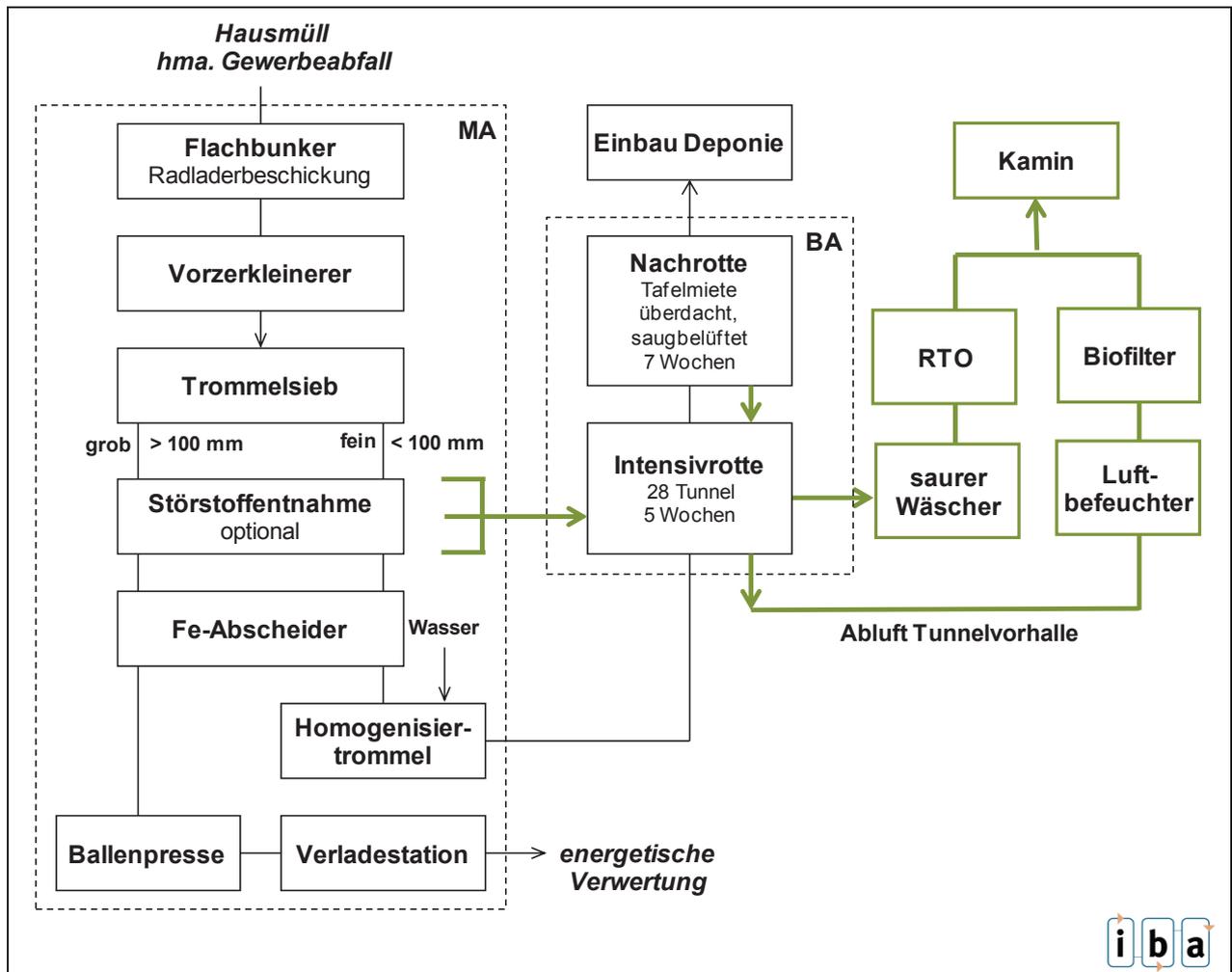


Abb. 5.1-2: Verfahrensschema der MBA Rhein-Lahn

MBA Hannover

Bei der MBA Hannover handelt es sich um eine MBA-Anlage mit Vergärung und Nachrotte. Das Verfahrensprinzip der Anlage ist in Abb. 5.1-3 dargestellt. Die biologische Behandlung ist als Teilstromvergärung mit dem System VALORGA und kurzer anschließender Aerobisierung im Tunnel und Nachrotte im Wandermietenverfahren ausgeführt.

In der mechanischen Aufbereitung (MA) erfolgt zunächst eine Vorzerkleinerung des angelieferten Hausmülls. Nach der anschließenden Siebung wird der Grobanteil nach einer Magnetabscheidung einer energetischen Verwertung zugeführt. Der Feinanteil (< 60 mm) gelangt nach einer Magnetabscheidung und einer zweistufigen Schwerstoffabscheidung über Feinsiebung und Sichter in die mesophile Vergärung. Die abgetrennte Schwerfraktion wird direkt der Nachrotte zugeführt.

Die Gärreste werden über Pressen, Vibrosiebe und Zentrifugen entwässert. Die dabei anfallenden festen Gärreste werden nach kurzer Aerobisierung in Tunneln gemeinsam mit der o. g. Schwerfraktion in die Nachrotte gefördert.

Die Nachrotte erfolgt in 2 parallel betriebenen Wandermieten über 6 Wochen mit wöchentlichem Umsetzintervall. Die ersten fünf Rottfelder werden dabei saugbelüftet, ausschließlich das letzte Rottenfeld wird druckbelüftet.

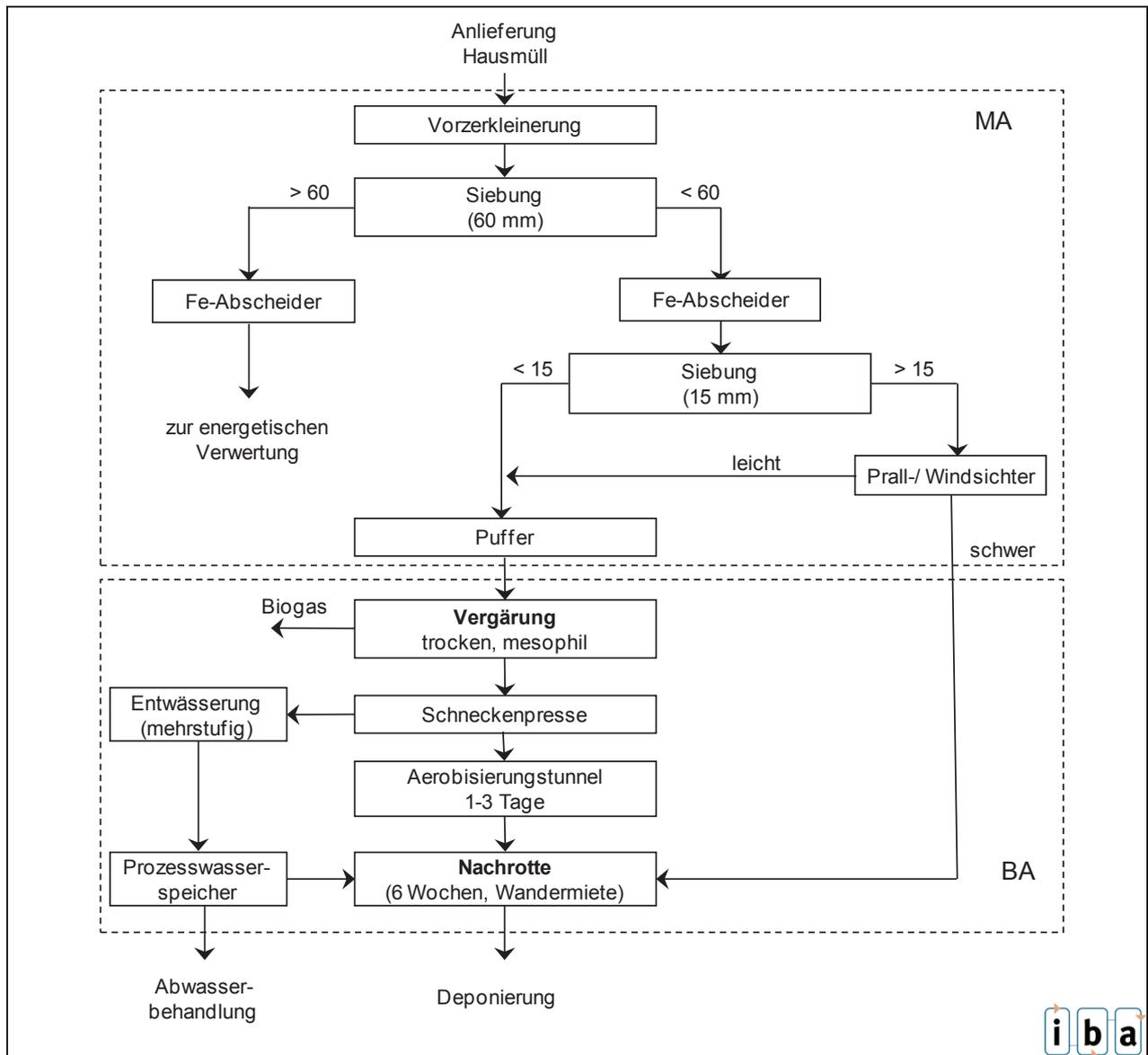


Abb. 5.1-3: Verfahrensschema der MBA Hannover

Die Abgasreinigung in der MBA Hannover erfolgt ausschließlich über Saure Wäscher und RTO-Anlagen. Eine vereinfachte Darstellung des Abluftmanagements enthält Abb. 5.1-4. Für die Abgasreinigung teilt sich das Rohgas auf 3 Saure Wäscher und 4 RTO-Linien auf, bevor eine Zusammenführung am Kamin erfolgt. Die Abluftmenge beträgt bis zu 122.000 Bm³/h im Tag- und 80.000 Bm³/h bei Absenkung im Nachtbetrieb.

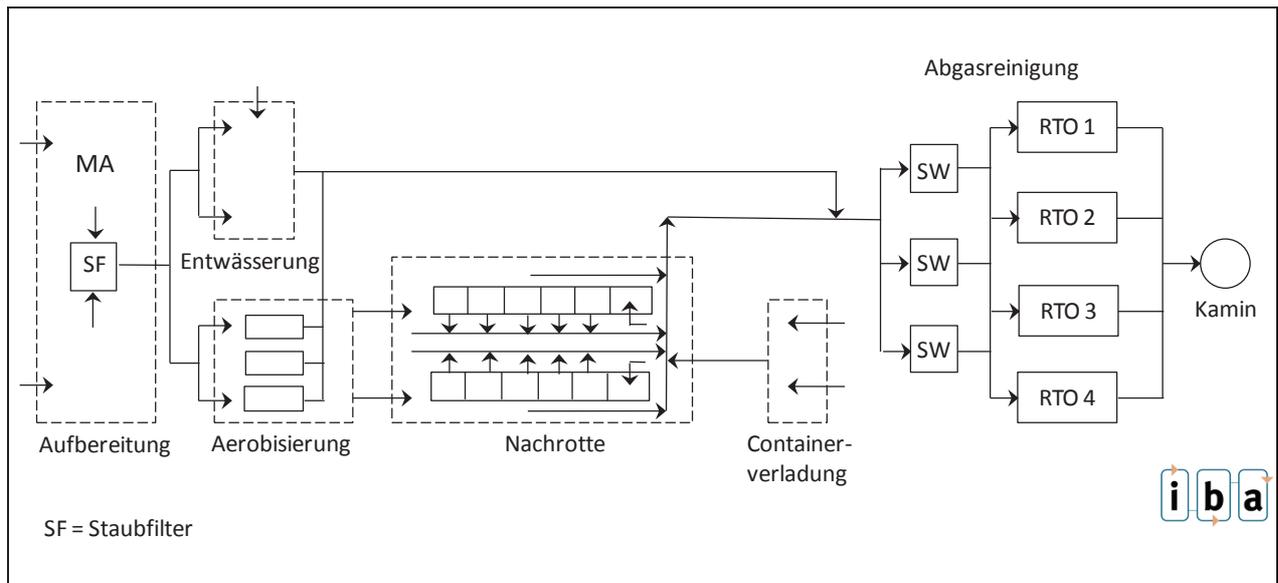


Abb. 5.1-4: Abluffkonzept der MBA Hannover

5.1.2 Untersuchungen an der MBA Pohlsche Heide

In der MBA Pohlsche Heide wurden neben dem Betrieb der Versuchs-RTO mehrere Messprogramme direkt an den Tunneln der MBA durchgeführt.

In einer Voruntersuchung wurden die TOC-Gehalte in jedem Tunnel aufgenommen, um das Emissionsniveau im Verlauf der Rotte zu analysieren und die Probenahmestellen für künftige Mengen sowie die Abluftabnahme für die Versuchs-RTO festlegen zu können.

Nach Festlegung des Versuchsprogramms wurden mit Unterstützung des Anlagenbetreibers die ausgewählten Versuchstunnel an separat verlegte Abluftleitungen angeschlossen, über die die Versuchs-RTO mit Abluft aus unterschiedlichen Tunneln versorgt werden konnte.

Die Qualität der Abluft wurde sowohl in der Mischabluft vor Versuchs-RTO als auch direkt aus den Tunneln unterschiedlichen Rottealters bestimmt (Abb. 5.1-5).

Im Rohas wurden die Parameter

- TOC/C_{ges}
- Siloxane
- NH₃
- Temperatur

gemessen. Darüber hinaus wurden die im Leitsystem aufgezeichneten Prozessparameter aufgenommen:

- Leistung Ventilator
- Umluftmenge und Temperatur
- Klappenstellungen
- O₂- und CH₄-Gehalte (UEG) in der Abluft
- Temperatur im Material im Tunnel.

Die eingesetzten Messgeräte sowie die angewendete Probenahme- und Analysenmethode ist im Anhang 1 beschrieben.

Die Siloxanprobenahmen wurden an unterschiedlichen Rottetunneln durchgeführt. Die Probenahmen verteilten sich dabei auf die gesamte Intensiv- und Nachrottephase, wobei der Schwerpunkt der Messungen auf den ersten beiden Rottewochen lag. Abb. 5.1-5 zeigt eine Verteilung der Probenahmezeitpunkt nach Rottealter. Da sämtliche Probenahmen innerhalb einer Kalenderwoche stattgefunden haben wurde die Abluft unterschiedlicher Rotte-Chargen beprobt.

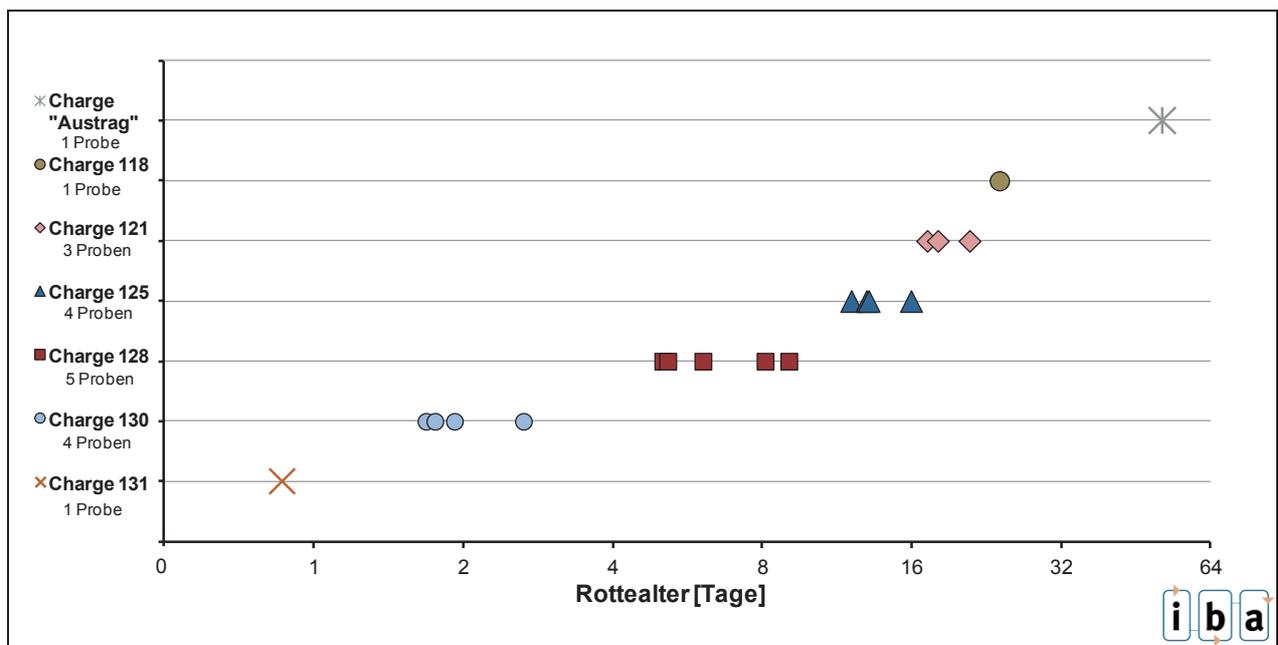


Abb. 5.1-5: Verteilung der Siloxan-Probenahmen in der MBA Pohlsche Heide nach Rottealter

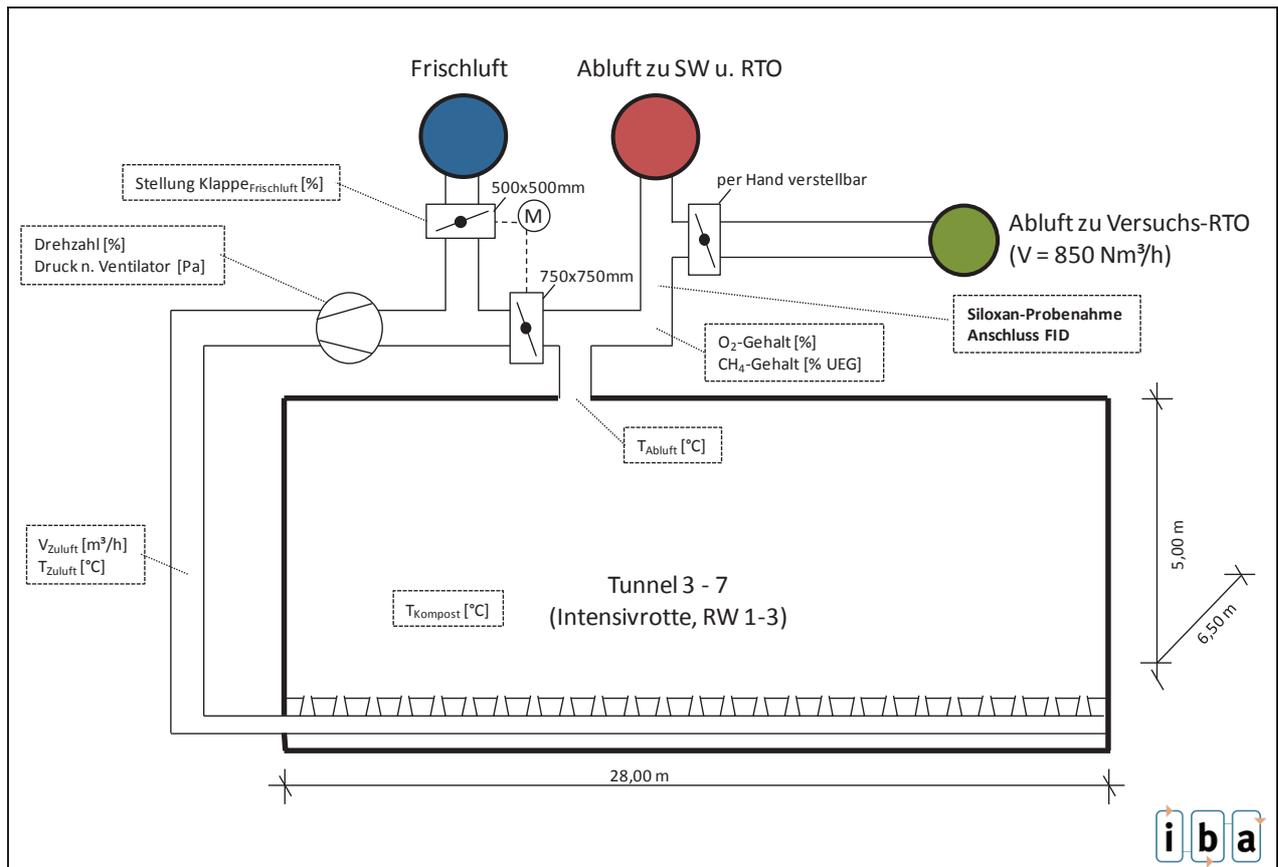


Abb. 5.1-6: Schematische Darstellung der Intensivrottetunnel in der MBA Pohlsche Heide

Abb. 5.1-6 beinhaltet eine schematische Darstellung der Intensivrottetunnel. Über Leistung des Ventilators (FU-geregt) und Stellung der Klappen im Lüftungssystem wird die Luftmenge und die Aufteilung zwischen Frischluft und Umluft geregelt. In Ermangelung ausreichender Messstrecken konnte die Abluftmenge nicht direkt gemessen sondern musste aus der Ventilatoreinstellung und den Klappenstellungen rechnerisch ermittelt werden.

Da der Rotteprozess sich über die vergebenen Leitparameter quasi selbst regelt, kann die abgeforderte Frischluftmenge im Verlauf der Rotte starken Schwankungen unterliegen. Um dennoch aus den Momentanwerten der Emissionskonzentrationen auch die zeitliche Entwicklung der Emissionsfrachten darstellen zu können, ist eine möglichst genaue Bestimmung der Abluftmenge zum Zeitpunkt der Messung unabdingbar.

Die Untersuchungen fanden statt in der KW 10 2012 und KW 39 2013.

Auf Grund der im Untersuchungszeitraum vorliegenden hohen TOC-Konzentrationen in der Abluft einzelner Tunnel, die zu einem autothermen Betrieb der RTO führten, musste

auf Eingriffe in die Rottesteuerung, mit der eine noch weitergehendere Anreicherung der TOC/CH₄-Gehalte in der Abluft verbunden gewesen wäre, verzichtet werden.

Unter Berücksichtigung des oben dargestellten Belüftungsschemas gilt für die Berechnung der Abluftmenge die Annahme, dass Frischluft gleich Abluft ist. Vor diesem Hintergrund wurden die Abluftmengen anhand der Klappenstellungen für Umluft und Frischluft sowie anhand der im System hinterlegten Zuluftmengen (V_{Zuluft}) abgeleitet. Die geringeren Abmessungen der Frischluftklappe gegenüber der Umluftklappe wurden bei der Berechnung flächenanteilig mit berücksichtigt. Die Berechnung der Abluftvolumina erfolgte unter Berücksichtigung der Temperatur- und Feuchteunterschiede.

5.1.3 Untersuchungen an der MBA Rhein-Lahn

In der MBA Rhein-Lahn wurden zwei Versuche durchgeführt. Im Rahmen der ersten Versuchsreihe wurde die Emissionsfreisetzung von TOC/CH₄- und Siloxanverbindungen im Verlauf der Intensivrotte analysiert. In Versuchsreihe 2 wurde die Abscheidung von NH₃ im Sauren Wäscher, dessen Rückhalt im Wäscher und die Verschleppung von N-Verbindungen in die RTO untersucht.

5.1.3.1 TOC- und Siloxanfreisetzung bei angepasster Rottesteuerung

Für die Bestimmung der TOC- und Siloxanemissionen wurden 2 Tunnel aus der automatisierten Steuerung genommen und im Handbetrieb gefahren. In einer Voruntersuchung wurden die Möglichkeiten der Handsteuerung und die sich daraus ergebenden Emissionsverläufe ermittelt. Anhand der aufgezeichneten Temperatur- und TOC-Verläufe wurden die Probenahmezeitpunkte und Rottteeinstellungen für die Folgewoche festgelegt.

Es wurden jeweils zwei Messreihen an zwei baugleichen Rottetunneln der Anlage durchgeführt. Ein Tunnel wurde für die erste Rottewoche genutzt und ein anderer Tunnel für die zweite Rottewoche. Die Versuche an den Tunneln fanden in der 38. KW und in der 39. KW 2012 statt. Probenahmen für die Bestimmung der Siloxankonzentrationen wurden ausschließlich während der 39. Kalenderwoche genommen. Hierbei erfolgten insgesamt acht Probenahmen in der ersten Rottewoche (Tunnel 1) und sechs Probenahmen in der zweiten Rottewoche (Tunnel 2). Die TOC-Messungen sowie die Siloxanprobenahmen erfolgten direkt an der Abluftleitung des jeweiligen Rottetunnels. Für die Ermittlung von Mischkonzentrationen wurden ebenfalls Siloxanproben in der Sammelleitung für Rottewoche 1 und 2 sowie in der Sammelleitung zur RTO genommen. Die ein-

gesetzten Messgeräte sowie die abgewendete Probenahme und Analysenmethode ist im Anhang 1 beschrieben.

Abb. 5.1-7 zeigt eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus. Die Tunnel besitzen jeweils zwei separate Öffnungen für die Abluft und für die Umluft. Dem Umluftkreislauf sind zwei Zuluffleitungen angeschlossen. Hierbei handelt es sich zum einen um „Kühlluft“ aus einem großen Umluftkreislauf und um „Frischluff“ aus der Tunnelhalle. Im großen Umluftkreislauf wird die Abluft mehrerer Intensivrottetunnel über einen Wärmetauscher gekühlt und wieder für die Belüftung genutzt. Damit jedoch ein zusätzlicher Eintrag von TOC und Siloxanen über den großen Umluftkreislauf aus anderen Tunneln in die Versuchstunnel ausgeschlossen werden konnte, wurde die „Kühlluft“-Klappe während der Versuchsphase dicht verschlossen.

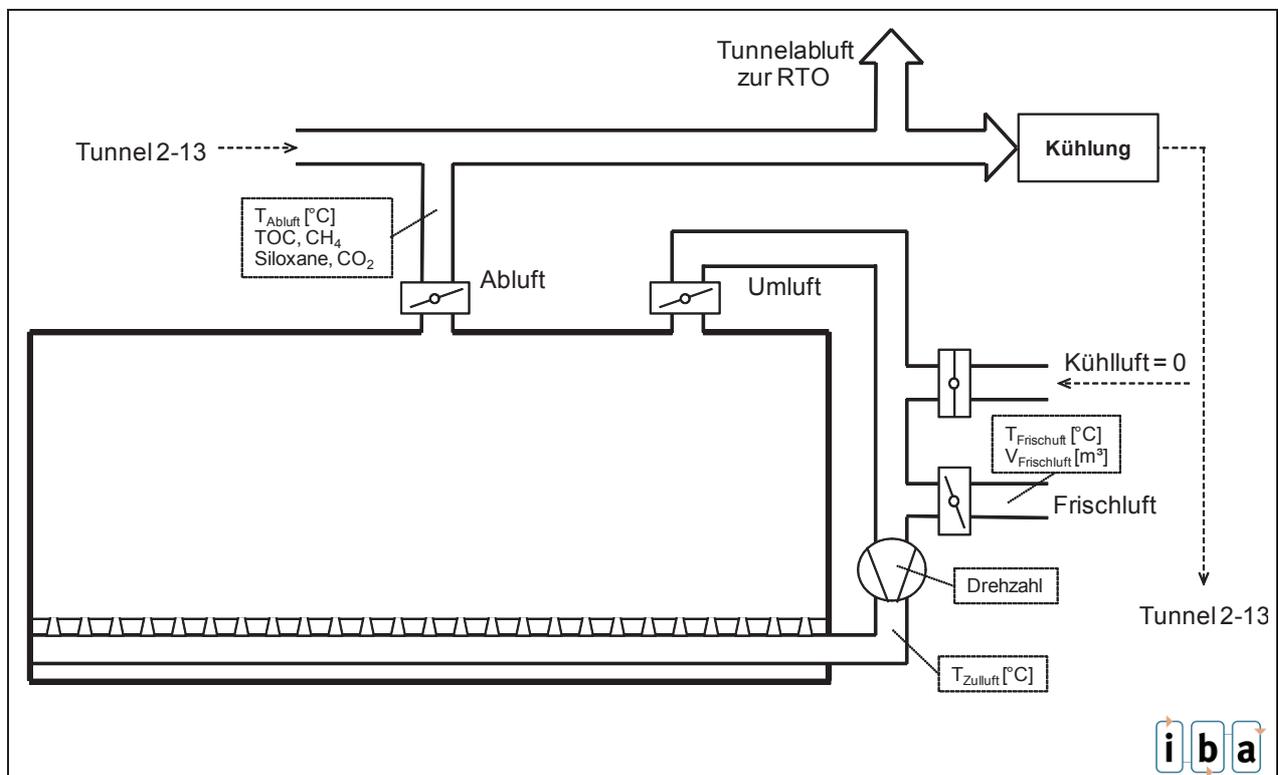


Abb. 5.1-7: Schematische Darstellung der Ablufführung an den Rottetunneln der MBA Rhein-Lahn mit Messstellen

Um aus den gemessenen Konzentrationen Frachten zu ermitteln, wurden die Abluftvolumenströme in den Tunneln berechnet. Da auch hier keine ausreichenden Messstrecken zur Messung der Abluftmenge vorliegen, wurde die Abluftmenge durch Messung der Zuluftmenge (unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Kenngrößen Temperatur und Feuchte) bestimmt. Dazu wurde vor den Zuluftöffnungen jeweils eine entsprechende Messstrecke installiert.

Dabei wurden für alle eingestellten Kombinationen von Klappenstellungen (Frischluff/Umluff/Abluff) die zugehörige Frischluftmenge ermittelt. Damit wurde ermöglicht, aus den gemessenen Emissionskonzentrationen auf die tatsächlich freigesetzten Emissionsfrachten zu schließen.

Die Rottesteuerung der beiden Tunnel wurde für die Versuchsphase im Handbetrieb gewechselt. Die Klappenstellungen wurden weitestgehend manuell vorgenommen und aufgezeichnet. Das Ziel der manuellen Rottesteuerung war, eine möglichst hohe Freisetzung von TOC und Siloxanen in den ersten Rottetagen und Konzentration der Emissionen auf einen möglichst kleinen Abluftmengenstrom zu erreichen. Da die Temperatur als einer der wesentlichen Einflussfaktoren für die Freisetzung von Siloxanen vermutet wird, wurde bei jeder der insgesamt vier Messreihen nach folgendem Prinzip vorgegangen:

- 1. Phase: weitgehend reduzierte Öffnung der Frischluft- und Absperrklappe, maximale Umluffführung bis Ablufttemperaturen von 60 °C erreicht sind
- 2. Phase: Erhöhung der Frischluftmenge durch Öffnen der Frischluft- und Abluftklappen
- 3. Phase: Erhöhung der Frischluftmenge durch Drosseln der Umluftklappe

Vorab wurde in der Steuerung die zulässige SOLL-Ablufttemperatur von 55 auf 60°C erhöht. Während der Versuchsphase wurden je Eintragstunnel ca. 133 Mg Feinfraktion (Bezug: vor Auffeuchtung) eingetragen.

Untersuchungen am Sauren Wäscher

Mit den Versuchen am Sauren Wäscher sollte der vermutete Mitriss von ASL-Tropfen in die RTO quantifiziert und Möglichkeiten zu dessen Minimierung untersucht werden. Hierzu wurde die Anströmgeschwindigkeit zum Tropfenabscheider erhöht und über Reduktion der Waschwasserzirkulationsmenge die Tropfengröße im Sprühbereich beeinflusst. Abb. 5.1-8 zeigt eine vereinfachte Darstellung des Versuchsaufbaus.

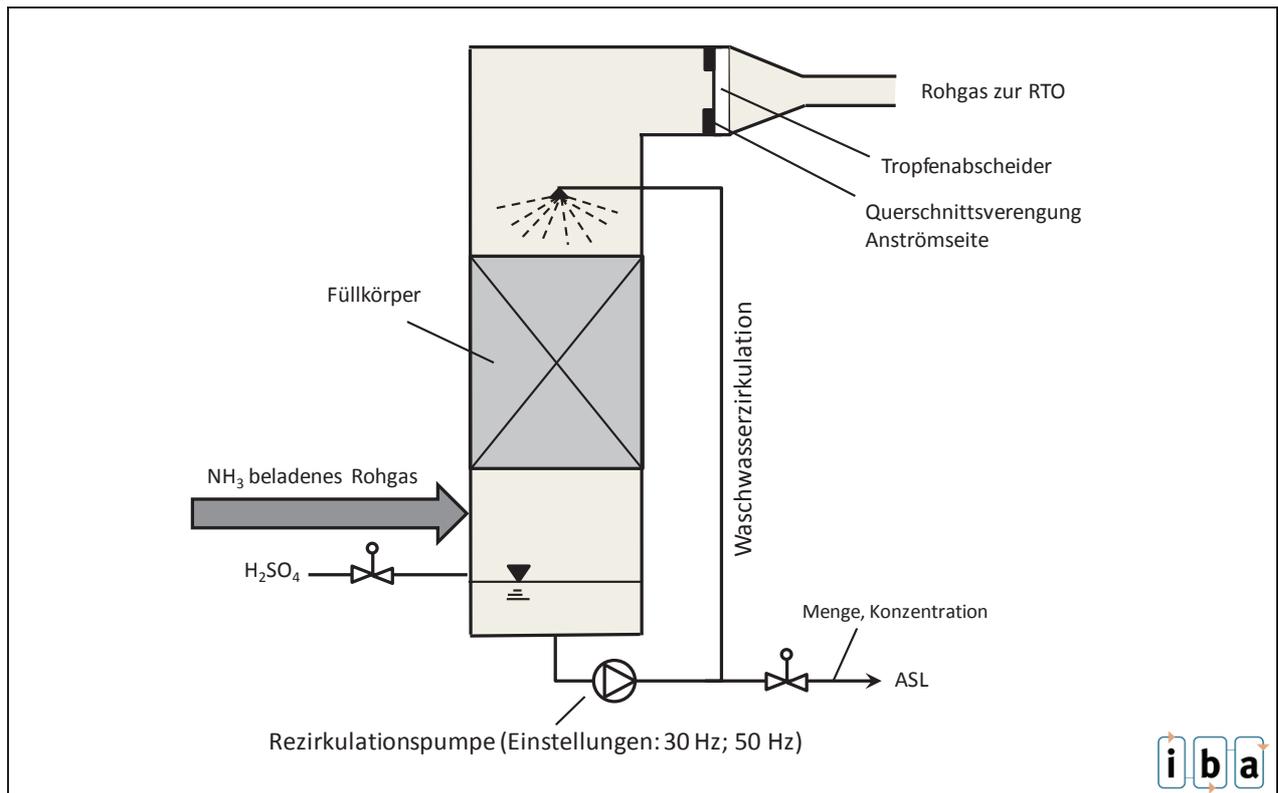


Abb. 5.1-8: Prinzipieller Versuchsaufbau am Sauren Wäscher der MBA Rhein-Lahn

Der SW wurde über zwei repräsentative Zeiträume mit unterschiedlichen Einstellungen der Rezirkulationspumpe betrieben. Die erste Phase fand über 17 Tage mit reduzierter Waschwasserkirkulation (30-Hz-Einstellung) statt. Für die zweite Phase (16 Tage) wurde zurück in den Normalbetrieb (50-Hz-Einstellung) gewechselt. Während der Versuchsphasen wurde die jeweils abgeschiedene ASL-Mengen erfasst und hinsichtlich des N-Gehalts und weiteren relevanten Kennwerten untersucht. Die Abluftvolumina über den Sauren Wäscher konnten für die Versuchszeiträume aus den Betriebsaufzeichnungen der MBA entnommen werden. N_2O -Konzentrationen und weitere zur Auswertung relevante Abgaskomponenten wurden über die kontinuierliche Messstelle nach 30. BImSchV am Kamin aufgezeichnet.

Der Saure Wäscher auf der MBA Rhein-Lahn besitzt einen Tropfenabscheider mit einer Grenztropfengröße von 15,5 bis 12,8 μm . Die Grenztropfengröße ist dabei abhängig von der Anströmgeschwindigkeit. Für die angegebenen Grenztropfengrößen gibt der Hersteller Anströmgeschwindigkeiten von 3,9 bis 5,7 m/s an. Dabei gilt, je höher die Anströmgeschwindigkeit, desto geringer die Grenztropfengröße.

5.1.4 Untersuchungen an der MBA Hannover

Bei den Untersuchungen in der MBA Hannover sollte der Einfluss der Vergärung auf die Freisetzung von Emissionen im Verlauf der Nachrotte von Gärresten in einer saugbelüfteten Wandermiete analysiert werden. Eine weitere Besonderheit ist die Intervallbelüftung der ersten 5 Rottefelder (= Wochen) über einen Ventilator je Wandermiete mit entsprechender Klappensteuerung.

Zum Zeitpunkt der Probenahmen erfolgte die Mietenbelüftung in folgenden Intervallen:

Mietenfeld	Belüftung Minuten	Pause Minuten	Art
1+2	7	13	Saug
3+4	8	12	Saug
5	5	15	Saug
6	durchgehend		Druck

Auf Grund von Reparaturarbeiten an den RTO wurde die Mietenbelüftung mit reduzierten Luftmengen betrieben.

Die Probenahmen im Rahmen des F+E-Vorhabens fanden ausschließlich an den Abluftleitungen der saugbelüfteten Wochenfelder der Miete B statt. Abb. 5.1-9 zeigt eine schematische Darstellung der Probenahmestellen. Neben den Siloxan-Probenahmen wurden ebenfalls TOC-Konzentrationen sowie Abluftvolumina und Temperaturen gemessen.

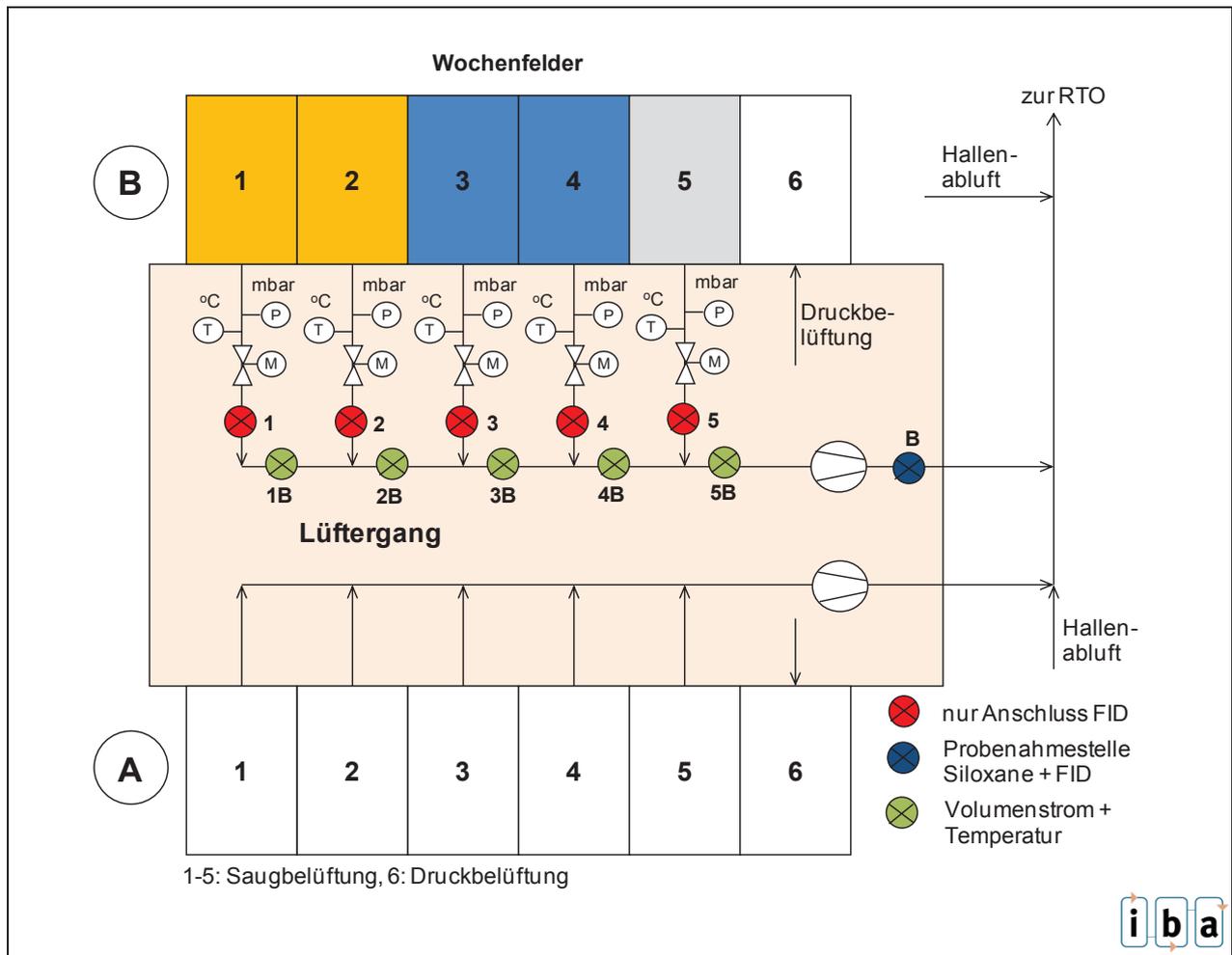


Abb. 5.1-9: Skizze der Probenahme- und Messstellen in der MBA Hannover

Da der Unterdruck auf der Saugseite des Ventilators zu hoch war, wurden die Siloxanproben druckseitig in der Sammelleitung genommen (Messstelle B). Die Probenahme erfolgte jeweils über das gesamte Belüftungsintervall entsprach dabei der jeweiligen Belüftungszeit entsprechend dem o. g. Belüftungszyklus, also 7, 8 oder 5 Minuten. Durch die Entnahme der Proben auf der Druckseite war es nicht möglich, die Siloxan-Konzentration im Rohgas der einzelnen Wochenfelder zu bestimmen, sondern ausschließlich die Mischkonzentrationen aus Wochenfeld 1+2, 3+4 sowie die Einzelkonzentration aus Wochenfeld 5. Bei jeder Probenahme wurde sichergestellt, dass die entsprechenden Wochenfelder voll belegt waren und nicht vom Umsetzeraggregat durchfahren wurden.

Zeitgleich zu jeder Siloxan-Probenahme wurde ebenfalls die TOC-Konzentration in der Sammelleitung gemessen. Wenn das FID nicht an der Sammelleitung angeschlossen war, wurde es an den Einzelleitungen der Wochenfelder angeschlossen um kontinuierlich die TOC-Konzentration aufzuzeichnen. Um aus den TOC- und Siloxan-

Konzentrationswerten entsprechende Frachten ermitteln zu können, wurden die Abluftströme der einzelnen Rottefelder ermittelt. Hierfür wurden die Strömungsgeschwindigkeiten sowie die Temperaturen an unterschiedlichen Messstellen während der entsprechenden Belüftungszeiten in der Sammelleitung gemessen. Für die Ermittlung der Normvolumina wurde eine relative Feuchtigkeit von 100 % angenommen.

Der Input in die BA der MBA Hannover betrug im Versuchszeitraum durchschnittlich 2.100 Mg pro Woche, verteilt auf 2 Eintragsfelder. Hiervon werden vorab ca. 85 % der Vergärung zugeführt und 15 % direkt als Strukturmaterial mit den Gärresten in die Rotte eingetragen. Als Bezugsgröße zur Normierung der ermittelten Emissionsfrachten wurde wie auch in der MBA Pohlsche Heide die gesamte Inputmenge in die BA (vor Vergärung) zu Grund gelegt (g/Mg BA). Dies gilt auch für die über Biogas ausgetragene Emissionsfracht. Durch diesen Ansatz sind die Emissionsfrachten aus allen 3 Anlagen direkt miteinander vergleichbar. Für die Ermittlung der spezifischen Siloxanfrachten pro Mg BA-Input wurden für alle Mietenfelder 1.050 Mg angesetzt. Das entspricht der Eintragsmenge zur BA, aufgeteilt auf 2 Behandlungslinien.

5.2 RTO

Im Rahmen des Arbeitspaketes B soll ein alternatives RTO-Konzept auf seine Eignung untersucht werden. Die alternative RTO-Technologie ist ansatzweise schon in Abschnitt 2.2 beschrieben worden. Im Rahmen einer etwa halbjährigen Versuchskampagne in einem ausgewählten MBA-Betrieb soll einerseits der Umgang mit Belägen (SiO_2 -Ablagerungen; desublimierten Ammoniumverbindungen) im Rohgasbypass, d. h. mit realer Abluft, andererseits eine vorgeschaltete rekuperative Abluftvorwärmung zur Trockenhaltung insbesondere der Klappensysteme und damit zur Korrosionsvermeidung erprobt werden.

Abb. 5.2-1 zeigt den Aufbau des zu installierenden Systems, wobei - wie bereits vermerkt - die Anlagenkomponenten

- Turmsystem (Regenerator) einschließlich Umschaltklappen
- Rekuperator (zur Trockenhaltung der nachfolgenden Systemkomponenten)

grundsätzlich vorhanden sind (das Turmsystem muss von der Firma Lufttechnik Bayreuth, Goldkronach entliehen werden, der Rekuperator ist Eigentum der CUTEC-Institut GmbH).

Auch die vorzusehende und zu implementierende Messtechnik ist in Abb. 5.2-1 eingezeichnet. Es bedeuten:

- | | | |
|---------------------|---|---------------------|
| QI = | Quality Indication | = Qualitätsanzeige |
| FI = | Flow Indication | = Durchflussanzeige |
| TI = | Temperature Indication | = Temperaturanzeige |
| PI = | Pressure Indication | = Druckanzeige |
| org. C = | organisch gebundener Kohlenstoff | |
| NO _x = | Stickoxide NO und NO ₂ als NO ₂ | |
| diskontinuierlich = | Messung monatlich sowie bei Inbetriebnahme und Außerbetriebnahme der Anlage in Form von 3 bis 5 Halbstundenmittelwerten | |
| kontinuierlich = | Messtechnik vor Ort während der Versuchsdauer fest installiert | |
| GC= | gaschromatografische Bestimmung | |
| M= | massenspektrometrische Bestimmung | |

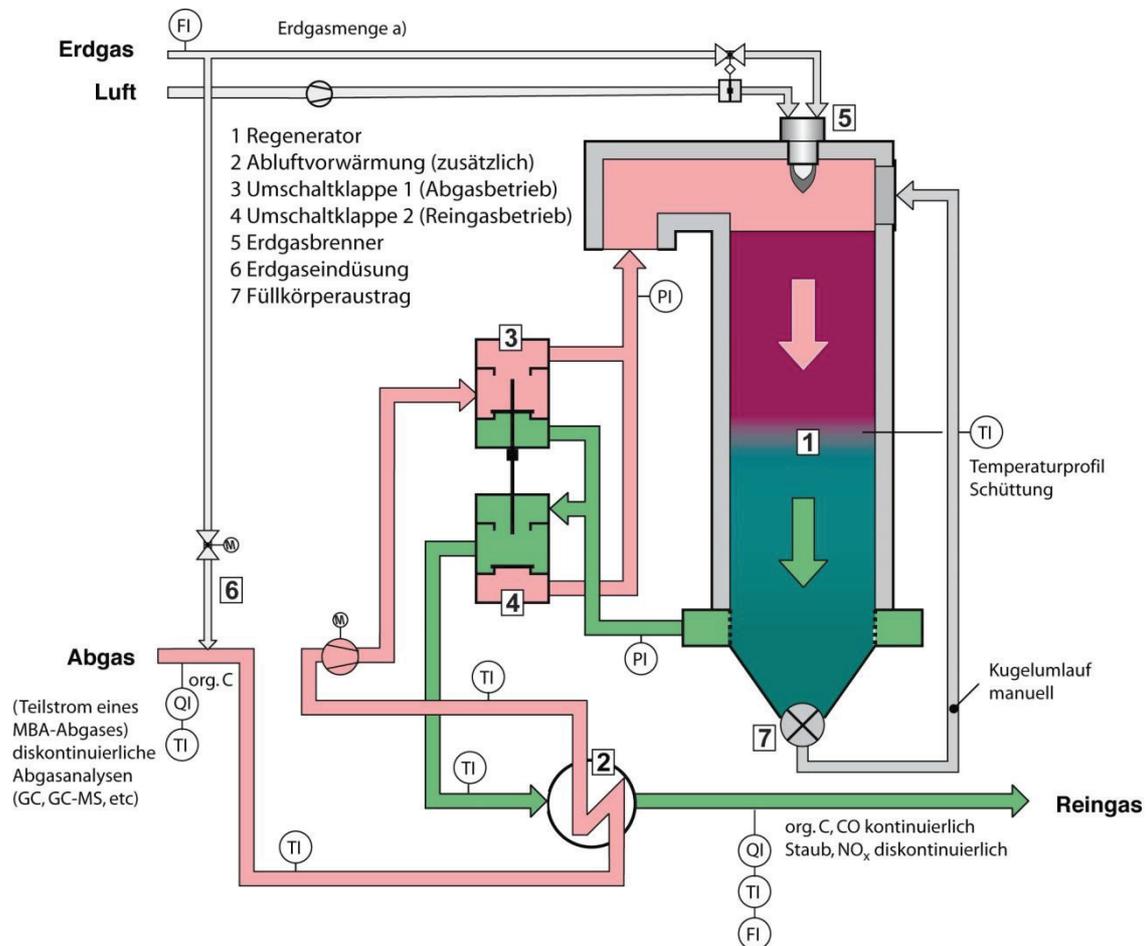


Abb. 5.2-1: Erprobung einer alternativen RTO-Technologie; Versuchsanlagenausstattung und Messtechnik

Die kontinuierlich ermittelten Messwerte werden per Datenfernübertragung (DFÜ) ins CUTEC-Institut übermittelt, so dass eine ständige Überwachung der Verfahrensparameter möglich ist. Auch wird die gesamte Anlage von Clausthal aus gefahren.

B 1: Auswahl des Aufstellungsortes

Das Untersuchungsprogramm sollte mit der Auswahl des Aufstellungsortes der Versuchsanlage beginnen. Gemeinsam mit iba sollte eine MBA-Anlage ausgewählt werden,

- bei der ein hoher Anfall an siliziumorganischen Verbindungen im zu behandelnden Abgas zu verzeichnen ist,
- die einen Wäscher zur Abscheidung von Ammoniak nutzt (Ammoniumsalzbildung) und deren Abgas ein hohes Korrosionspotenzial aufweist,

die eine Versuchsanlagenaufstellung auf einfache Weise ermöglicht und eine gute Zugänglichkeit sicherstellt, so dass ein manuelles Handling der Regeneratorschüttung (Ein- und Ausbau) vollzogen werden konnte.

B 2: Aufstellungsplanung und Rohgasanalytik

Es folgte im Arbeitsschritt B 2 die Aufstellungsplanung (einschl. Elektroenergieversorgung, Erdgasversorgung, Fundament) sowie die Rohgasanalytik.

B 3: Aufbau und Inbetriebnahme

Im Arbeitsschritt B 3 wurden der Aufbau sowie die Inbetriebnahme der Anlage geplant.

B 4: Versuchsbetrieb

Der mehrmonatige Versuchsbetrieb (Arbeitsschritt B 4) sollte nicht nur die kontinuierliche Überwachung der Verfahrensparameter sowie die Instandhaltung der Versuchsanlage beinhalten, sondern auch die periodischen Entleerungen und Wiederbefüllungen der Regeneratormasse, so dass das Anhaftungsverhalten (Siliziumdioxid, Ammoniumsalze) untersucht und festgestellt werden kann. Auch sollte in diesem Zusammenhang die Wirkung des vorgeschalteten Abluftvorwärmrekuperators bezüglich Korrosionsangriff dokumentiert werden.

B 5: Demontage, Verbringung

Im Rahmen des Arbeitsschrittes B 5 war die Versuchsanlage zu demontieren und wieder zum Ausgangsort zu verbringen, wobei vorher Materialproben von mit Korrosion befall-

lenen Bauteilen genommen werden sollten, so dass die sich anschließenden Materialanalysen Aufschluss über die Ursachen geben konnten.

B 6: Auswertung einschl. Materialanalysen

Anschließend erfolgte im Arbeitsschritt B 6 die Auswertung des Versuchsbetriebes bezüglich

- des Regelverhaltens der Anlage,
- der Wirkungsgradveränderung als Funktion der Belegung der Regeneratormasse,
- des Anhaftungsverhaltens (Siliziumdioxid, Ammoniumsalze),
- der Roh- und Reingaswerte mit Blick auf die Vorgaben der 30. BImSchV,
- der Handhabbarkeit der Beläge,

sodass daraus Projektierungs- sowie Handlungsempfehlungen für spätere Hauptausführungen abgeleitet werden konnten.

6 ERGEBNISSE

6.1 MBA

6.1.1 Randbedingungen zur Prozesssteuerung

Die nachfolgenden Ergebnisse stehen im Zusammenhang zur jeweiligen Rottesteuerung in den untersuchten Anlagen zum konkreten Zeitpunkt der Messungen. In den Versuchstunneln der MBA Rhein-Lahn wurden an den Zielen des FE-Vorhabens orientierte manuelle Eingriffe am Belüftungssystem vorgenommen (max. Temperaturerhöhung, Abluftminimierung bei Rottebeginn etc.).

Bei den anderen Anlagen waren durch äußere Rahmenbedingungen (Begrenzung der Abluftmengen durch Reparatur- und Wartungsarbeiten im Bereich der Abluftreinigungsaggregate) die TOC-Gehalte im Rohgas schon im angestrebten Konzentrationsniveau, sodass ein weiterer Eingriff in die Rottesteuerung nicht erforderlich war.

6.1.2 TOC-Erhöhung im Rohgas

6.1.2.1 Ergebnisse MBA Rhein-Lahn

Durch die gewählte Rottesteuerung mit maximaler Frischluftmenge und maximaler Umluftmenge wurden sehr schnell sehr hohe Temperaturen in der Abluft erreicht. Innerhalb von ca. 12 Stunden stiegen die Temperaturen auf 50 °C. Eine Überschreitung der vorgegebenen Maximaltemperaturen konnte nach 36 h nur durch massive Erhöhung der Frischluftmenge aufgefangen werden. Das Umluft- zu Frischluftverhältnis wurde von anfänglich 10:1 auf 1,4:1 reduziert.

Auffallend ist der sehr steile Anstieg der TOC-Konzentrationen auf ca. 2.000 mg/Nm³, die aber schon vor Erreichen des Temperaturmaximums trotz weiterhin niedriger Frisch-/Abluftmengen schnell wieder abfallen. Der danach auftretende überproportionale Rückgang der TOC-Konzentrationen auf Werte von 100 mg/Nm³ ist auf die Erhöhung der Abluftmengen zurückzuführen (Verdünnungseffekt).

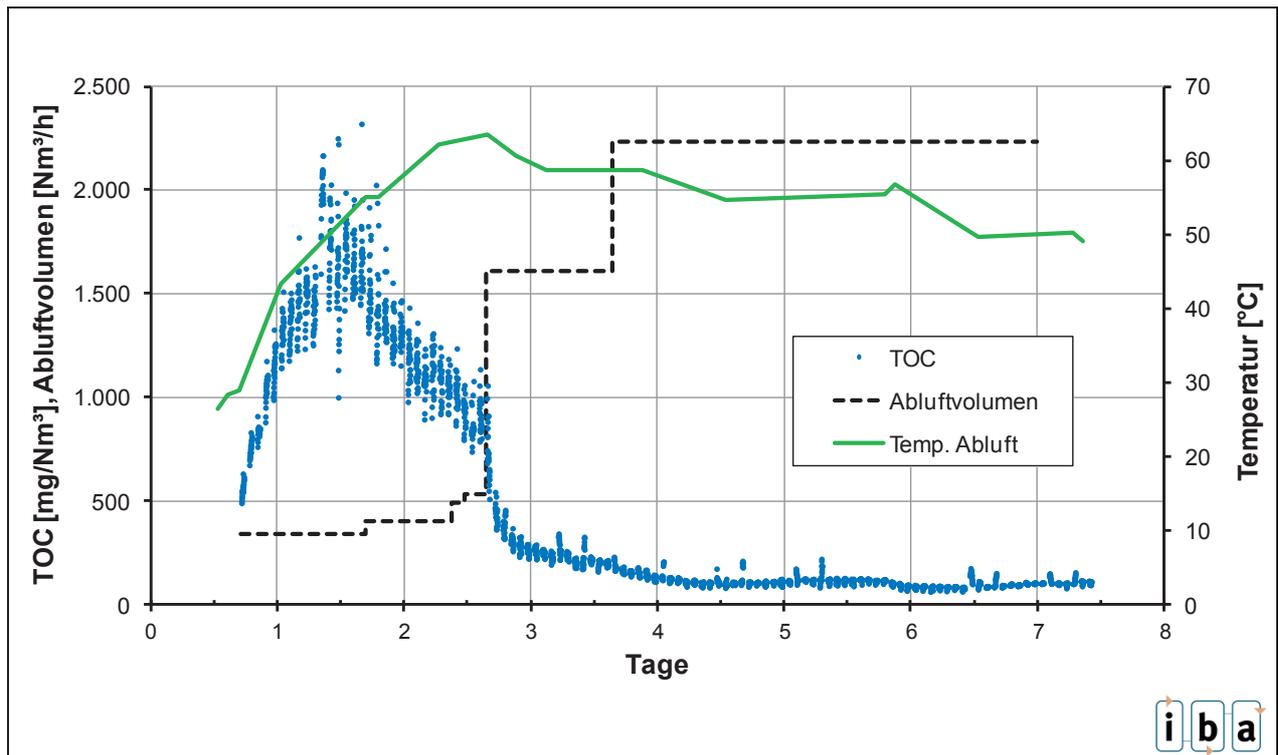


Abb. 6.1-1: TOC-Konzentrationen im Versuchstunnel 1 der MBA Rhein-Lahn während der 1. Rottewoche

Zu Beginn sind neben dem TOC auch die CH_4 -Anteile in der Abluft gemessen worden. Danach geht mit bis zu 80 % der überwiegende Anteil an TOC auf NMVOC-Verbindungen zurück (siehe Anlage 4). Die Ergebnisse decken sich mit früheren Untersuchungen von KETELSEN/CUHLS [1999], nach denen die leichtflüchtigen NMVOC-Verbindungen innerhalb von wenigen Tagen bei entsprechenden Mietemperaturen aus dem Material ausgetrieben werden.

In der Rottewoche 2 sind nach dem Umsetzen des Materials in Tunnel 2 schon nach 1 Tag Temperaturen von bis zu 70 °C erreicht worden, die nur durch drastische Erhöhung der Frischluftmenge auf unter 60 °C reduziert und gehalten werden konnten.

Der TOC-Konzentrationsverlauf ist vergleichbar mit Rottewoche 1, jedoch wurden nur noch ca. 700 mg C/Nm³ erreicht, wovon ca. 50 % auf CH_4 -C zurückzuführen ist.

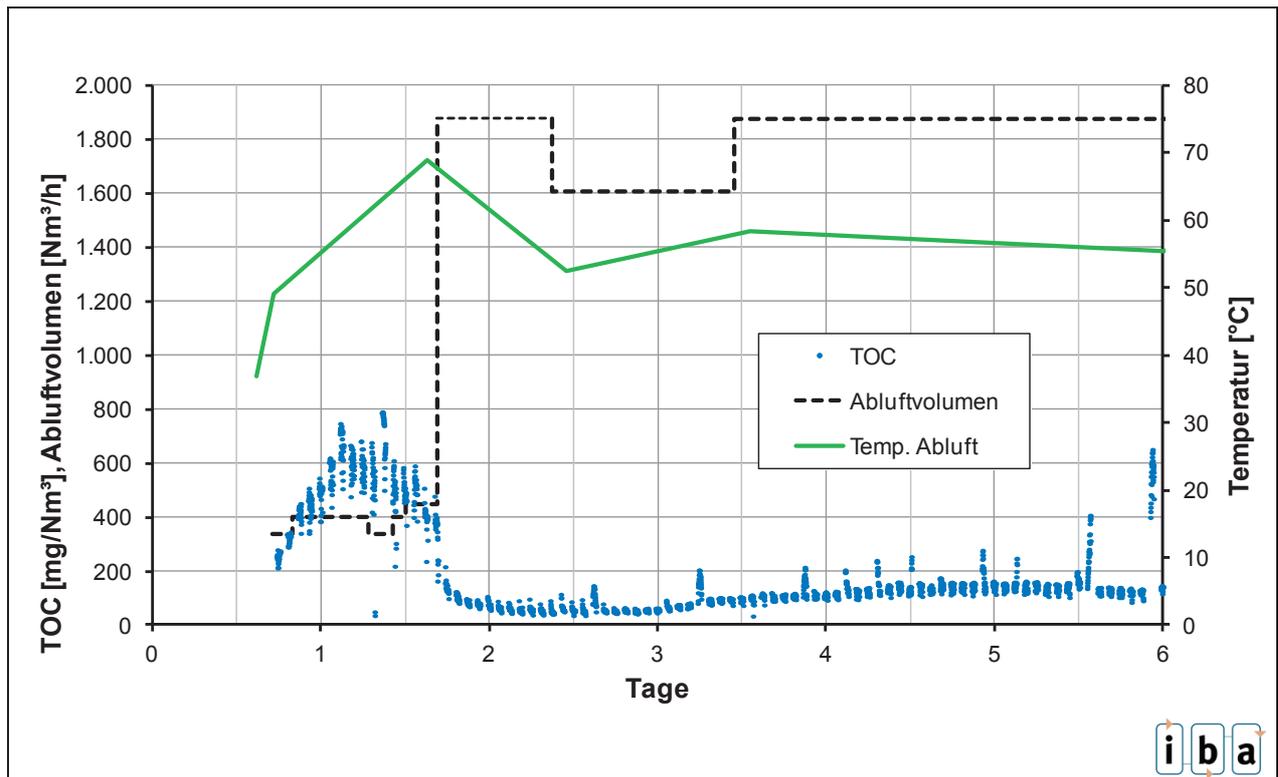


Abb. 6.1-2: TOC-Konzentrationen in Versuchstunnel 2 der MBA Rhein-Lahn während der 2. Rottwoche

6.1.2.2 Ergebnisse MBA Pohlsche Heide

Im Rahmen der Voruntersuchungen wurden in der Rotteabluft TOC-Konzentrationen von über 1.400 mg/Nm³ gemessen. Abhängig vom Rottealter, Belüftungsstatus, Mieten- und Ablufttemperatur wurden in der Abluft aus den einzelnen Tunneln sehr unterschiedliche TOC-Konzentrationen von 13 bis 1.467 mg C/Nm³ gemessen. Die sehr hohen Konzentrationen sind in der Aerobisierungsphase der Gärreste festgestellt worden. In der Phase II der Nachrotte (Rottwoche 1) lagen die Werte immer noch auf hohem Niveau zwischen 400 und 1.000 mg C/Nm³, gegen Ende der Nachrotte wies die Abluft nur noch geringe C-Gehalte auf. Die hohen Konzentrationen aus der Aerobisierungsphase resultieren aus dem Übergang von der anaeroben auf die aerobe Phase (Abb. 6.1-3).

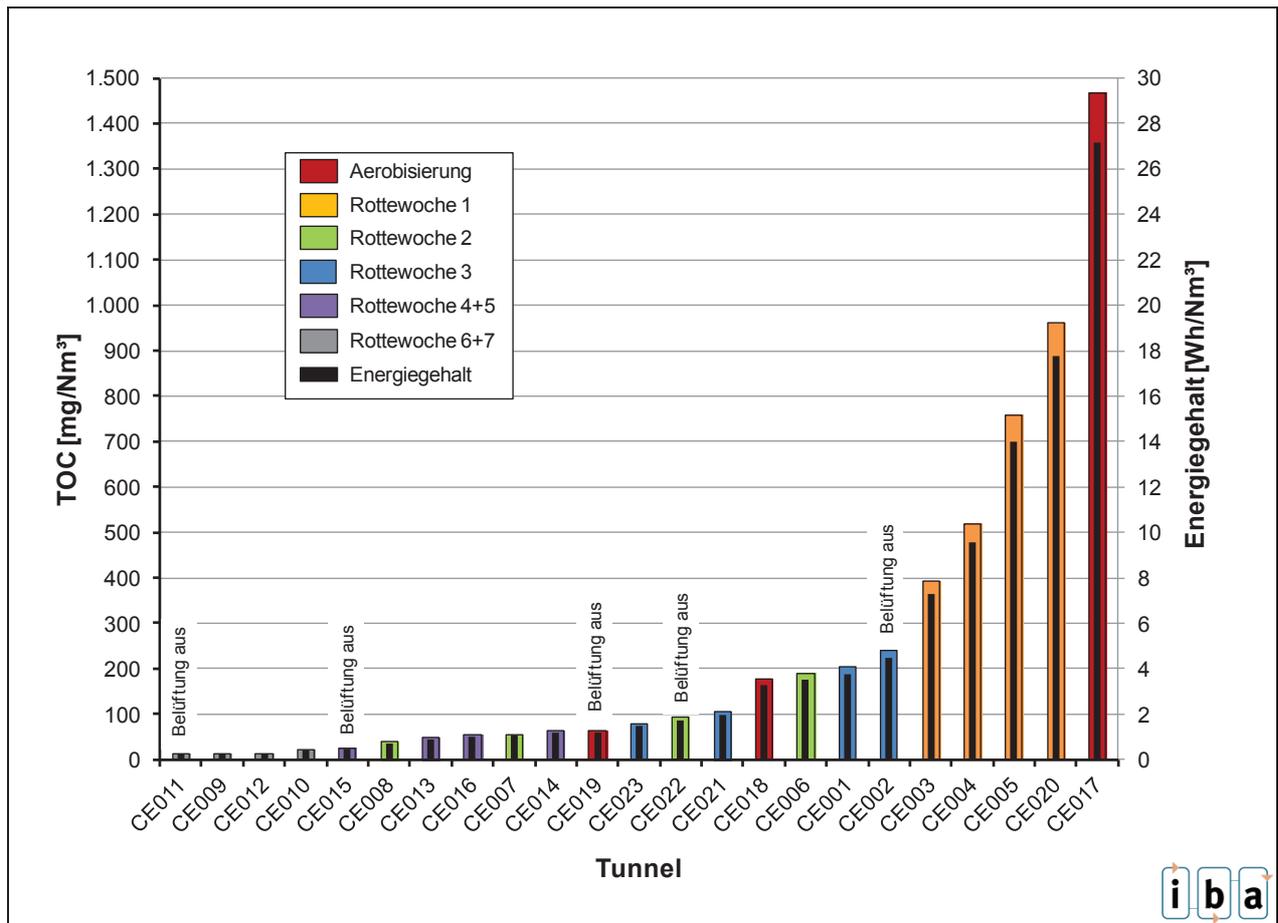


Abb. 6.1-3: TOC-Konzentration in den Rottetunneln der MBA Pohlsche Heide am 8.03.2012

Die TOC-Gehalte in der Abluft entsprechen Energiegehalten von $0,24 \text{ Wh/Nm}^3$ (Endphase), $7\text{-}13 \text{ Wh/Nm}^3$ (Hauptrottephase) und bis zu 27 Wh/Nm^3 (Eintrags-/Aerobisierungsphase).

Im Rahmen der weiteren Messzeiträume treten in KW 39 deutlich höhere TOC-Werte auf (Abb. 6.1-4). Die extrem hohen Werte im Aerobisierungstunnel von 9.500 mg C/Nm^3 deuten auf eine ausgeprägte Ausgasung von Gärresten hin.

Bei TOC-Gehalten von $4\text{-}6.000 \text{ mg C/Nm}^3$ in der Rotteweche 1 ist davon auszugehen, dass in manchen Chargen auch nach 1 Woche Belüftung die Restgehalte an Methan aus den Poren noch nicht vollständig ausgetrieben sind oder die Gasbildung aus den Gründen noch nicht vollständig zum Erliegen gekommen ist.

Die deutlich geringeren TOC-Gehalte in Charge 130 bei gleicher Rottezeit deuten auf eine erfolgreichere Aerobisierung der Gärreste hin. Die Teilfüllung des Tunnels (60 % der üblichen Menge) und die festgestellten höheren Abluftmengen aus dem Tunnel sind ein Indiz für eine bessere Belüftung des Materials im Tunnel und Erklärung für die gegenüber

den Werten aus Charge 128 überproportional geringeren TOC-Konzentrationen in Charge 130 (vgl. Anlage 3).

Im Vergleich zum Brennstoffbedarf einer RTO liegen die Energiegehalte der Abluft aus den Tunneln bis inkl. der Rottwoche 2 z. T. sehr deutlich über den für einen autothermen Betrieb der RTO erforderlichen TOC-Werten. Damit ist die Rottsteuerung der Aerobisierungstunnel sowie der Tunnel in den Rottwochen 1 und 2 entscheidend, um in der Mischung mit der übrigen Abluft aus der MBA einen TOC-Gehalt einzustellen, der möglichst nah am autothermen Betrieb der RTO liegt, sodass keine Zusatzenergie mehr erforderlich ist.

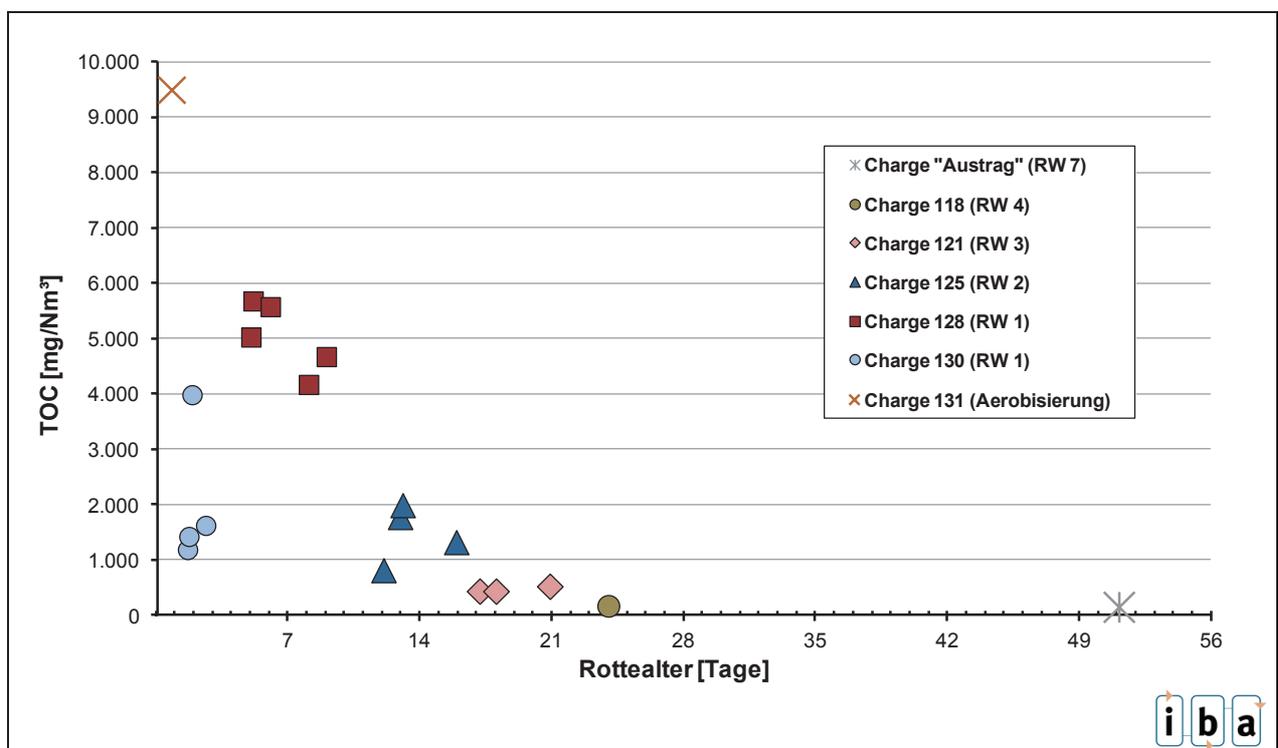


Abb. 6.1-4: TOC-Konzentrationen in den Rottetunneln der MBA Pohlsche Heide in der KW 39, 2013 – sortiert nach Rottealter

6.1.2.3 Ergebnisse MBA Hannover

Die periodisch schwankenden TOC-Gehalte in der Abluftsammelleitung spiegeln die Intervallbelüftung der Mietenfelder 1-5 wieder. Die höchsten Werte von bis zu 6.000 mg C/Nm³ treten wiederkehrend bei Absaugung der Mietenfelder 1 und 2 auf. Demgegenüber weist die Abluft aus den nachfolgenden Mietenfeldern nur Gehalte von 600 bzw. 400 mg C/Nm³ auf. Auch in diesem Fall treten die Restausgasungen aus den Gärresten überwiegend innerhalb der ersten 2 Rottwochen auf. Messungen an den Einzelmieten ergaben in Miete 1 TOC-Werte von ca. 7.000 mg C/Nm³ und Miete 2

Werte von ca. 2.700 mg C/Nm³. Demzufolge wurde das mit den Gärresten eingetragene Restbiogas trotz niedriger Temperaturen und geringer Belüftungsrate vorrangig (ca. 70 %) schon im Wochenfeld 1 erfasst. Die absolute Höhe der TOC-Werte wird bestimmt durch die reduzierten Abluftmengen im Untersuchungszeitraum. Die generelle Charakteristik dürfte auch für andere Betriebszustände gelten.

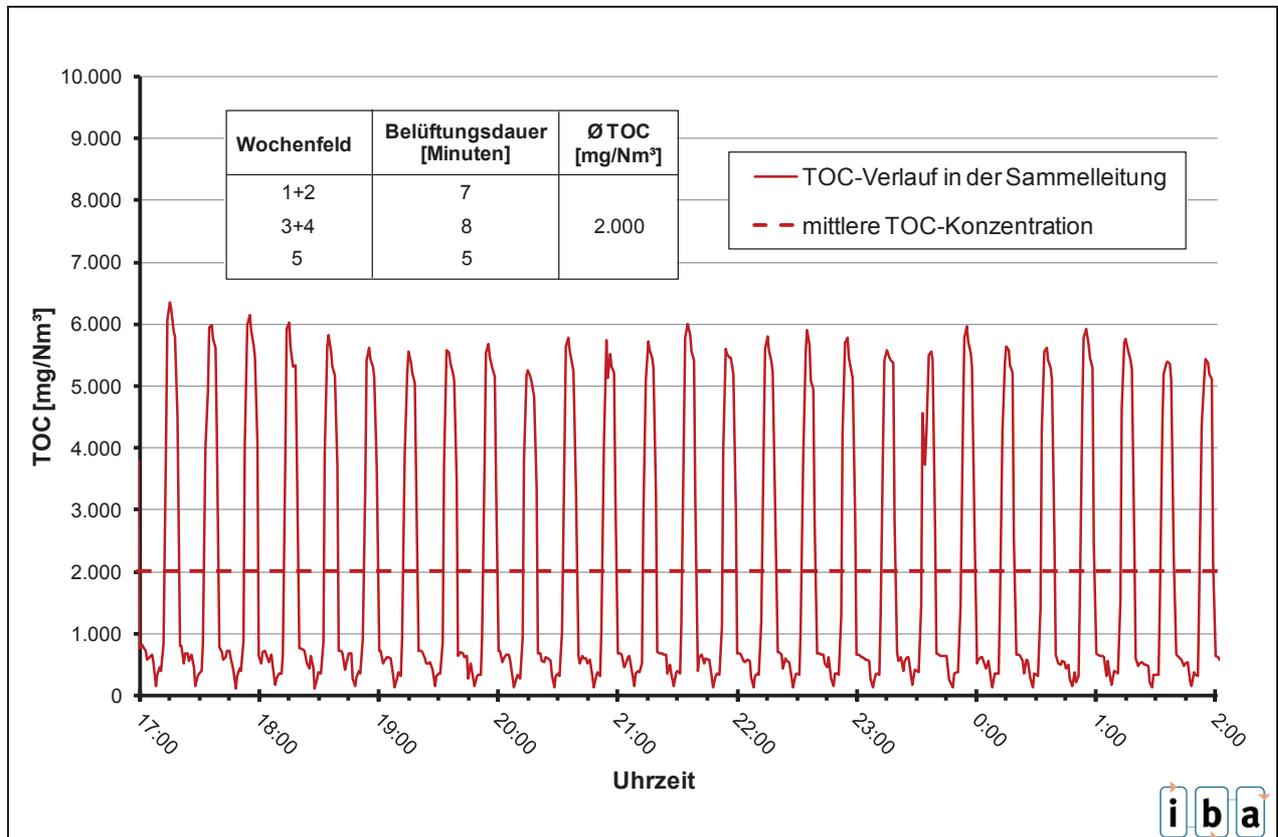


Abb. 6.1-5: TOC-Konzentrationen in der Mietenabluftsammelleitung der MBA Hannover am 21.11.2013 (Rotte B), Rottefelder 1-5, Saugbetrieb

6.1.3 Konzentriertes Austreiben von Siloxanen

6.1.3.1 Ergebnisse MBA Rhein-Lahn

Die Freisetzung der Siloxane in die Abluft erfolgt ähnlich der Charakteristik der TOC-Werte. Auf Grund der manuellen Rottesteuerung wurden Siloxankonzentrationen von 27 mg/Nm³ in der (reduziert gehaltenen) Abluftmenge nachgewiesen, die nach weiteren 6 Stunden auf ca. 9 mg/Nm³ abfielen. Die höchsten Siloxanwerte sind bei Anstieg der Ablufttemperatur bis auf ca. 50 °C und damit vor Erreichen der maximalen Ablufttemperatur aufgetreten.

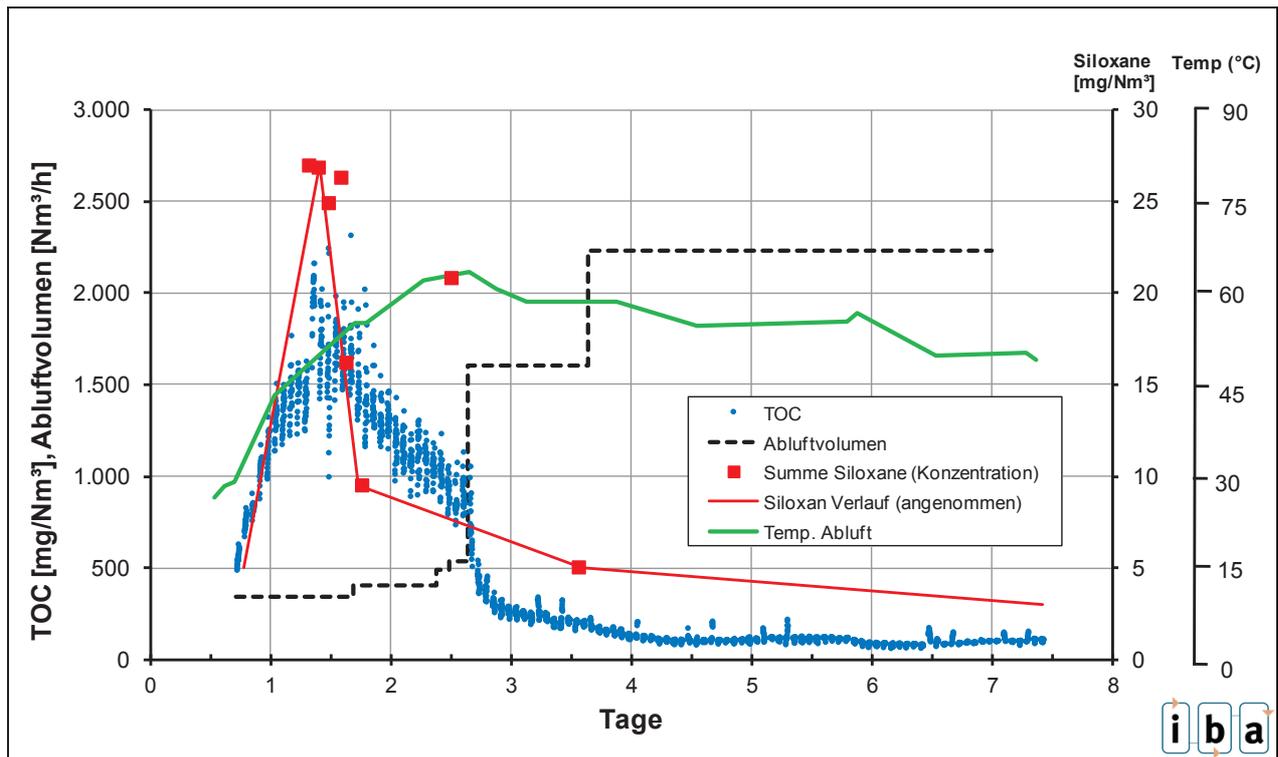


Abb. 6.1-6: Entwicklung der Siloxankonzentrationen in der Rottewoche 1 der MBA Rhein-Lahn

Aus dem Vergleich mit den freigesetzten Siloxanfrachten wird jedoch ersichtlich, dass nach einem kurzen Rückgang der Emissionen im stationären Zustand (d. h. ohne Veränderung der Belüftungsverhältnisse) die Freisetzung von Siloxanen [in g/h] bei Erhöhung der Abluftmengen in den ersten 4 Tagen auf gleichem Niveau von ca. 8 g/h verbleibt (Abb. 6.1-7). Nach dem Umsetzen des Materials in Rottetunnel 2 treten wiederum zu Beginn bei reduzierten Abluftmengen vergleichbar hohe Konzentrationsspitzen wie in Rottewoche 1 auf (Abb. 6.1-8).

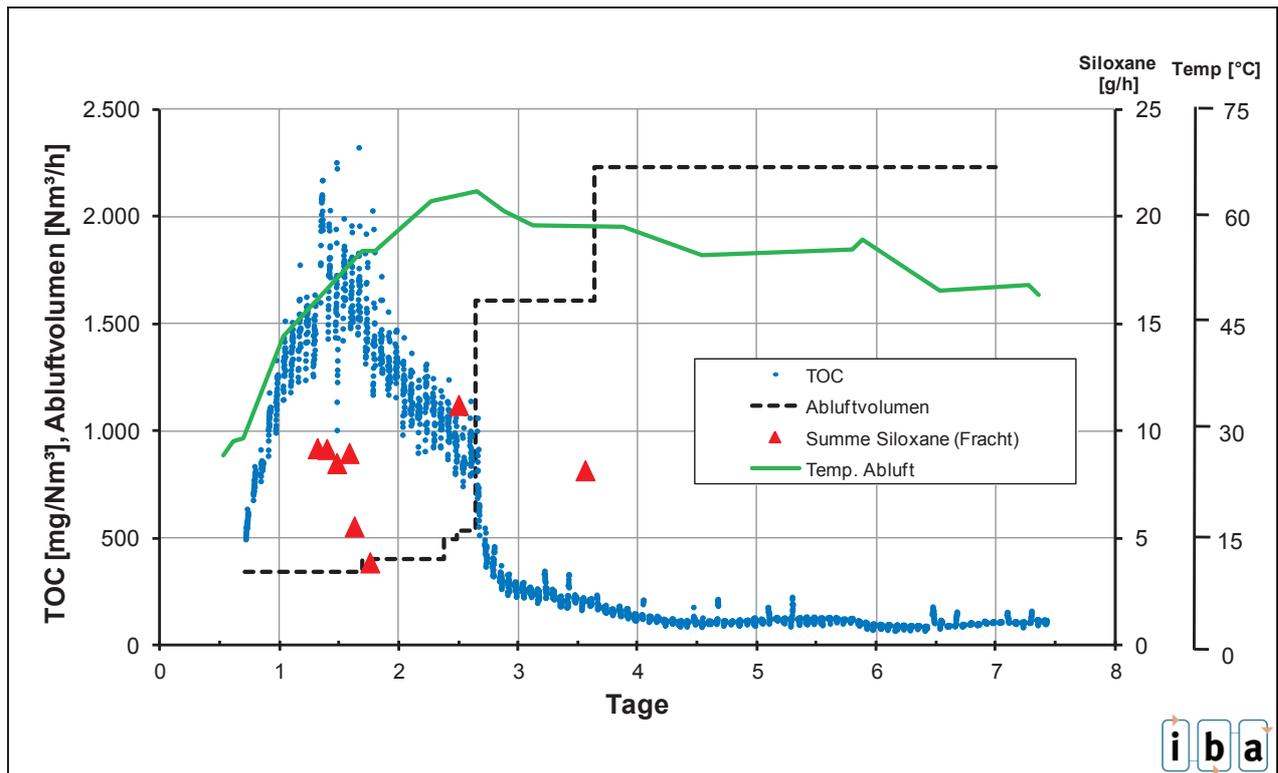


Abb. 6.1-7: Entwicklung der Siloxanfrachten in der Rottewoche 1 der MBA Rhein-Lahn

Auch in Rottewoche 2 ist jedoch zu erkennen, dass die Emissionsfrachten nur unwesentlich unter denen der Rottewoche 1 liegen. Auch hier ist der Effekt aufgetreten, dass bei starker Erhöhung der Frischluftmengen kurzzeitig ein auffallend hoher Siloxanaustrag erfolgt.

Inwieweit dafür der Rückgang der Temperaturen oder der relativen Feuchtigkeit der Zuluft zum Tunnel (als Mischung aus gesättigter Umluft und ungesättigter Frischluft) Ursache ist, kann derzeit noch nicht abschließend beantwortet werden.

Die gemessenen Siloxane in der Rottewoche 2 erreichen Spitzen-Konzentrationen von $27,5 \text{ mg/Nm}^3$ ebenfalls vor dem Temperaturmaximum und fallen anschließend auf 3 mg/Nm^3 ab. Eine qualitative Korrelation mit dem Verlauf der TOC-Konzentrationen ist wie in der Rottewoche 1 deutlich erkennbar.

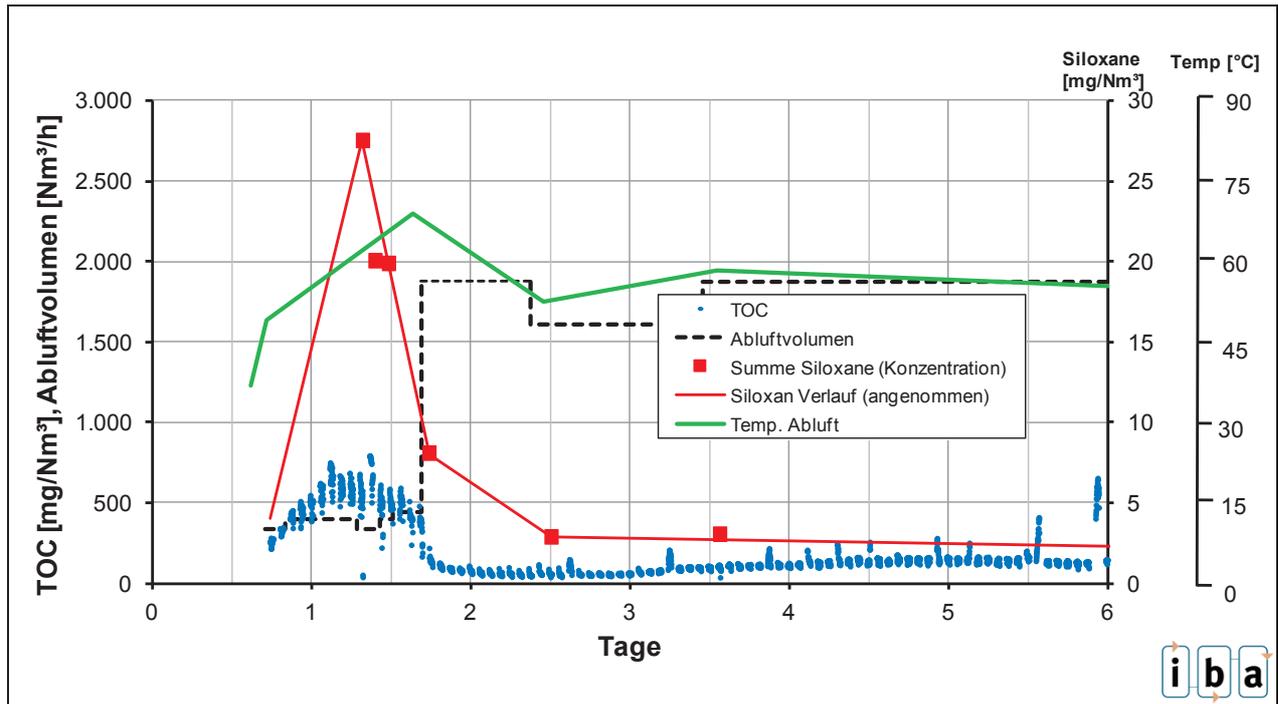


Abb. 6.1-8: Entwicklung der Siloxankonzentrationen in der Rottwoche 2 der MBA Rhein-Lahn

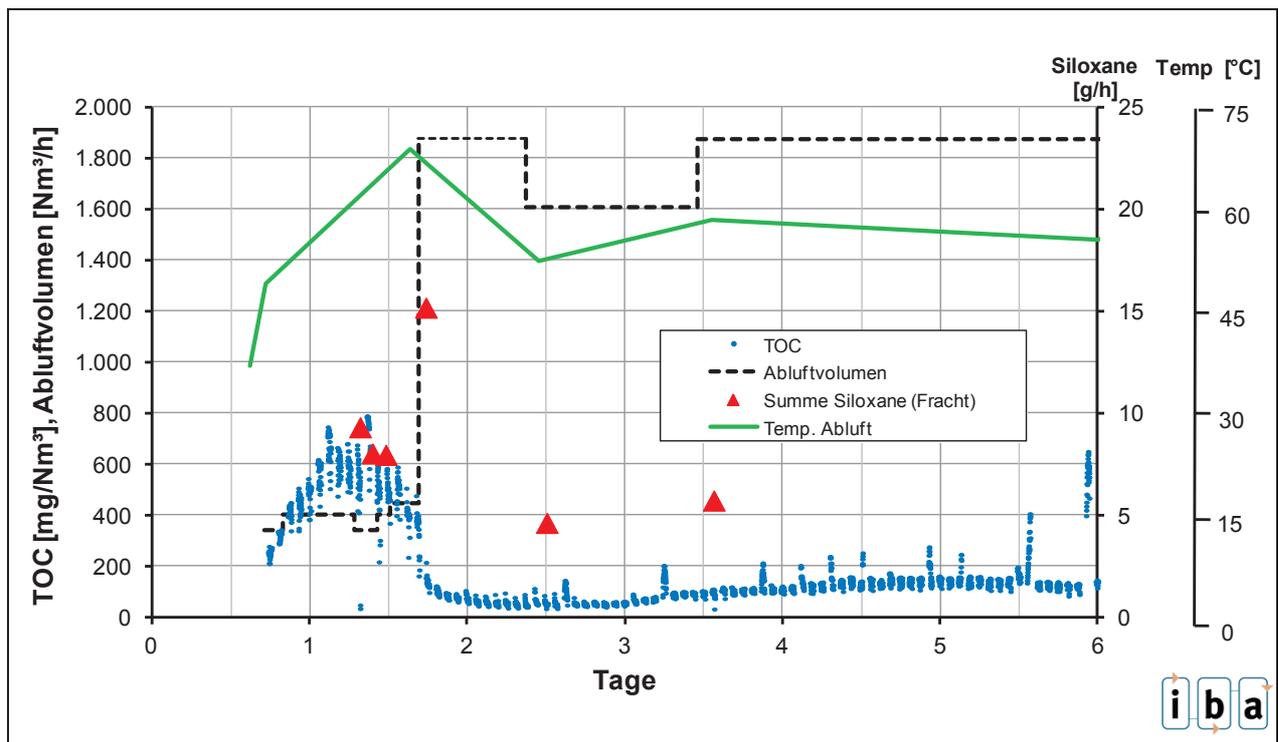


Abb. 6.1-9: Entwicklung der Siloxanfrachten in der Rottwoche 2 der MBA Rhein-Lahn

6.1.3.2 Ergebnisse MBA Pohlsche Heide

In der MBA Pohlsche Heide wurden Siloxanproben in der Abluft aus verschiedenen Tunneln unterschiedlichen Rottealters genommen. Für den Zeitpunkt jeder Probe wurde der Rottezustand hinsichtlich Temperatur, Rottealter, CH₄- und TOC-Konzentration sowie Abluftmenge aufgenommen oder ermittelt. Anhand dieser Daten war eine detaillierte Untersuchung der Siloxanfreisetzung hinsichtlich möglicher Abhängigkeiten zu den genannten Parametern möglich. Im Folgenden werden die wesentlichen Erkenntnisse dieser Auswertung vorgestellt. Die Anlage 3 beinhaltet für tiefergehende Informationen eine ausführliche Zusammenstellung der Ergebnisse.

Für ein besseres Verständnis der folgenden Ergebnisse (Abb. 6.1-10 bis Abb. 6.1-13) ist vorab zu erwähnen, dass die Siloxanfreisetzung als spezifische Fracht in mg/h*Mg BA ausgewiesen ist. Dieses dient vor allem der Normierung und Vergleichbarkeit von Siloxan-Proben unterschiedlicher Rottesysteme und Anlagen. Die Siloxan-Probenahmen in der MBA Pohlsche Heide fanden innerhalb einer Woche aus verschiedenen Rottetunneln statt. Diese werden im Folgenden als Chargen bezeichnet und sind in den Abbildungen entsprechend gekennzeichnet.

Rottealter

Abb. 6.1-10 zeigt die Siloxanfreisetzung in Abhängigkeit vom Rottealter der beprobten Materialien. In der Darstellung ist deutlich erkennbar, dass die Freisetzung mit zunehmendem Rottealter tendenziell abnimmt. Die höchsten Frachten wurden mit über 90 mg/h*Mg BA in der Rottewoche 1 (Charge 130) festgestellt. Ab Rottewoche 3 werden hingegen noch maximal 15 mg/h*Mg BA freigesetzt. In der Rottewoche 7 ist nur noch eine geringe Fracht von 3 mg/h*Mg BA festzustellen. Eine Besonderheit stellt die Charge 130 (RW 1) dar, die mit ihren Frachten deutlich unter denen der Charge 125 (RW 2) liegt. Die Begründung hierfür ist, dass die Charge 128 vor dem Umsetzen in die Rottewoche 1 bereits 4 Tage in einem Aerobisierungstunnel belüftet wurde und dadurch bereits ein erheblicher Anteil der Siloxane freigesetzt wurde. Die Charge 130 hingegen lag nur ca. 48 Stunden in der Aerobisierung emittiert daher erst verstärkt nach dem Eintrag in den 1. Tunnel der Intensivrotte. Zudem beinhaltete die Charge 130 nur 60 % der durchschnittlichen Materialmenge pro Tunnel. Durch die geringere Schütthöhe war voraussichtlich eine bessere Belüftung des Materials mit schnellerer Temperaturentwicklung gegeben. Eine vermehrte Siloxanfreisetzung durch diesen Effekt liegt nahe.

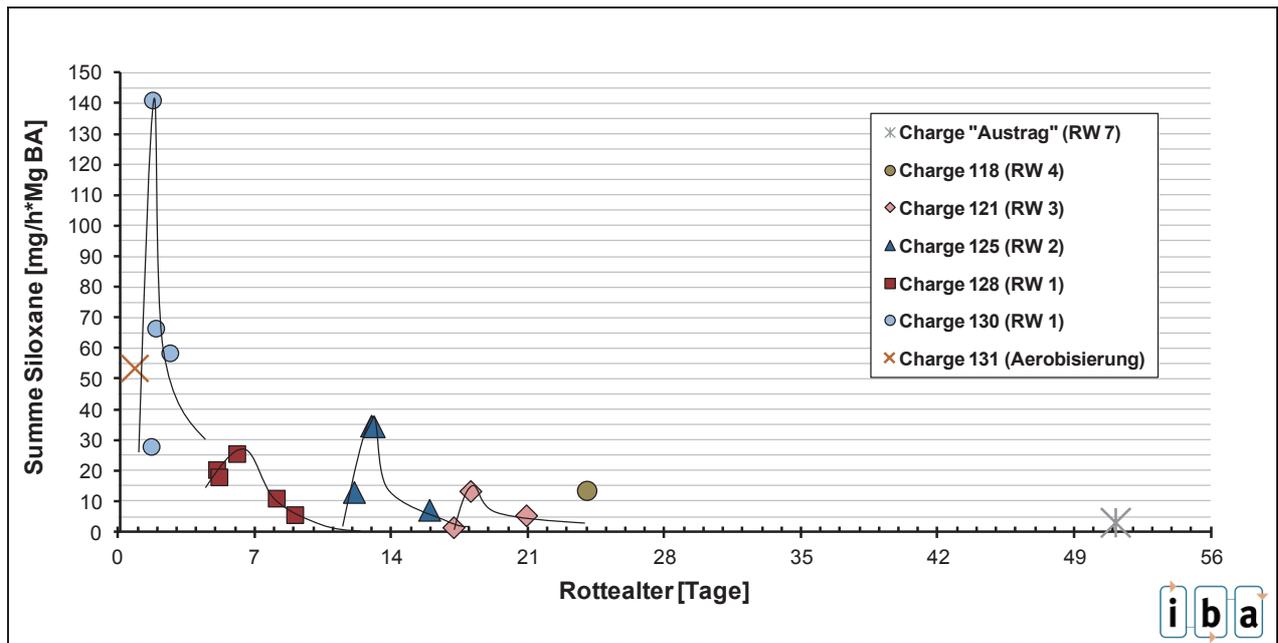


Abb. 6.1-10: Siloxanfreisetzung in Abhängigkeit vom Rottealter

Die erkennbaren Fracht-Spitzen der einzelnen Chargen werden mit Hilfe der folgenden Abbildung erläutert.

Umsetzen und Belüftungsstart

Vor dem Hintergrund der festgestellten Fracht-Spitzen im Verlauf der Rotte zeigt Abb. 6.1-11 die Siloxanfreisetzung in Abhängigkeit vom Umsetzen und Belüftungsstart der jeweiligen Rotteweche. Die X-Achse stellt hierbei die Stunden dar, die nach jedem Umsetzvorgang und Belüftungsstart der einzelnen Chargen vergangen sind. Anhand dieser Anordnung lässt sich eindeutig erkennen, dass die höchste Siloxanfreisetzung grundsätzlich zu Beginn (innerhalb der ersten 36 Stunden) einer Rotteweche stattfindet und im weiteren Verlauf unterschiedlich stark abnimmt.

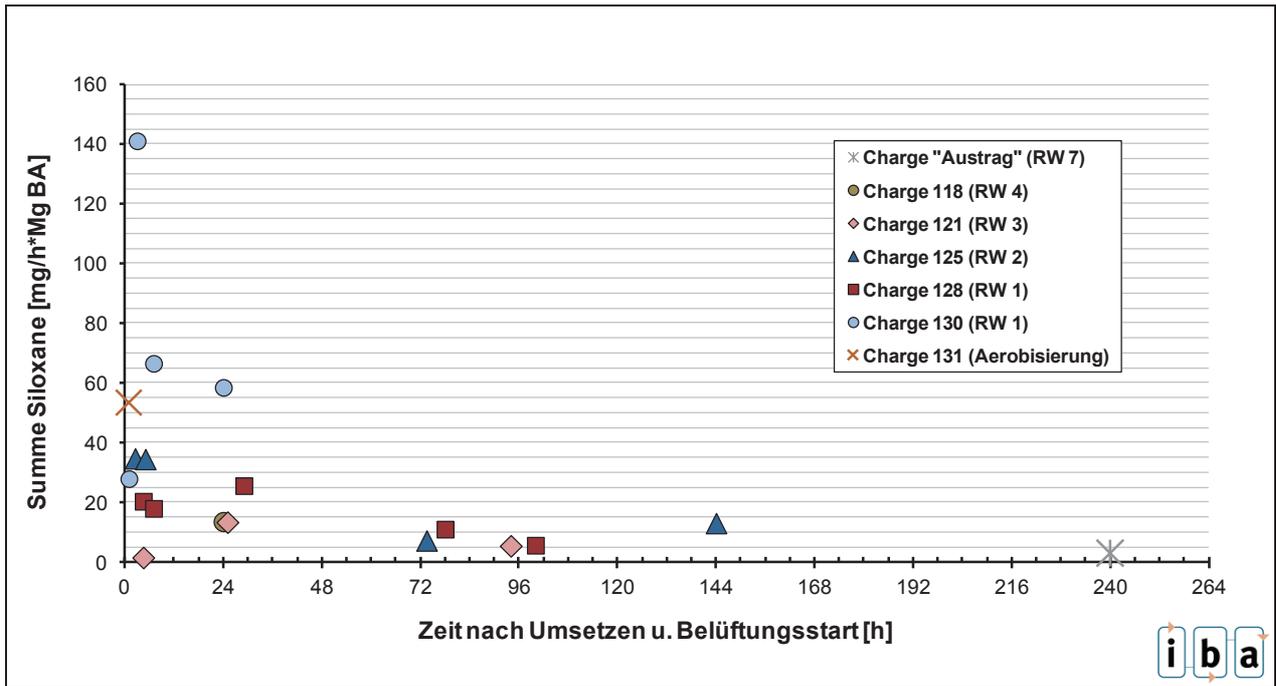


Abb. 6.1-11: Siloxanfreisetzung in Abhängigkeit vom Umsetzen u. Belüftungsstart

Temperatur

Aus der Darstellung in Abb. 6.1-12 ist grundsätzlich eine Abhängigkeit zwischen Temperatur und Siloxanfreisetzung ersichtlich, wobei die Abhängigkeit mit dem Rottealter abnimmt.

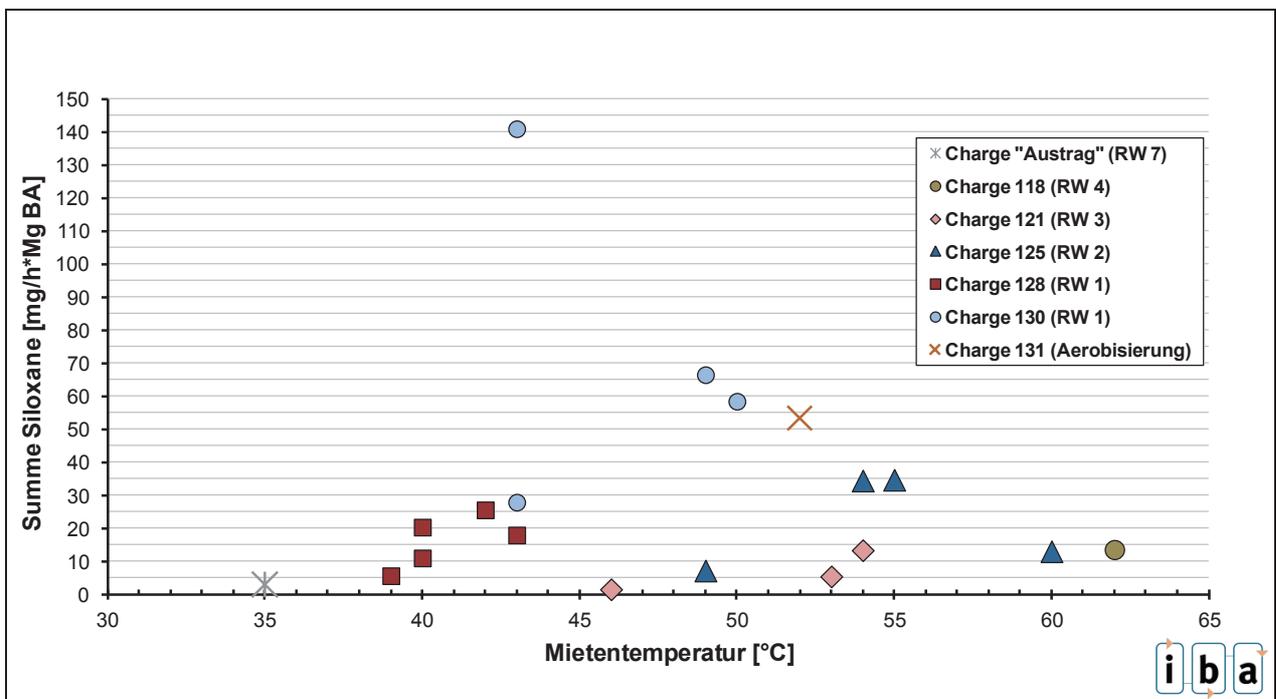


Abb. 6.1-12: Siloxanfreisetzung in Abhängigkeit von der Temperatur im Rottegut

Anaerobe Milieubedingungen

Abb. 6.1-13 zeigt die spezifischen Siloxanfrachten in Abhängigkeit von dem Methan-Gehalt in der Abluft. Eine Tendenz, die eine erhöhte Siloxanfreisetzung bei anaeroben Milieuverhältnissen vermuten lässt kann anhand dieser Ergebnisse nicht festgestellt werden. Niedrige und hohe Siloxanfrachten sind sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Methan-Gehalten vorzufinden. Auch bei Betrachtung der Frachten innerhalb der einzelnen Chargen lässt sich keine Tendenz erkennen. Anhand dieser Ergebnisse kann daher gefolgert werden, dass hier kein Zusammenhang zwischen der Siloxanfreisetzung und anaeroben Milieubedingungen in der Rotte besteht.

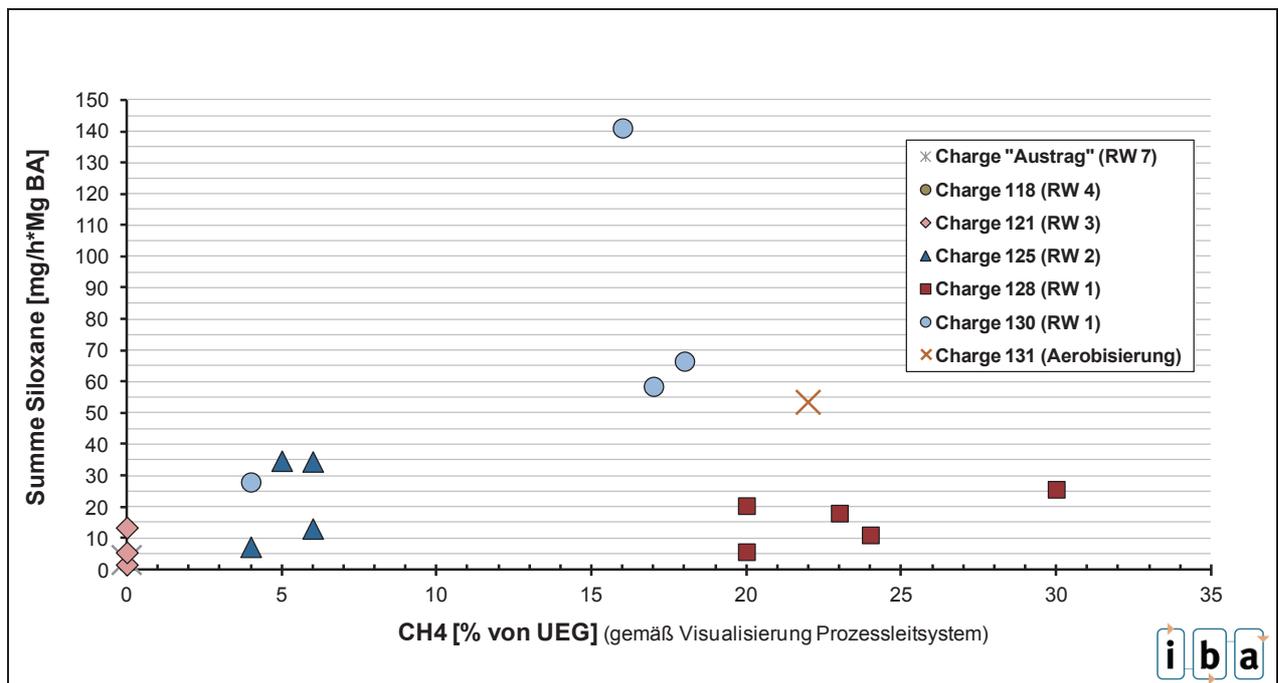


Abb. 6.1-13: Siloxanfreisetzung in Abhängigkeit vom Methangehalt in der Mietenabluft

6.1.3.3 Ergebnisse MBA Hannover

Die Freisetzung von Siloxanen weist vom zeitlichen Auftreten Unterschiede zu den untersuchten Tunnelrotten auf, die sich jedoch mit der späteren Temperaturentwicklung in der Wandermiete erklären lassen. Die höchsten Siloxankonzentrationen und -frachten treten in der Wandermiete erst in Rottewoche 3 und 4 auf, nachdem erstmals auch Ablufttemperaturen von 60 °C erreicht wurden. Die Temperaturen und Luftmengen in den Rottewochen 1 und 2 reichten mit 40 °C offensichtlich nicht zu einem relevanten Ausstrippen von Siloxanen (Abb. 6.1-14).

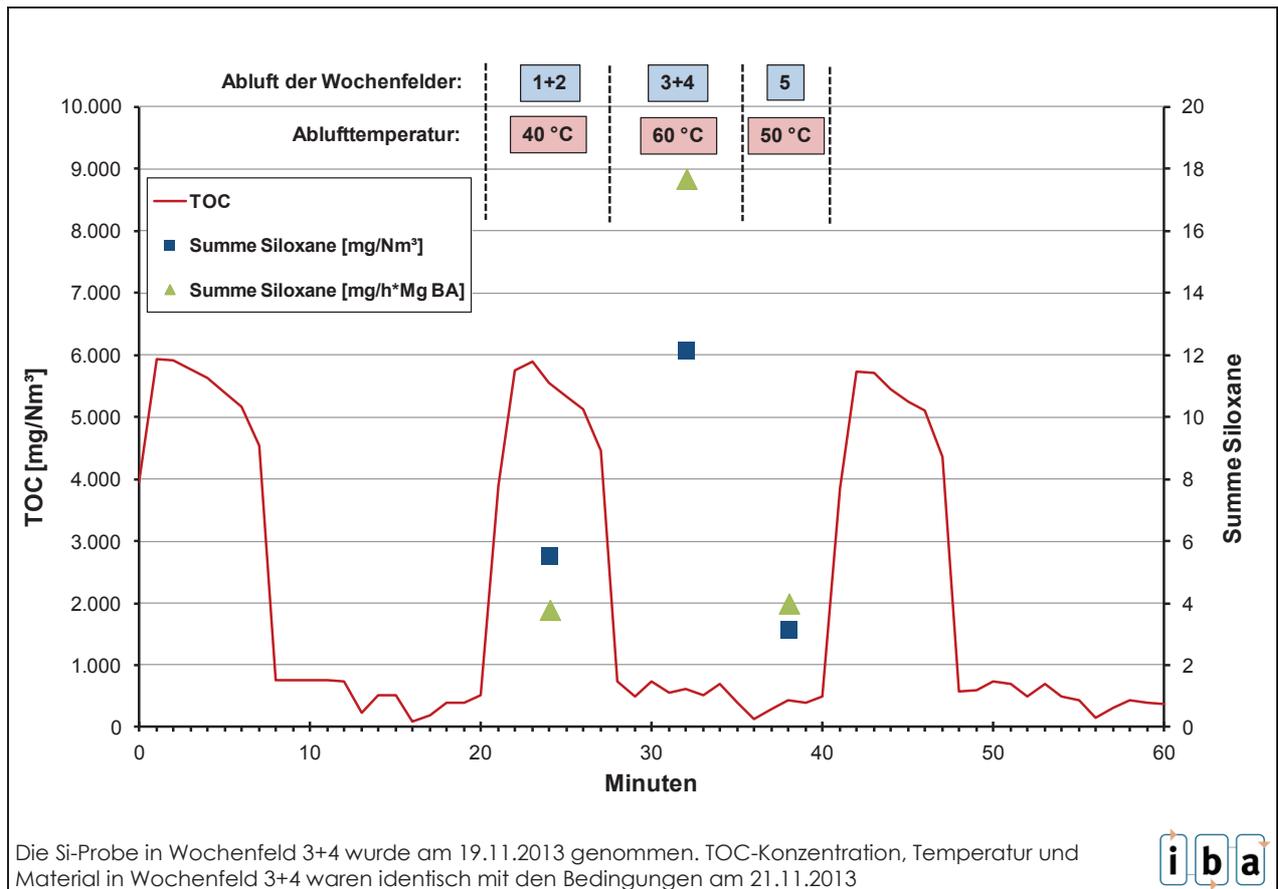


Abb. 6.1-14: Siloxane und TOC in der Abluftsammeleitung der Mietenfelder 1-5 der MBA Hannover am 21.11.2013 (Rotte B)

Temperaturaufzeichnungen aus dem Steuerungssystem der MBA bestätigen, dass der wesentliche aerobe Abbau der Organik erst in Rottwoche 3 beginnt und die Prozess-temperatur ihren Höhepunkt in Rottwoche 4 aufweist. In den Wochenfeldern 1 und 2 liegt die Temperatur hingegen noch bei relativ niedrigen 40 °C (im Mittel). Eine Siloxanfreisetzung findet in den ersten beiden Rottwochen kaum statt. Sie liegt auf gleichem Niveau wie in der abklingenden Rottwoche 5. Die Temperatur in der Rottwoche 5 ist zwar um 10 °C höher als zu Rottebeginn (Woche 1+2), jedoch ist anzunehmen dass eine weitgehende Freisetzung in Rottwoche 3 und 4 bereits erfolgt ist.

Bei Betrachtung der TOC-Konzentrationen lässt sich kein Zusammenhang zu der Siloxanfreisetzung erkennen. Die sehr hohen Konzentrationen in Rottwoche 1 und 2 resultieren nahezu vollständig aus der Methanabgasung der Gärreste.

6.1.3.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse - Siloxane

Im Rahmen des F+E-Projekts wurden drei MBA-Anlagen bezüglich der Siloxanfreisetzung in der Rotte untersucht. Die MBA-Anlagen unterscheiden sich in der Art der

Rotteverfahren, in dem Anteil der Feinfraktion zur Vergärung sowie in der Korngröße der Feinfraktion bzw. dem Siebschnitt zur BA. Die einzelnen Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen und Versuche in den Anlagen wurden oben bereits erläutert. Die dargestellten Ergebnisse der Untersuchungen in der MBA Pohlsche Heide wurden zudem hinsichtlich einer Betrachtung sämtlicher Siloxan-Probenahmen in den drei untersuchten Anlagen erweitert. Die wesentlichen Einflüsse auf die Siloxanfreisetzung konnten in dieser Gesamtbetrachtung bestätigt werden. Anhang 5 beinhaltet die Ergebnisbilder.

Im Folgenden wird eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse dargestellt und diskutiert. Hierfür wurde auf Basis der Einzelergebnisse die charakteristische Siloxanfreisetzung in den Rotten der drei MBA-Anlagen modelliert. Zudem erfolgte eine Berechnung der Siloxanfrachten die über das Biogas aus den Abfällen der Anlagen freigesetzt werden. Aufgrund dieser ganzheitlichen Betrachtung wurde erstmals ein direkter Vergleich der Siloxanfreisetzung in unterschiedlichen MBA-Anlagen ermöglicht.

Abb. 6.1-15 zeigt zunächst die charakteristische Siloxanfreisetzung über den gesamten Rotteprozess der drei untersuchten MBA-Anlagen. Für eine direkte Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Anlagen wurde die Siloxanfreisetzung auf die Einheit $\text{g/h} \cdot \text{Mg BA}$ normiert. Der dargestellte Rotteverlauf entspricht den Rottewochen mit Ablufffassung in den einzelnen Anlagen. Der Rotteverlauf der MBA Pohlsche Heide setzt sich somit aus 2,5 Tagen in Aerobisierungstunneln und anschließend 7 Rottewochen im Tunnel zusammen. Damit weist die MBA Pohlsche Heide mit durchschnittlich 51,5 Tagen die längste Rottezeit auf. Im Vergleich hierzu liegt die MBA Hannover bei 6 Rottewochen und die MBA Rhein-Lahn bei 5 Rottewochen im geschlossenen System.

Die modellierten Verläufe zeigen abhängig von der MBA-Anlage erhebliche Unterschiede in der Charakteristik der Siloxanfreisetzung. Insbesondere unterscheidet sich der Verlauf in der MBA Hannover (Tafelmiete) von den anderen beiden Anlagen (Tunnelrotten). Eine verstärkte Siloxanfreisetzung findet hier erst mit Beginn der Rottewoche 3 statt und flacht in der Rottewoche 4 wieder ab. Eine Begründung für dieses Verhalten liefert vor allem die späte Temperaturentwicklung in der Tafelmiete der MBA Hannover. Der wesentliche aerobe Abbau der Organik und somit auch ein merkbarer Temperaturanstieg hat im Untersuchungszeitraum erst in Rottewoche 3 eingesetzt. Wie Kapitel 6.1.3.3 zeigt, bestätigen die gemessenen Siloxankonzentrationen auch hier die Korrelation zur Temperatur. In Zeiten, in denen schon im Wochenfeld 2 die Temperaturen in der Miete ansteigen, wird sich die Siloxanfreisetzung zeitlich und räumlich nach vorne verlagern.

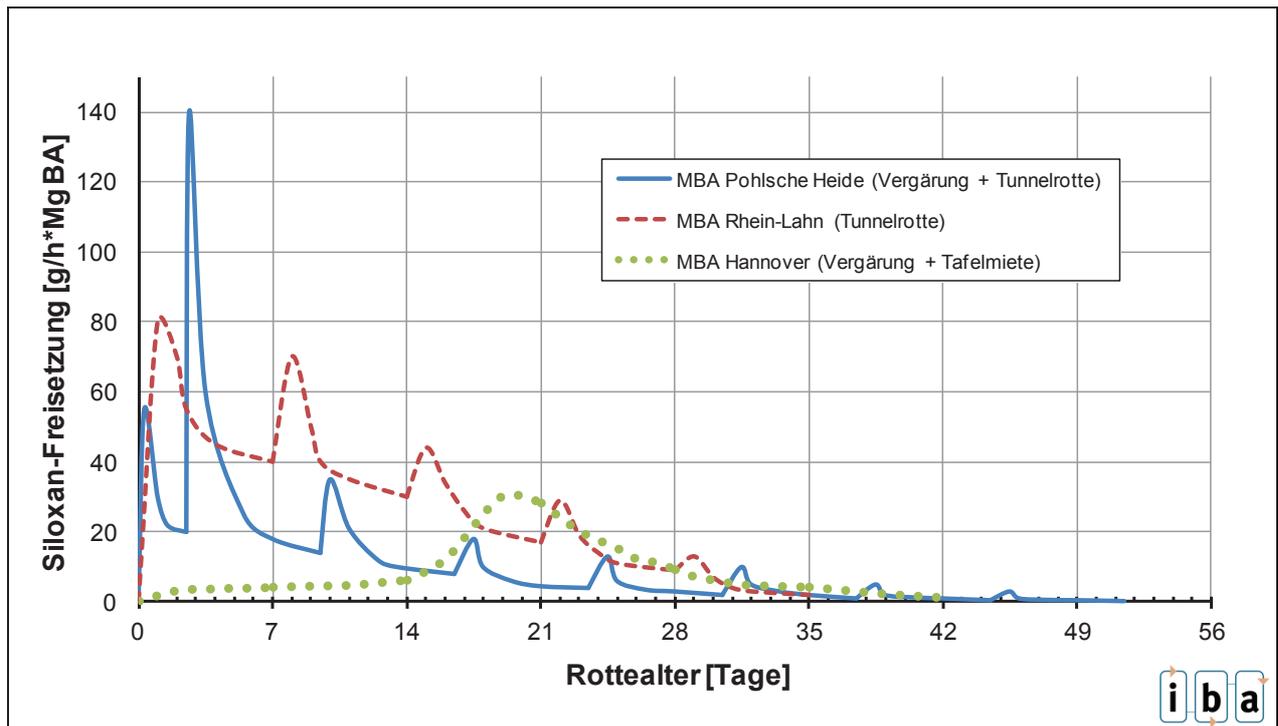


Abb. 6.1-15: Charakteristische Siloxanfreisetzung in der Rotte unterschiedlicher MBA-Anlagen

Im Gegensatz zur MBA Hannover findet in den Rottetunneln der MBA Pohlische Heide und der MBA Rhein-Lahn ein starker Temperaturanstieg innerhalb weniger Stunden nach Belüftungsstart statt. Die Auswertung der Siloxan-Proben zeigt zudem in beiden Anlagen charakteristische Fracht-Spitzen kurz nach Belüftungsstart. Das Grundniveau der Freisetzung liegt in der MBA Rhein-Lahn jedoch wesentlich höher als in der MBA Pohlische Heide. Eine Begründung hierfür kann an mehreren Faktoren festgemacht werden. Zum Einen lag das Temperaturniveau in den Rottetunneln der MBA Rhein-Lahn (58–68 °C in Rottewoche 1 u. 2) deutlich höher als in der MBA Pohlische Heide (43–60 °C in Rottewoche 1 u. 2), wodurch eine verstärkte Freisetzung angenommen wird. Zum Anderen wird die Feinfraktion in der MBA Rhein-Lahn nur aerob behandelt. Es erfolgt somit kein Austrag von Siloxanen über den Biogaspfad. Das Rottematerial ist dadurch wesentlich struktureicher. Dieses ist zum Einen vorteilhaft für eine möglichst gleichmäßige Belüftung des Abfalls, aber verstärkt auch den Austrag von Siloxanen über den Luftweg. Ein zusätzlicher Einfluss auf die höhere Siloxanfreisetzung in der MBA Rhein-Lahn kann zudem durch die größere Körnungsgröße des Materials von 100 mm nicht ausgeschlossen werden. Durch den größeren Siebschnitt zur BA könnten zusätzliche mit Siloxanen belastete Abfallfraktionen in die Rotte gelangen.

Abb. 6.1-16 zeigt analog der oben dargestellten Verläufe die kumulierte Siloxanfreisetzung in der Rotte. Die sich bereits andeutenden Unterschiede hinsichtlich der Quantität der Freisetzung in den drei MBA-Anlagen sind hier nun deutlich erkennbar. Nach nur 5 Rottewochen erreicht die Siloxanfreisetzung in der Rotte der MBA Rhein-Lahn 23,3 g/Mg BA und liegt damit deutlich über den spezifischen Frachten der MBA Pohlsche Heide (13,2 g/Mg BA) und der MBA Hannover (8,8 g/Mg BA). Die dargestellten Frachten enthalten jedoch noch nicht den Siloxan-Austrag über das Biogas, der für eine Gesamtbetrachtung bei der MBA Pohlsche Heide und der MBA Hannover noch zu berücksichtigen ist. Hierauf wird im weiteren Verlauf noch eingegangen.

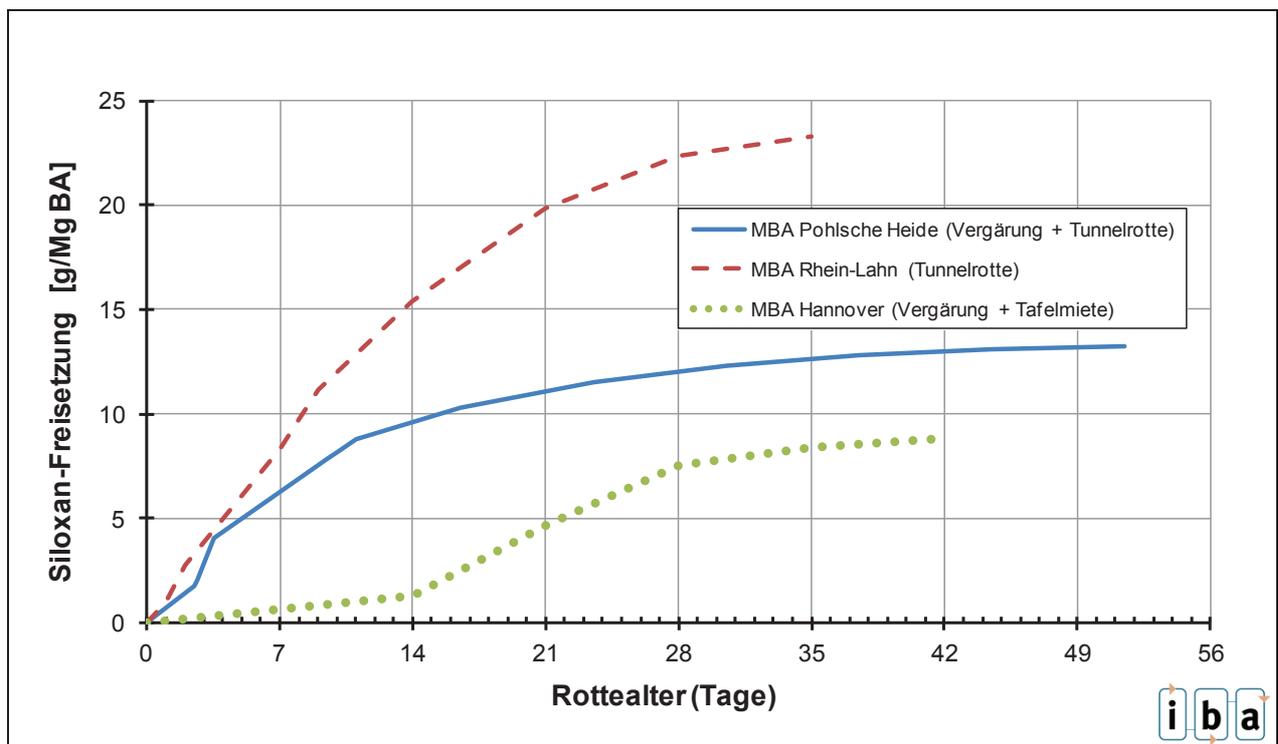


Abb. 6.1-16: Kumulierte Siloxanfreisetzung in der Rotte unterschiedlicher MBA-Anlagen

In der MBA Rhein-Lahn konnten 66 % der insgesamt freigesetzten Siloxane innerhalb der ersten 2 Wochen erfasst werden. Gleichwohl setzt sich der Austrag von Siloxan mit fortschreitendem biologischen Abbau auch in den folgenden 3 Wochen fort.

In der MBA Pohlsche Heide liegt der Anteil der freigesetzten Siloxane nach Aerobisierung und 2. Rottewoche bei 78 % (10,3 g/Mg BA) und nach der 1. Rottewoche bei immerhin 59 % (7,8 g/Mg BA) der Gesamt-Freisetzung in der Rotte. In der MBA Pohlsche Heide hängt der Zeitpunkt der Freisetzung von Siloxanen im Wesentlichen von der Temperaturentwicklung in der Aerobisierungsphase und im Tunnel der 1. Rottewoche ab. Je

schneller und höher hier eine Temperaturentwicklung einsetzt, desto höher ist der ausgestrippte Siloxananteil.

Einer getrennten Behandlung dieser Abfallteilströme in der untersuchten RTO mit Kugelschüttung stehen allerdings die sehr hohen Methan- und damit Energiegehalte der Abluft entgegen.

Im Vergleich zur Tunnelrotte der MBA Rhein-Lahn weist die Freisetzung in der MBA Pohlsche Heide ein niedrigeres Niveau auf. Eine Begründung hierfür wurde oben bereits genannt. Auch unter Berücksichtigung der Siloxanfreisetzung in der Vergärung der MBA Pohlsche Heide wird die Gesamtfracht der MBA-Rhein-Lahn deutlich unterschritten. Abb. 6.1-17 zeigt die Zusammenstellung der Gesamtfrachten inklusive dem Siloxanaustrag über das Biogas. Die Siloxanfreisetzung über das Biogas liegt bei der MBA Pohlsche Heide bei 1 g/Mg BA und macht damit einen Anteil an der Gesamtfracht von 7 % aus. Insgesamt werden somit 14,2 g Siloxane/Mg BA in der MBA Pohlsche Heide freigesetzt.

Die MBA Hannover weist in Bild Abb. 6.1-16 mit 8,8 g/Mg BA die geringste Siloxanfreisetzung in der Rotte auf. Als Ursache hierfür können mehrere Gründe aufgeführt werden. Die MBA Hannover weist von den drei untersuchten Anlagen den größten Anteil zur Vergärung auf. Nur 15 % des Materials in die BA werden direkt in die Rotte gegeben. Durch den hohen Anteil an dem feucht-nassem Material erfolgt die Belüftung wesentlich ungleichmäßiger als bei Material mit mehr Strukturmaterial und großem Porenvolumen. Es besteht daher Grund zur Annahme, dass ein Teil der Siloxane im Material verbleibt und nicht über den Luftweg mit ausgetragen wird. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass die Siloxane verstärkt beim Umsetzen der Miete freigesetzt werden und über die Hallenluft aus dem System zur RTO geführt werden. Dagegen spricht jedoch, dass bei Untersuchungen von VIELHABER/NÜLLE [2008] im Gesamtabluftstrom vor RTO vergleichbare Frachten wie bei der vorliegenden Bilanzierung nur der Mietenabluft festgestellt wurden, d. h. über die Mietenabluft wird der überwiegende Anteil an Siloxanen erfasst. Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Effekt bei dem Prinzip der Tafelmiete ist der fehlende Umluftanteil bei der Belüftung. In Rottetunneln werden durch die Umlufführung um 3-5fach höhere Belüftungsraten gefahren, die die Überführung von Siloxanen in die Gasphase eventuell begünstigen.

Die Siloxanfreisetzung über das Biogas beträgt in der MBA Hannover 4,3 g/Mg BA. Das entspricht einem Anteil von 33 %, gemessen an der gesamten Siloxanfreisetzung in

Höhe von 13,1 g/Mg BA. Der Austrag über das Biogas ist damit wesentlich größer als in der MBA Pohlsche Heide. Dieses liegt jedoch nicht nur an den höheren Siloxankonzentrationen im Biogas der MBA Hannover, sondern im Wesentlichen an der hohen spezifischen Biogasmenge in Nm³/Mg BA. Diese entspricht dem Zweifachen der MBA Pohlsche Heide und führt damit zu dem geringeren Eintrag von Siloxanen in die RTO. Trotz der relativ hohen Freisetzung über das Biogas ist die gesamte Siloxanfreisetzung in der MBA Hannover jedoch am geringsten. Inwieweit die belüftungsspezifischen Eigenschaften einer Tafelmiete für die niedrige Freisetzung in der Rotte verantwortlich sind, ist oben erläutert worden.

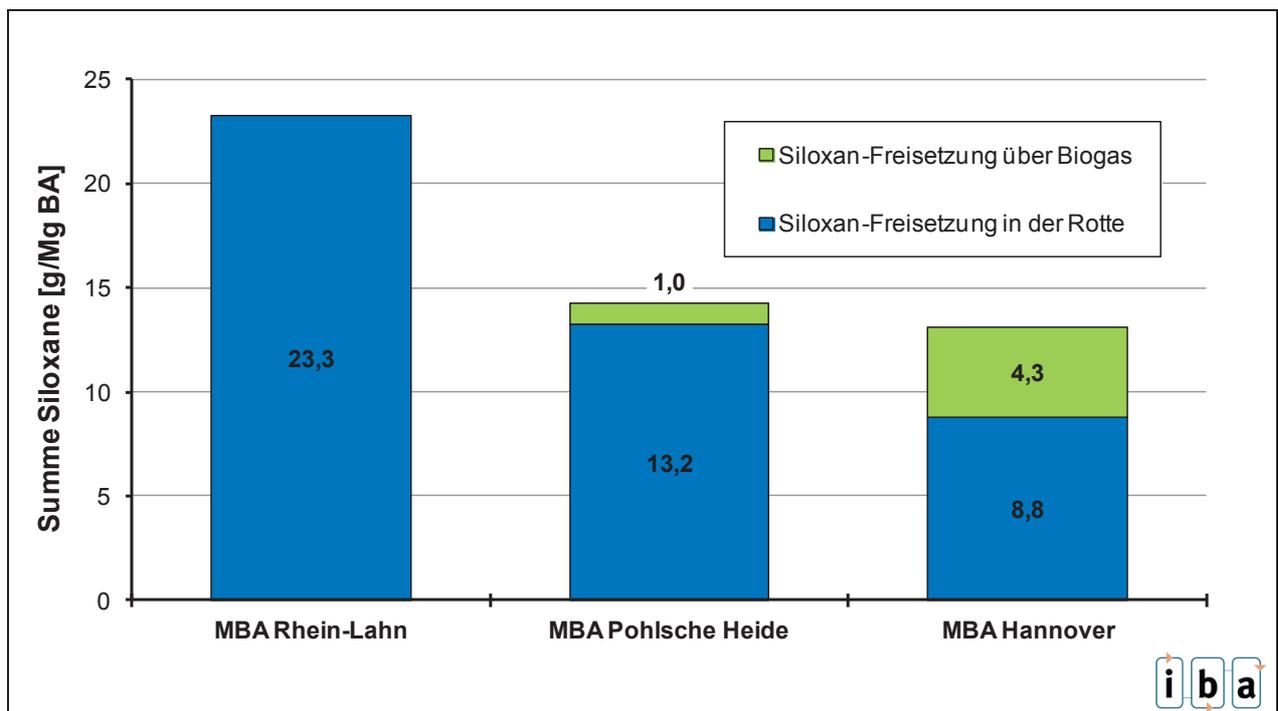


Abb. 6.1-17: Gesamt-Siloxanfreisetzung in MBA-Anlagen

Tab. 6.1-2 enthält eine Übersicht der ermittelten Siloxanfreisetzung in den drei MBA-Anlagen. Zudem sind die wesentlichen Unterschiede der Anlagen nochmals dargestellt. Vor dem Hintergrund der oben erläuterten Zusammenhänge lassen sich die folgenden Faktoren zusammenfassen, die einen Einfluss auf die Siloxanfreisetzung in der Rotte haben:

Vergärung

Je höher der Anteil des Abfall, der vor der Rotte einer Vergärung zugeführt wird, desto mehr Siloxane werden bereits über das Biogas ausgetragen und desto geringer ist die Rotteabluff mit Siloxanen belastet.

Der erwartete Analogieschluss, dass auch im Gärreaktor höhere (thermophile) Prozess-temperaturen zu höheren Siloxangehalten im Biogas führen, konnte nicht bestätigt werden.

Temperatur

Erst mit Anstieg der Rottetemperaturen über 45 bis 50 °C kommt es zu einer vermehrten Siloxanfreisetzung. Je höher die Temperatur ist und je länger diese auf einem hohen Niveau bleibt, desto höher ist auch der Siloxanaustrag über die Rotteabluft.

Belüftung

Die Belüftung hat einen wesentlichen Einfluss auf die Charakteristik der Siloxanfreisetzung. Kurz nach Belüftungsstart erfolgt jeweils die höchste Siloxanfreisetzung. Es treten dabei Fracht-Spitzen auf, die anschließend wieder auf ein Grundniveau zurück fallen. Bei ruhendem Material führt eine Erhöhung der Belüftungsrate und auch eine Erhöhung der Frischluftmenge bei gleicher Belüftungsrate jeweils zu einem kurzzeitigen Anstieg der Siloxanfrachten in der Abluft. Das Erschließen neuer Luftwege im Rottematerial bei Erhöhung der Belüftungsrate und die Absenkung der Feuchtegehalte in der Zuluft zum Tunnel bei Erhöhung des Frischluftanteils können hierfür die Ursache sein.

Umsetzen

Die auftretenden Konzentrations- und Frachtspitzen nach dem Umsetzen können auf den Effekt Wiederanstieg der Temperaturen und zugleich Schaffung neuer Oberflächen und Luftwege im Rottematerial nach Umsetzen zurückgeführt werden. Nach jedem Umsetzvorgang werden neue Bereiche des Rottematerials von der Belüftung erfasst und die bisher nicht erfassten Siloxane mit ausgetragen. Je nach Intensität der Belüftung und der Homogenisierung des Materials fällt der Effekt unterschiedlich stark aus.

Rotteverfahren

In Abb. 6.1-15 ist der Unterschied zwischen Tunnelrotte und Tafelmiere deutlich erkennbar. Je nach Rotteverfahren ist der Temperaturverlauf und die Belüftungsintensität unterschiedlich. Eine Beeinflussung dieser wesentlichen prozessbedingten Faktoren für die Siloxanfreisetzung ist innerhalb der Verfahren nur begrenzt möglich. Das Rotteverfahren besitzt daher hinsichtlich Verlauf sowie Höhe der Siloxanfreisetzung nur einen indirekten, aber wesentlichen Einfluss.

Abfall und Korngröße

Je nach Zusammensetzung des Rottematerials können mehr oder weniger mit Siloxanen belastete Bestandteile enthalten sein. Die MBA Rhein-Lahn weist mit deutlichem Abstand die höchste Siloxanfreisetzung auf und besitzt als einzige der drei untersuchten Anlagen einen größeren Siebschnitt zur BA von 100 mm. Es kann daher vermutet werden, dass hierdurch der Bestandteil an siloxanreichen Abfallfraktionen entsprechend größer ist und somit das Gesamtpotenzial der Siloxanfreisetzung höher liegt. Das überwiegend in der Rotteabluft enthaltene Siloxan D5 wird u.a. in Weichmachern, Bindemitteln sowie Reinigungs- und Waschmitteln eingesetzt (siehe Tab. 4.1-6). Je größer der Siebschnitt, desto mehr Anteile zerkleinerter Verpackungsmaterialien befinden sich im Rottematerial. Diese weisen oberflächlich in der Regel auch mehr Anhaftungen der jeweiligen Produkte auf.

Tab. 6.1-1: Siloxanfreisetzung in MBA-Anlagen

	MBA Rhein-Lahn	MBA Pohlsche Heide	MBA Hannover
Rotteverfahren	Tunnelrotte	Tunnelrotte	Tafelmiere
Rottewochen mit Ablufffassung	5	7	6
Siebschnitt zur BA	< 100 mm	< 60 mm	< 60 mm
Anteil zur Vergärung	0	55 %	85 %
Siloxanfreisetzung in der Rotte	23,3 g/Mg BA	13,2 g/Mg BA	8,8 g/Mg BA
Siloxanfreisetzung über Biogas	0	1 g/Mg BA	4,3 g/Mg BA
Gesamte Siloxanfreisetzung	23,3 g/Mg BA	14,2 g/Mg BA	13,1 g/Mg BA

Abb. 6.1-18 zeigt die mittlere Verteilung der Siloxane in der Rotteabluft. Das Siloxan D5 überwiegt mit 74 % bis 90 % in allen drei untersuchten Anlagen. Die Unterschiede im D5-Anteil gehen überwiegend auf die untersuchten Anteile an Trimethylsilanol (TMSiOH) zurück.

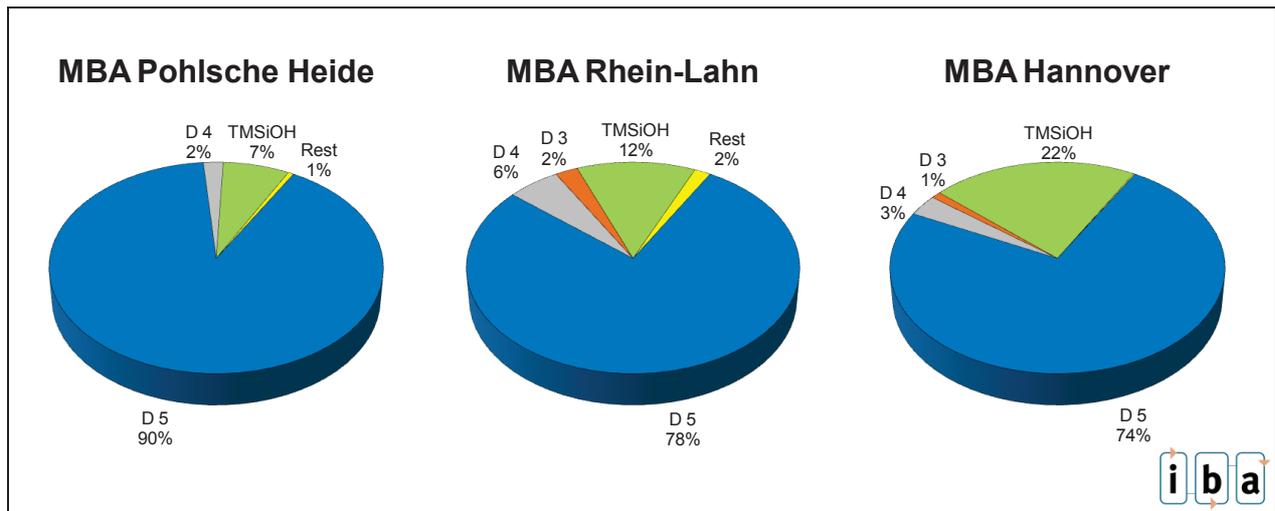


Abb. 6.1-18: Mittlere Siloxan-Zusammensetzung in der Rotteabluft der MBA-Anlagen (Anzahl der Proben: 19;17;7)

Aus den Ergebnissen konnte nachgewiesen werden, dass die Freisetzung von Siloxanen vorrangig bei entsprechenden Temperaturen von > 45 bis 50 °C über Ausstrippeffekte erfolgt. Der Einfluss verminderter Sauerstoffgehalte erhöhter TOC- und Methangehalte in der Miete auf die Freisetzung von Siloxanen konnte dagegen nicht bestätigt werden. Weder in der Vergärung noch in der nachfolgenden Aerobisierungsphase und Nachrotte von Gärresten konnte eine zusätzliche Bildung von Siloxanen beobachtet werden. Obwohl in der Vergärung teilweise relevante Anteile von Siloxanen in das Biogas überführt wurden, blieben die emittierten Siloxanfrachten bei den MBA mit Vergärung deutlich unter denen der MBA mit rein aerober Behandlung.

Damit konnte durch die vorgeschaltete Vergärung die Abluft zur RTO um bis zu 33 % von Siloxanen entfrachtet werden.

6.1.4 Vorreinigung der Abluftströme

Eine Aufkonzentrierung von Siloxanen in einem begrenzten Abluftteilstrom konnte in Ansätzen erreicht werden. Diese war jedoch verbunden mit hohen Gehalten an NMVOC (bei Aerobanlagen) bzw. Methan (bei Anaerobanlagen) in diesem Abluftteilstrom, die zu einer deutlichen Überschreitung der maximal zulässigen Energiegehalte in der Abluft zur RTO führte.

Da der Temperaturanstieg in den Praxisanlagen nicht immer zu Rottebeginn innerhalb des gleichen Zeitpunktes auftritt, sondern auch verzögert auftreten kann, ist die getrennte Fassung und Reinigung einer Teilluftmenge nur sehr eingeschränkt möglich.

6.1.5 Optimierung der sauren Abluftwäsche

6.1.5.1 Ergebnisse MBA Rhein-Lahn

Um Möglichkeiten zur Verminderung des Eintrags von NH_3 (über die Gasphase) und ASL (über die Wasserphase) in die RTO entwickeln zu können, wurden am Wäscher verschiedene Einstellungen untersucht. Hierbei wurde der Saure Wäscher während eines definierten Zeitraums mit verminderter Waschwasserkirkulation (30 Hz) betrieben und anschließend in den Normalbetrieb (50 Hz) zurück gewechselt.

Bei Auswertung der Daten fielen auf den ersten Blick widersprüchliche Ergebnisse auf. Bei reduzierter Waschwassermenge (=geringerer Druck und größere Tropfen am Sprühkopf) war von einer geringeren Absorptionsleistung des Wäschers und damit einer geringeren ASL-Menge ausgegangen worden. Ziel war die Erzeugung größerer Tropfen im Wäscher, die in der Folge in geringerem Umfang mit der Abluft aus dem Wäscher ausgetragen werden sollten.

Der 30 Hz-Versuch führte jedoch zu einem höheren ASL-Anfall und dennoch zu einem Anstieg der Lachgaswerte im Reingas nach RTO.

Tab. 6.1-2: Ergebnisse des SW-Versuchs in der MBA Rhein-Lahn

	30 Hz	50 Hz	Differenz „30Hz“ – „50Hz“
abgeschiedenes ASL [kg/d]	1.196	1.081	115
abgeschiedenes ASL-N [kg/d]	105	93	12
N_2O am Kamin [mg/Nm^3]	10,4	4,1	6,3
N_2O am Kamin [kg/d]	12,4	5,3	7,1

Da im Zeitraum beider Versuchsphase keine Veränderungen in der Intensivrotte vorgenommen wurden, müssen die Unterschiede im Wäscher begründet sein.

Mit Reduzierung der Waschwassermenge wurde im Wäscher weniger NH_3 absorbiert. Dadurch erhöhte sich der NH_3 -Schlupf, der in der RTO anteilig zu N_2O und NO_x oxidiert wurde. Gleichzeitig wurde im Wäscher vom Tropfenabscheider ein höherer Anteil vom gebildeten ASL zurückgehalten und konnte somit ausgeschleust werden.

Die Plausibilität und Quantifizierung der Annahmen wurde durch Erstellung einer N-Bilanz über Wäscher und RTO überprüft (Abb. 6.1-19). Die Annahmen und Berechnungsansätze der Bilanz sind in Anhang 3 zusammengestellt.

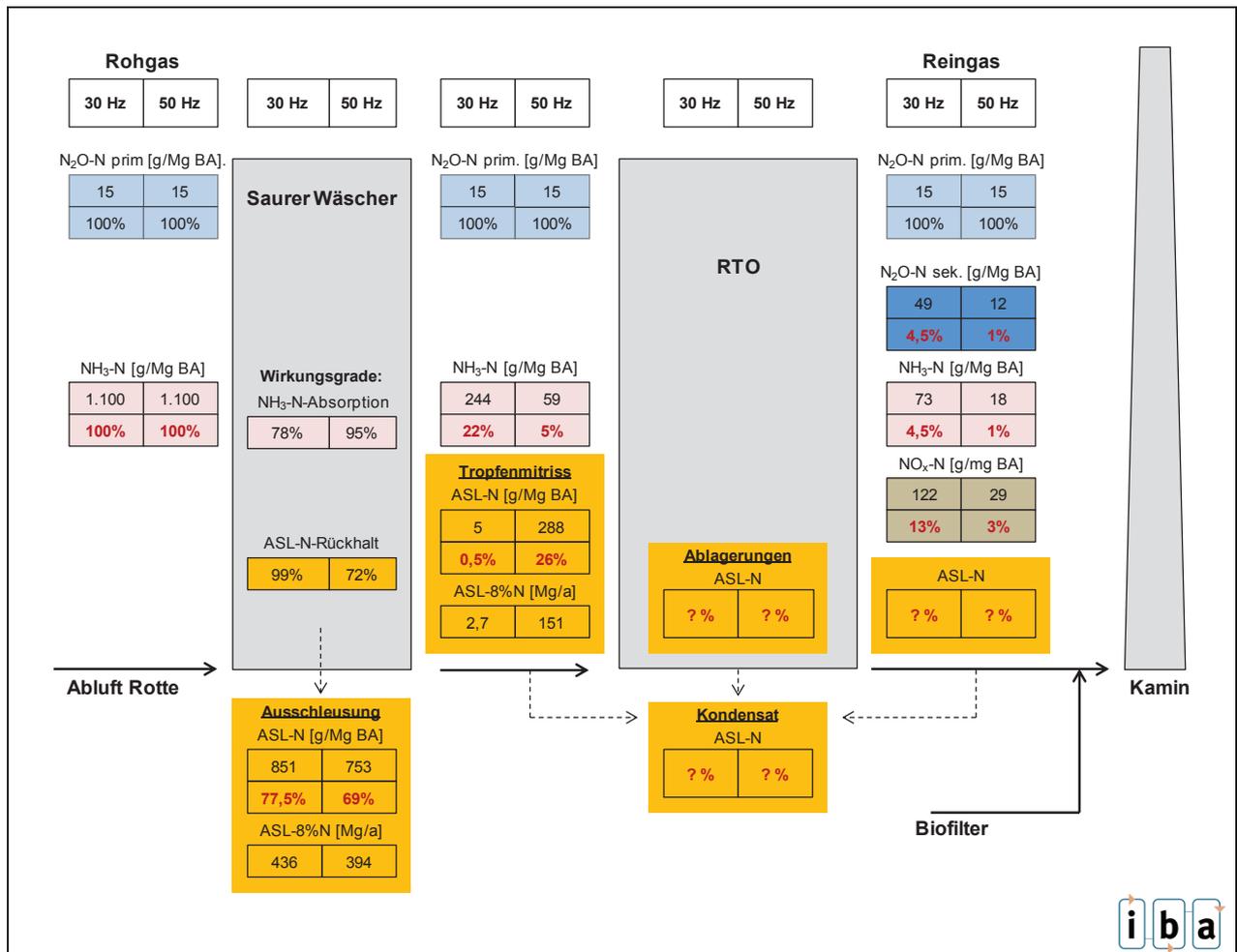


Abb. 6.1-19: N-Bilanz für die Abgasreinigung in der MBA Rhein-Lahn mit unterschiedlichen Wäscher-Einstellungen

In der Bilanz werden aus den Konzentrationswerten die Frachten in g pro Mg BA-Input vor dem Sauren Wäscher (SW), nach dem SW und nach der RTO für jeweils beide Wäscher-Einstellungen aufgezeigt. Zusätzlich wurden die N-Komponenten nach dem SW und nach der RTO auf die beiden Ausgangskomponenten vor dem SW bezogen und deren prozentuale Anteile berechnet. Hiermit soll vor allem dargestellt werden, zu welchen Anteilen das NH₃-N abgeschieden und umgewandelt wird.

Für beide Einstellungen wurde die gleiche NH₃-N- und die gleiche primäre N₂O-N-Fracht im Rohgas vor Wäscher angenommen. Das primär gebildete Lachgas bleibt während der gesamten Abluftbehandlung unverändert und verlässt die MBA über den Kamin. Das NH₃ besitzt hingegen eine hohe Mobilität innerhalb der Abgasreinigung und lässt sich innerhalb der Bilanzierung in unterschiedlichen Komponenten wiederfinden.

Aus dem sekundär in der RTO gebildeten N₂O lässt sich mit den in Kapitel 4.1.1.4 abgeleiteten Umwandlungsraten von NH₃ in der RTO auf den NH₃-Gehalt im Rohgas nach

Wäscher vor RTO schließen. Aus der Differenz von NH_3 im Rohgas abzgl. NH_3 -Schlupf abzgl. ASL abgeschieden lässt sich der ASL-Anteil berechnen, der über Tropfenmitriss in die RTO gelangt ist.

Zunächst sinkt erwartungsgemäß die Absorptionsleistung im Wäscher von 95 auf 78 %. Gleichzeitig erhöht sich jedoch der Tropfenrückhalt im Wäscher von 72 % auf 99 %. In der Summe beider Faktoren führt das zu dem Anstieg an ASL-Ausschleusung aus dem Wäscher von 69 % auf 77,5 %. Die Wirkungsgrade werden wie folgt gerechnet:

$$\eta_{\text{NH}_3\text{-N-Absorption}} = \frac{\text{NH}_3 - N_{\text{nach SW}}}{\text{NH}_3 - N_{\text{vor SW}}}$$

$$\eta_{\text{ASL-N-Ausschleusung}} = \frac{\text{ASL} - N_{\text{ausgeschleust}}}{\text{NH}_3 - N_{\text{vor SW}}}$$

$$\eta_{\text{ASL-N-Rückhalt}} = \frac{\eta_{\text{ASL-N-Ausschleusung}}}{\eta_{\text{NH}_3\text{-N-Absorption}}}$$

Während bei der 30 Hz-Einstellung der überwiegende Anteil im Rohgas als NH_3 -Schlupf vorliegt, wird bei der 50 Hz-Einstellung das vorab absorbierte NH_3 als ASL-Tropfen mit dem Abluftstrom in Richtung RTO geführt.

Hier wird es z. T. vor Eintritt in die RTO, z. T. aus dem Bereich der RTO (Roh-, Reingaskanal, Mischkammer) und z. T. aus dem Kamin mit dem Kondensat abgeleitet. Ein Teil wird in der RTO verdampft und verbleibt als Ablagerung in der RTO bis zur nächsten Reinigung. Dies entspricht den Beobachtungen an RTO-Anlagen in der Praxis. Eine genaue Aufteilung des Verbleibs des ASL in der RTO ist nicht bekannt. Ebenfalls unbekannt ist der Anteil an ASL, der durch die Regeneratorensteine bis in die Brennkammer gelangt und nach Sub- und Desublimation mit dem Reingas die RTO verlässt.

Aus der Bilanz ergibt sich jedoch, dass im Regelbetrieb (50 Hz) eine erhebliche Menge an ASL aus dem Wäscher mit dem Rohgas in die RTO gelangt. Durch eine Optimierung der Tropfenabscheidung lässt sich dieser Anteil auf einen Bruchteil reduzieren, ohne die Absorptionsleistung des Wäschers einzuschränken, wie beispielhaft im Versuch mit reduzierter Waschwassermenge gezeigt werden konnte. Damit müssten sich die Beläge auf den Regeneratoren und die korrosiven Ablagerungen und Säurebildner in der RTO deutlich reduzieren.

6.1.5.2 Ergebnisse MBA Hannover

Nach dem gleichen Schema wie bei der MBA Rhein-Lahn wurde auch für die MBA Hannover eine Stickstoffbilanz der Abgasreinigung aufgestellt. Die Bilanz basiert auf Betriebsdaten der Anlage aus dem Jahr 2012. Für die Umwandlung von NH_3 in der RTO wurden die gleichen Annahmen getroffen wie bei der MBA Rhein-Lahn. Die Aufteilung der gemessenen Lachgaswerte im Kamin auf primär (43 %) und sekundär (53 %) gebildetes N_2O wurde aus der langfristigen Entwicklung der Lachgaswerte und Betriebsdaten abgeschätzt.

Für die MBA Hannover wurde eine um 55 % höhere NH_3 -Fracht im Rohgas abgeleitet als in der MBA Rhein-Lahn. Der Unterschied ist vor dem Hintergrund der abgefahrenen ASL-Mengen und der gemessenen NH_3 -Gehalte im Rohgas sowie unter Berücksichtigung der höheren nativ organischen Anteile im Input der BA Hannover und der höheren Abbaugrade in Vergärung und Nachrotte plausibel.

Von der Rohgasfracht werden im Wäscher 88 % absorbiert, davon werden ca. 95 % zurückgehalten. In der Summe werden damit 84 % als ASL aus dem Wäscher abgeschieden.

Der Mitriss von ASL-Tropfen in die RTO liegt mit 4 % damit deutlich niedriger als im Regelbetrieb des Wäschers in der MBA Rhein-Lahn. Der überwiegende N-Anteil im Rohgas nach Wäscher entfällt auf NH_3 -Schlupf, der in der RTO zu N_2O und NO_x umgewandelt wird oder als NH_3 -Schlupf die RTO durchströmt.

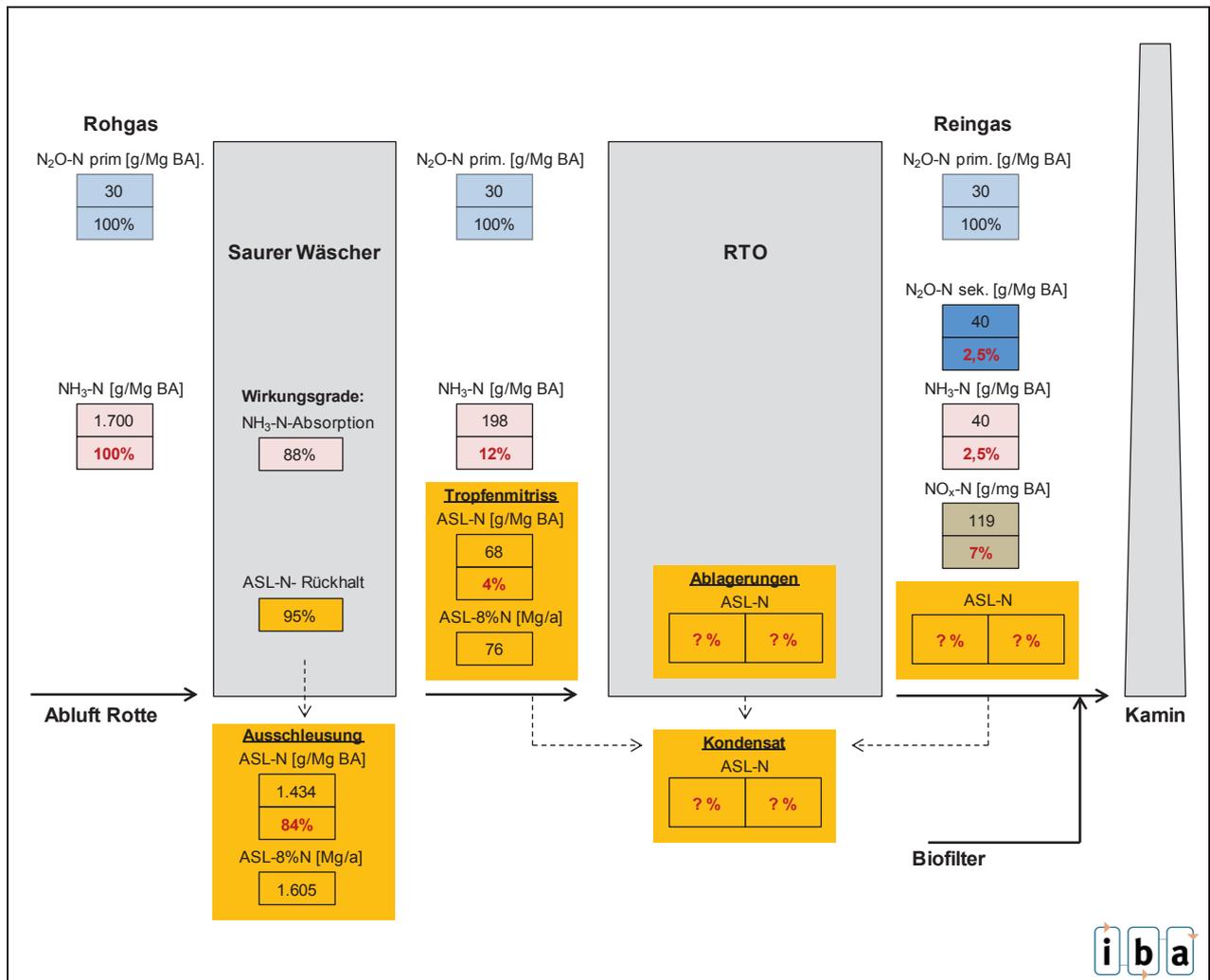


Abb. 6.1-20: N-Bilanz für die Abgasreinigung in der MBA Hannover (Datengrundlage: 2012)

6.1.5.3 Fazit Untersuchungen am Saurer Wäscher und zur Stickstoffbilanz

Die Untersuchungen am Saurer Wäscher und die Erstellung der Stickstoffbilanzen mit Verfolgung der Umwandlungsprozesse und Verschleppungen der Stickstoffverbindungen bei der Abgasreinigung haben den maßgeblichen Einfluss der Sauren Wäsche vor der RTO verdeutlicht.

Mit der Einstellung von pH und der Eindüsung und Verteilung des Waschwassers im Abgasstrom lässt sich der Eintrag von Stickstoff in die RTO maßgeblich reduzieren.

Die Effektivität des Wäschers ergibt sich dabei aus dem Produkt aus Absorption von NH₃ und Rückhaltvermögen von ASL-Tropfen. Die Höhe der Absorptionsleistung bestimmt den Anteil an gasförmigem NH₃-Schlupf, das Rückhaltevermögen von ASL-Tropfen be-

stimmt dagegen die Menge an ASL, die aus dem Wäscher über den Rohgasstrom in die RTO geführt wird.

Der ASL-Eintrag in die RTO kann nach den vorliegenden Bilanzen erhebliche Größenordnungen annehmen und ist maßgeblich für die Ablagerungen und den korrosiven Angriff innerhalb der RTO verantwortlich.

Auf Grund fehlender Massenbilanzierungen ist dagegen unbekannt, über welchen Weg und in welcher Zustandsform das ASL die RTO verlässt. Als potenzielle Pfade stehen hier die Wasserphase (verschiedene Kondensatanfallstellen), die Feststoffphase (Ablagerungen in der RTO und in nachfolgenden Kanälen) und die Gasphase (im Reingas als ASL oder nach Sublimation und Oxidation in der RTO als N_2O und NO_x). Sowohl hinsichtlich des ermittelten ASL-Eintrags in die RTO als auch zum Verhalten der ASL-Tropfen in der RTO besteht daher weiterer Untersuchungsbedarf.

Mit einer optimierten Ammoniakabsorption im Wäscher und einer umfassenden Rückhaltung von ASL-Tropfen und Aerosolen über bspw. 2-stufige Abscheider kann der Eintrag von Stickstoffverbindungen in die RTO und damit der Korrosionsangriff und der Reinigungsaufwand in der RTO sowie die N_2O - und NO_x -Emissionen im Reingas minimiert werden.

6.2 Alternative RTO

6.2.1 Auswahl des Aufstellungsortes

Das Untersuchungsprogramm begann mit der Auswahl des Aufstellungsortes der Versuchsanlage. Gemeinsam mit iba wurde eine MBA-Anlage ausgewählt, bei der ein hoher Anfall an siliziumorganischen Verbindungen im zu behandelnden Abgas zu verzeichnen ist und die einen Wäscher zur Abscheidung von Ammoniak unter Bildung von Ammoniumsalzen nutzt. Zusätzlich sollte deren Abgas ein hohes Korrosionspotenzial aufweisen sowie eine Aufstellung der Versuchsanlage auf einfache Weise möglich sein. Eine gute Zugänglichkeit für ein manuelles Handling der Regeneratorschüttung beim Ein- und Ausbau sollte ebenfalls geboten sein.

Als Aufstellungsort konnte die MBA „Pohlsche Heide“ im Landkreis Minden-Lübbecke gewonnen werden. Die MBA wird unter anderem charakterisiert von Durchsatzleistungen von bis zu 115.000 Mg Abfall pro Jahr. Die mechanische Stufe besteht aus einer Vorzerkleinerung, der Siebung, der Sichtung und der Metallabscheidung. Bei der Siebung werden drei Korngrößen unterschieden. Das Grobmaterial wird dem

schwach mit Organik beladenem Gewerbeabfall zugeführt, zerkleinert und nach einer Metallabscheidung zu Brennstoff aufbereitet. Das Mittelkorn aus der Siebung besteht erfahrungsgemäß aus sehr heizwertreichen Materialien wie Papier und Kunststoffen. Restorganik und Metalle werden abgeschieden und anschließend zerkleinert. Diese heizwertreiche Fraktion wird ebenfalls als Brennstoff eingesetzt. Das Feinmaterial aus der ersten Siebung enthält den höchsten Anteil an Organik. Allein diese Fraktion wird in der „Pohlschen Heide“ biologisch weiterbehandelt. Die biologische Aufbereitung erfolgt mittels Trockenvergärung und Nachrotte in 23 Tunneln sowie einer Biogasproduktion von ca. 350 Nm³/h. Der Rottevorgang läuft über einen Zeitraum von etwa 8 Wochen ab. In den ersten Rottewochen erfolgt eine intensive Entgasung. Das Rottegut wird anschließend deponiert. An der MBA „Pohlsche Heide“ ist eine mehrstufige Abluftreinigung installiert. Die Abluft aus dem Rotteprozess wird zunächst durch Saure Wäscher geleitet. In den sich anschließenden RTO-Anlagen wird die Abluft um ihre Stickstoff- und TOC-Frachten reduziert. Weniger stark belastete Abluft aus den Hallen wird über Biofilter gereinigt. In der MBA „Pohlsche Heide“ erwies es sich als äußerst vorteilhaft, vergleichsweise günstig an die vorhandenen Abluftleitungen Abzweigungen zur Versuchsanlage anbringen zu können.

Die Eignung dieser MBA für das Forschungsprojekt wurde u. a. durch eine orientierende Abgasuntersuchung mittels FID-Messungen (Abbildung 6.2-1) an den verschiedenen Tunneln nachgewiesen (Arbeitspaket B2 „Aufstellungsplanung/Rohgasanalytik“).

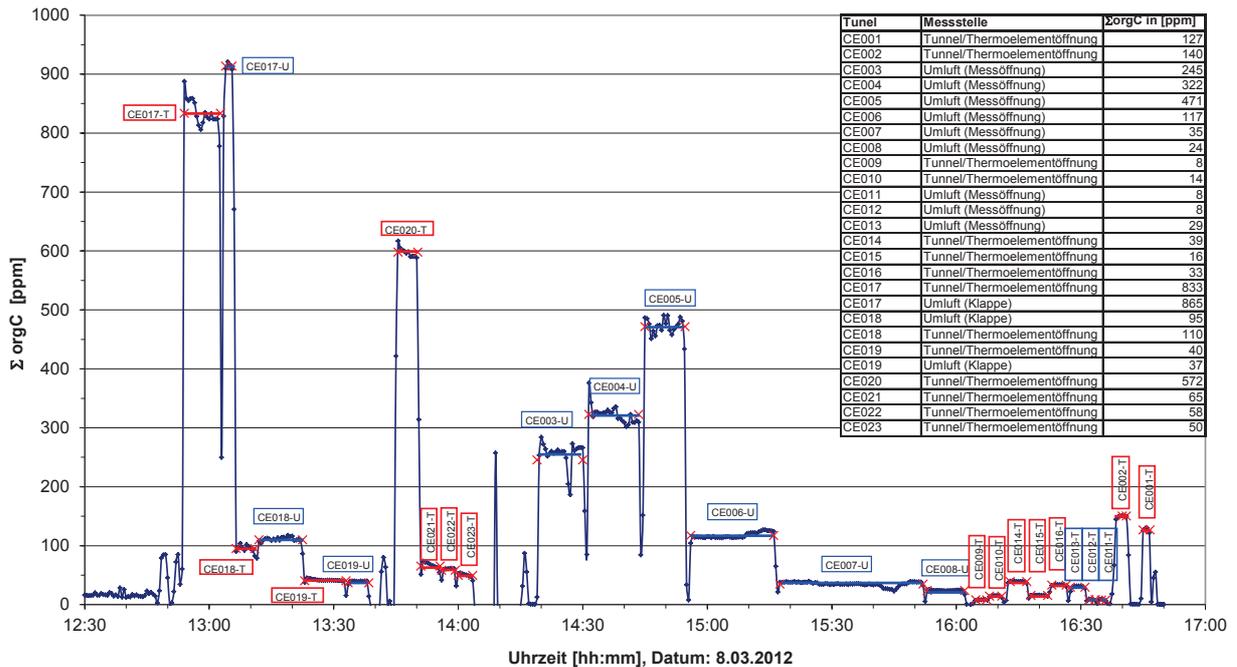


Abb.6.2-1: Summe organische Kohlenstoffverbindungen, MBA-Minden 08.03.2012

Fazit

Der ausgewählte Standort für die Versuchsanlage erwies sich als hervorragend geeignet, da einerseits GVoA als Betreiber der MBA Pohlsche Heide unterstützend mitwirkte und außerordentlich unkompliziert Hilfestellung leistete. Andererseits zeigte sich der vorhandene Platz rund um den ausgesuchten Aufstellungsort als sehr großzügig bemessen, so dass problemlos die Anlage aufgestellt, die nötigen Arbeiten durchgeführt und schließlich auch wieder die Anlage abgebaut werden konnte.

6.2.2 Aufstellungsplanung und Rohgasanalytik

Aus einer Vorstellung des Projekts bei der Bezirksregierung Detmold, Außenstelle Minden ergab sich, dass der MBA-Betreiber einen Genehmigungsantrag stellen müsse, um die Versuchsanlagenkombination, bestehend aus Wäscher, Wärmeübertrager und RTO, betreiben zu können. CUTEC zeichnete einen Aufstellungsplan „MBA und Versuchsanlage“ und es wurde weiteres erforderliches Material zusammengestellt. Der Antrag wurde eingereicht und genehmigt. Aus den Aufstellungsplänen (Abb. 6.2-2) ergab sich ein detaillierter Rohrleitungsverlauf, so dass die erforderlichen Rohrleitungen und Formstücke zur Anbindung der Versuchsanlagen an das Abluftsystem der MBA beschafft werden konnten (B2 „Aufstellungsplanung/Rohgasanalytik“).

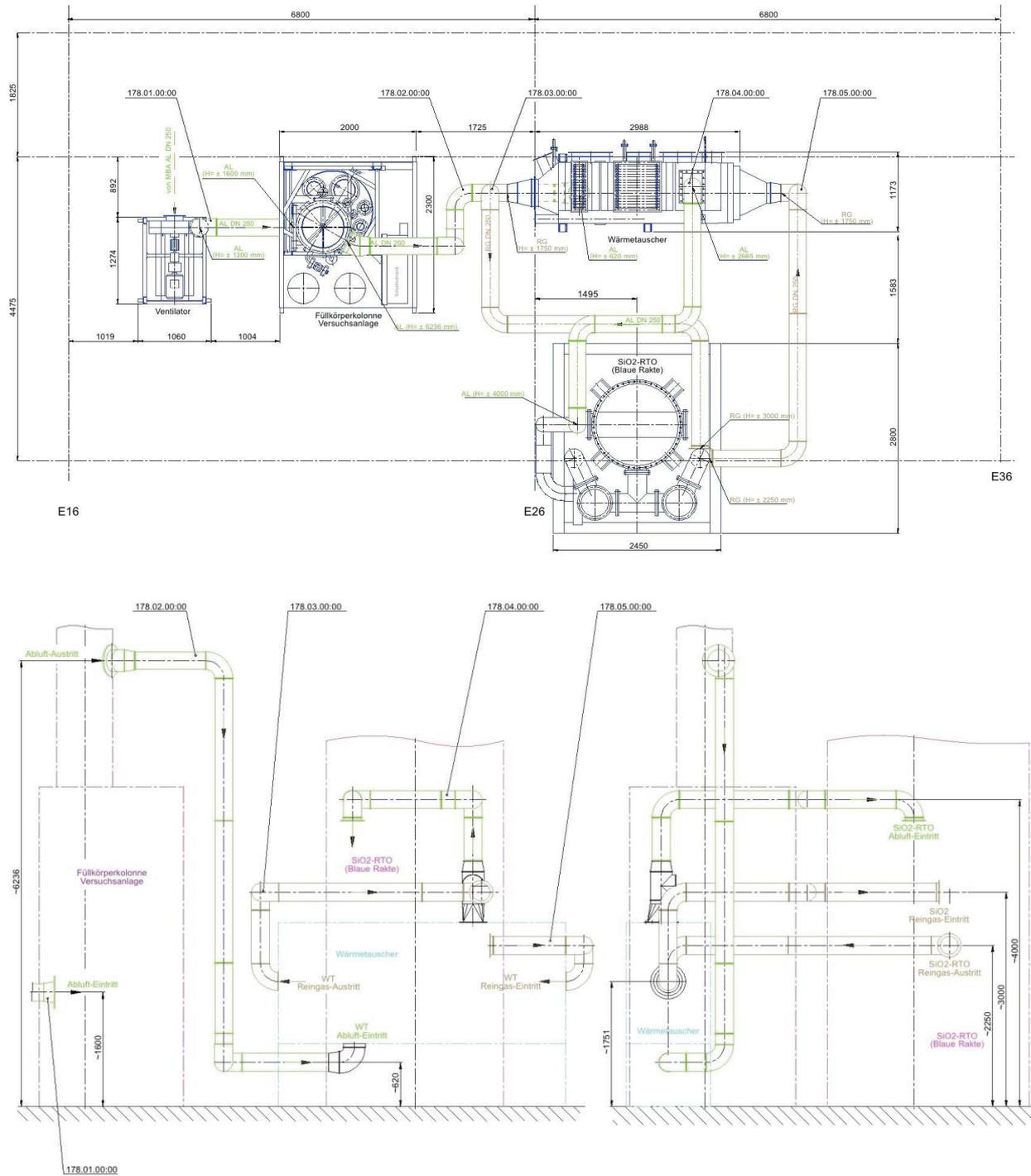


Abb. 6.2-2: Aufstellungsplan der Versuchsanlagen; Draufsicht (oben), Seitenansichten (unten)

Fazit

Der für die Vorstellung des Projekts bei der Bezirksregierung Detmold erforderliche und erstellte detaillierte Aufstellungsplan und der daraus resultierende Rohrleitungsplan vereinfachten erheblich die späteren Verrohrungsarbeiten.

6.2.3 Aufbau und Inbetriebnahme

Die Aufstellung der RTO und der Anschluss dieser an die MBA erfolgten im September 2012.



Abb. 6.2-3: Aufstellung der RTO



Abb. 6.2-4: Verrohrungsarbeiten an der Anlage

Die Abzweigung zur Versuchsanlage konnte vergleichsweise einfach an den einzelnen Abluftleitungen mehrerer Tunnel angeschlossen werden. Insgesamt konnte die Versuchsanlage mit Abluft aus 5 Tunneln gefahren werden. Die einzelnen Abzweigungen ließen sich verschließen, so dass auch gezielt Abluft aus bestimmten Tunneln beziehungsweise Rottegraden entnommen werden konnte.

Vor der RTO wurde ein **Kolonnenwäscher** installiert. Dieser wurde von Fa. Luft- und Thermotechnik Bayreuth GmbH (LTB) an CUTEC verliehen.

Zwischen Wäscher und RTO wurde zur Anhebung der Rohgas-Temperaturen beim Eintritt in die RTO ein **Wärmeübertrager** gesetzt, welcher die Abwärme des heißen Reingases nutzt.



Abb. 6.2-5: Gesamt-Versuchsanlage, bestehend aus Wäscher, Wärmeübertrager und RTO

Nach Fertigstellung der Verrohrungsarbeiten wurden der Wärmeübertrager und die Rohrleitungen isoliert.

Die Anlage konnte so erstmalig im November 2012 gestartet werden. Nach etwa vier Wochen durchgängigen Betriebs (**Arbeitspaket B4, Versuchsbetrieb einschließlich manueller Entleerungen**) kam es jedoch zu Problemen und die Anlage konnte über mehrere Monate nicht wieder gestartet werden.

Während der langen Stillstandsphase im Frühjahr 2013 wurden die in den ersten vier Versuchswochen eingesetzten Keramikugeln zur Kontrolle abgelassen. Dabei konnte kein nennenswerter, jedoch sichtbarer Belag festgestellt werden.



Abb. 6.2-6: Austragsystem mit Feinsieb und Stangensieb



Abb. 6.2-7: Keramikugeln nach 4 Wochen Versuchsbetrieb mit weißem unkritischen Belag

Die RTO-Anlage konnte mittels Datenfernübertragung gefahren und überwacht werden. Während der Inbetriebnahme wurde eine neue Prozessvisualisierung auf die Anlagensteuerung überspielt. Abb.6.2-8 zeigt ein Screenshot dieser neuen Prozessvisualisierung.

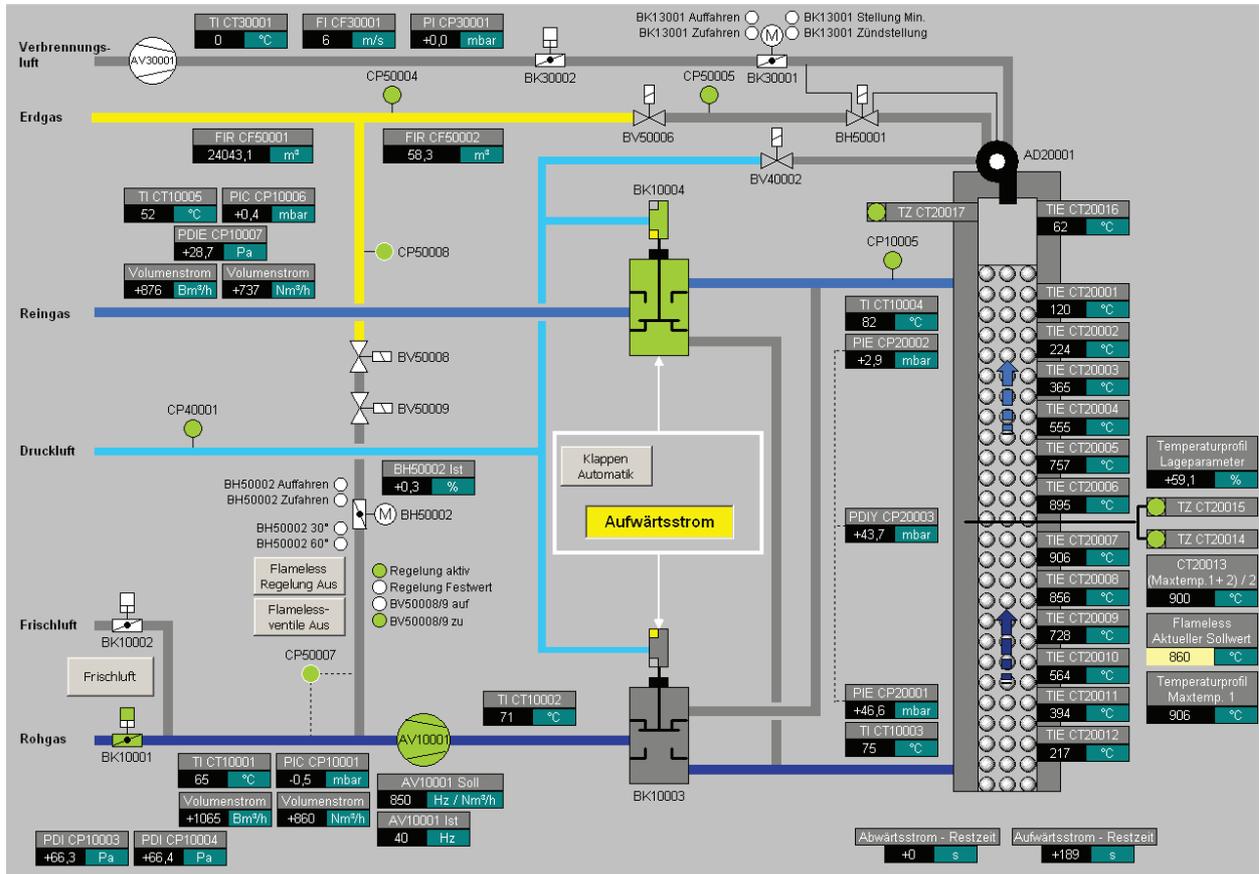


Abb. 6.2-8: Prozessvisualisierung mit WinCC, Übersicht

Mit der neuen Steuerung lief die Anlage weitgehend selbsttätig. Lediglich zum An- und Abfahren und bei der Hereinnahme des Wäschers waren Arbeiten vor Ort erforderlich.

Fazit zum Arbeitspaket B 3

Während der Aufbau-Arbeiten erwies sich der gewählte Aufstellungsort als bestens geeignet, da für Kräne, Tieflader und sonstiges Material mehr als ausreichend Platz zur Verfügung stand. GVoA als Betreiber der MBA leistete auch bei der Aufstellung und Inbetriebnahme selbstlos hervorragende Unterstützung, indem zum Beispiel Gerüste, Gabelstapler oder Mitarbeiter gestellt wurden. Zudem erfolgten die Verrohrungsarbeiten aus der Halle bis zur Versuchsanlage durch GVoA. Während des späteren Betriebs stellten sie des Weiteren Strom und Prozesswasser für den Anlagenbetrieb. Durch LTB erfolgten an den beiden Anlagenteilen Wäscher und RTO umfangreiche Arbeiten bis zum end-

gültigen Funktionieren der Anlage. CUTEC koordinierte die Aufstellung der Anlagen und verlegte die Rohrleitungen zwischen den Teilen der Versuchsanlage. Des Weiteren erfolgten die Isolierungsarbeiten durch CUTEC.

6.2.4 Versuchsbetrieb

Ende Juni 2013 konnte die Anlage den regulären Betrieb aufnehmen. Bis Ende Oktober wurde die Anlage über 4 Monate betrieben.

Die Anlage musste während dieses Versuchszeitraums aus technischen Gründen und auf Bitten des MBA-Betreibers mehrfach ausgeschaltet werden.

Während einer Woche lief der ansonsten mit normalem Wasser laufende Wäscher mit Schwefelsäure angesäuert. Der pH-Wert des Waschwassers konnte mit der Säure von etwa 9 auf etwa 3 abgesenkt werden. Durch die Anreicherung des Waschwassers mit Schwefelsäure konnten die NO- und N₂O-Emissionen am RTO-Reingas drastisch reduziert werden. Die Ursache lag darin, dass das Rohgas-Ammoniak aus der MBA-Abluft im Wäscher zurückgehalten wurde. Somit wurde in der folgenden RTO das Ammoniak nicht mehr zu NO oder N₂O oxidiert.

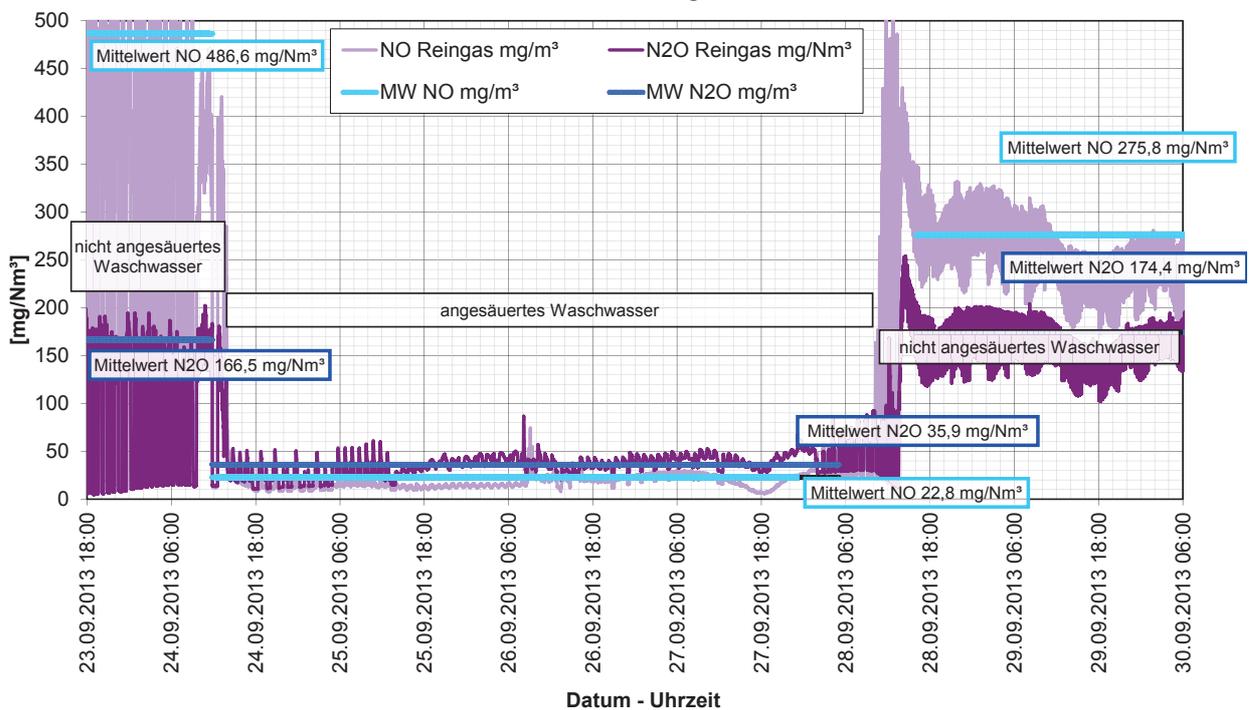


Abb. 6.2-9: Stickoxidkonzentrationen im Reingas beim Betrieb des sauren Wäschers, MW = Mittelwert

Der Stickstoffmonoxid-Anteil im Reingas sank durch die Ansäuerung des Waschwassers von etwa 487 mg/Nm³ auf 22,8 mg/Nm³. Dies entspricht einer Reduktion um mehr als

95 %. Bei der Herausnahme der Säurezudosierung stieg der Stickstoffmonoxid-Gehalt annähernd wieder auf den ursprünglichen Wert. Er lag dann bei etwa 276 mg/Nm³. Der Distickstoffmonoxid-Gehalt im Reingas sank von anfangs 166,5 mg/Nm³ auf im Durchschnitt etwa 35,9 mg/Nm³ und stieg nach dem Ausschalten der Schwefelsäurezudosierung auf einen höheren Wert, als ursprünglich gemessen. Nun nahm er bis auf einen Wert von 174,4 mg/Nm³ zu. Der Distickstoffmonoxid-Gehalt konnte somit um etwa 78 % gesenkt werden.

Die Konzentration an Ammoniumsulfat im Waschwasser konnte in dieser Versuchswache auf einen Wert von 100,3 g/l (ca. 9 Ma.-%) angehoben werden. Dieser Wert liegt deutlich unter dem üblichen 30 Ma.-% für eine kommerzielle Anlage. Als Gründe seien hier angeführt, dass die Kombination aus Wäscher und Fahrweise nicht optimal war. Der Wäscher war für den durchgeleiteten Volumenstrom von 850 Nm³/h deutlich überdimensioniert. Eine weitere Anhebung des Ammoniumsulfatgehalts im Waschwasser wurde auch dadurch verhindert, dass mit dem Rohgas erhebliche Mengen Wasser mittransportiert wurden, welche sich im Wäscher größtenteils niederschlugen. Dadurch kam es kontinuierlich zu einer Verdünnung der Ammoniumsulfat-Lösung.

In derselben Woche wurden gezielt einzelne Rottetunnel mit unterschiedlichen Rottegraden hinzugeschaltet oder herausgenommen.

		Tunnelübersicht					Anmerkungen zu RTO + Wäscher
		Tunnel 3	Tunnel 4	Tunnel 5	Tunnel 6	Tunnel 7	
Montag 23.09.2013	06:00	Charge 126 seit 18.09.	Charge 128 seit 18.09.	Charge 125 seit 17.09.		Charge 122 seit 17.09.	
	07:00						
	08:00						
	09:00						09:43: Beginn Aufheizen
	10:00						
	11:00						
	12:00						
	13:00						
	14:00						
15:00							
16:00	16:30	16:30				15:35: Ende Aufheizen, Betrieb mit MBA-Abluft aus allen Tunneln	
17:00						17:00: NO- und N2O-Messgeräte angeschlossen	
18:00							
Dienstag 24.09.2013	06:00			Charge 125 seit 17.09.			Tunnel 4 liefert sehr hohe TOC-Werte, Anlage wechselt über Nacht zum Herunterkühlen mehrfach in den Frischluft-Betrieb
	07:00						
	08:00						
	09:00		09:30				
	10:00					09:30	09:45 - 11:00: für NH3-Rohgasmessung hängt Thermoelement für "Rohgaseintrittstemperatur Wäscher" in der Luft
	11:00						Tunnel 7 deutlich heizwertärmer als Tunnel 4
	12:00						12:00 - 12:30: wegen NH3-Reingasmessung ziehen NO- und N2O-Analysatoren Luft
	13:00	Charge 126, seit 18.09.				Charge 122 seit 17.09.	13:45: Inbetriebnahme der Säurezudosierung am Wäscher
	14:00						
15:00							
16:00							
17:00					16:50		
18:00				16:50			
Mittwoch 25.09.2013	06:00						mehrfaches Umschalten auf Frischluft wegen zu hoher TOC- Gehalte, ab etwa 5 Uhr stabiler Betrieb
	07:00						
	08:00						
	09:00	09:30					
	10:00						
	11:00					Charge 126, seit 18.09.	
	12:00		12:15 Charge 128, seit 18.09.		Charge 125, seit 17.09.		
	13:00		13:15				mit Tunnel 4 wieder zu hoher TOC-Gehalt (über 2000 ppm), Anlage zieht zwischenzeitlich wieder Frischluft
	14:00						
15:00							
16:00							
17:00							
18:00							

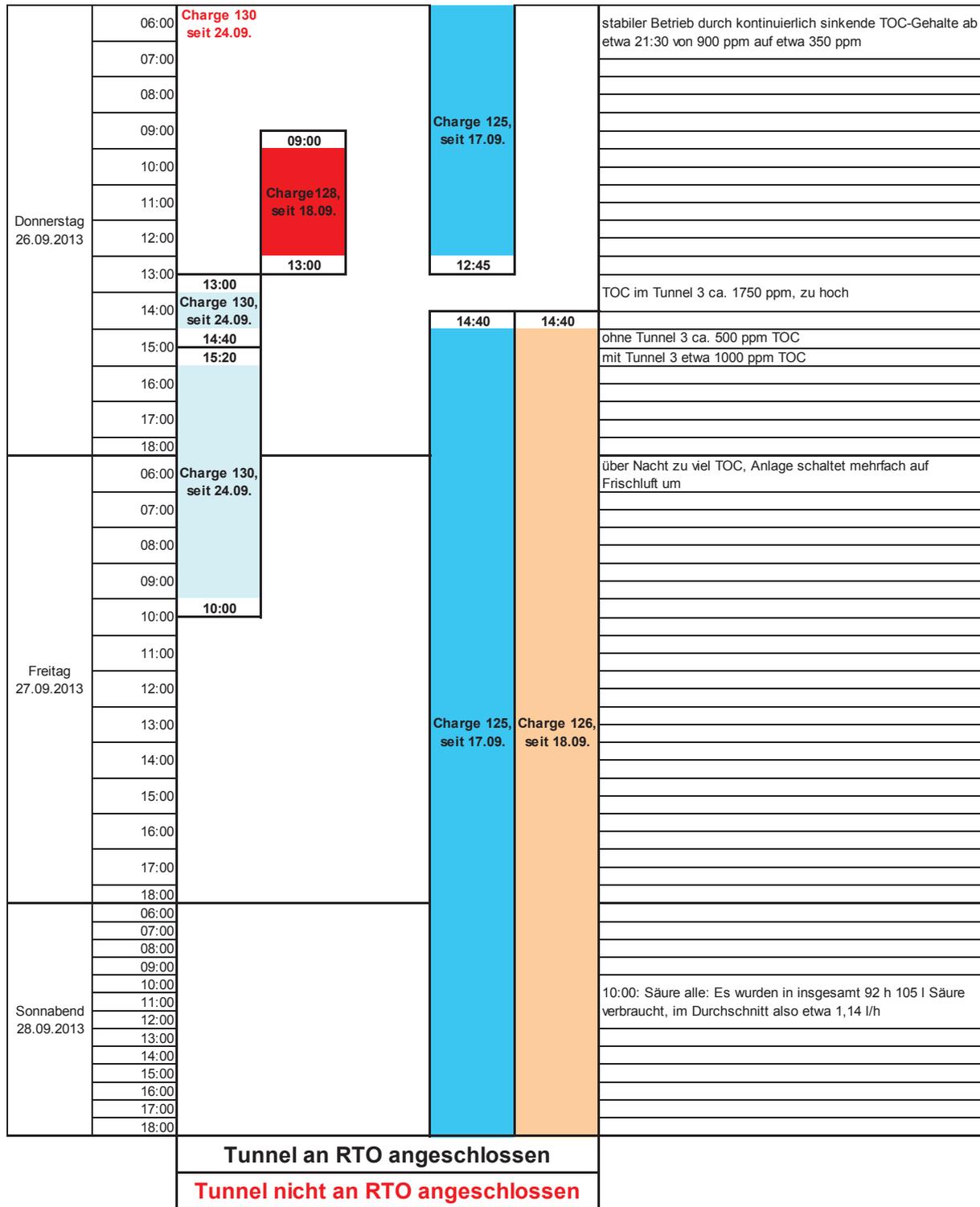


Abb. 6.2-10: Übersicht der Tunnelzuschaltungen

Als Ergebnis wurde festgestellt, dass die Versuchs-RTO ab einem am Flammenionisations-Detektor angezeigten TOC-Gehalt um 1000 ppmv autotherm betrieben werden kann. Werte deutlich darunter bedeuten ein Abkühlen der Anlage, so dass zur Aufrechterhaltung der Temperatur Brenngas zugegeben werden muss. TOC-Gehalte

deutlich über 1500 ppmv führten hingegen zu einer Überhitzung der Anlage. Um die benötigte Leistung für den autothermen Betrieb zu ermitteln, wird vereinfacht angenommen, dass der TOC-Gehalt im Rohgas allein durch Methan (CH_4) verursacht wird. Mit dem gerätespezifischen Umrechnungsfaktor von ppmv-TOC in $\text{mg}_{\text{CH}_4}/\text{Nm}^3$ von etwa 1,7, war entsprechend ein CH_4 -Gehalt von $1700 \text{ mg}_{\text{CH}_4}/\text{Nm}^3$ in der Abluft erforderlich, um den autothermen Betrieb aufrecht zu erhalten. Bei einem Normvolumenstrom von $850 \text{ Nm}^3/\text{h}$ wird daraus ein Massenstrom an Methan von ca. $1,445 \text{ kg}/\text{h}$:

$$\dot{M}_{\text{CH}_4} = 1700 \text{ mg}_{\text{CH}_4}/\text{Nm}^3 * 850 \text{ Nm}^3/\text{h} = 1445 \text{ g}_{\text{CH}_4}/\text{h}.$$

Nimmt man für Methan einen Heizwert von ca. $50 \text{ MJ}/\text{kg}$ an, ergibt sich somit eine Leistung von etwa 20 kW , welche für einen autothermen Betrieb erforderlich ist:

$$P = \dot{M} * h_u = 1,445 \text{ kg}/3600 \text{ s} * 50\,000 \text{ kJ}/\text{kg} \approx 20 \text{ kW}.$$

Bezogen auf den Normvolumenstrom von $850 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ergibt sich ein spezifischer Energiebedarf von $23,5 \text{ Wh}/\text{Nm}^3$.

An einem Tag, an dem die Anlage mit Frischluft betrieben wurde, konnte eine Leistung von 24 kW ermittelt werden, um die Temperatur in der Anlage über 850°C zu halten. Dies bestätigt recht gut die oben angeführte Berechnung.

Die Anhebung der Rohgastemperatur um 45 K über den installierten Wärmeübertrager entspricht einer Leistung von ca. 14 kW , welche jedoch nicht unmittelbar zu einem Mindeerverbrauch an Brennstoff führt. Bei Wegfall des Wärmeübertragers würde die Vorwärmung der Abluft in der Regeneratormasse der RTO erfolgen, die entsprechend größer ausgelegt sein würde.

Während des mehrmonatigen Betriebs wurde kein nennenswert steigender Druckverlust in der Anlage gemessen, so dass auf einen Kugelaustrag verzichtet werden konnte.

Fazit zum Arbeitspaket B 4

Die neuartige Kugelschüttung erwies sich zumindest im noch überschaubaren Versuchszeitraum immun gegenüber den anfallenden Anhaftungen. Ein Anstieg des Druckverlusts innerhalb der RTO konnte nicht festgestellt werden. Der positive Effekt des

Einbaus eines Wärmeübertragers sich bereits während des Versuchsbetriebs. So führte dessen Einbau zu einer Temperaturerhöhung von 45 K im Rohgas. Eine autotherme Betriebsweise der Versuchs-RTO konnte ab einem TOC-Gehalt um 1000 ppmv sichergestellt werden. Dies entspricht einer Heizwert-Leistung in der Abluft von etwa 20 kW oder spezifisch dargestellt 23,5 Wh/Nm³. Durch die Ansäuerung des Waschwassers mit Schwefelsäure konnten die Stickoxid-Emissionen der Versuchs-RTO drastisch gesenkt werden. Während der Stickstoffmonoxid-Gehalt um über 95 % sank, konnte der Distickstoffmonoxid-Anteil im Reingas um immerhin 78 % reduziert werden.

6.2.5 Demontage, Verbringung

Nach Ende der Versuche wurde die Anlage zum Ende Oktober 2013 abgefahren. Der Rückbau erfolgte Anfang November und die Anlage wurde LTB zum Rücktransport übergeben. Während des Rückbaus durch CUTEC erfolgte auch der Kugelaustrag.

Fazit zum Arbeitspaket B 5

Wie beim Aufbau der Anlage zeigte sich der für die Versuchsanlage gewählte Standort als sehr gut geeignet, da wieder ausreichend Platz für Kräne und Tieflader zur Verfügung stand.

6.2.6 Auswertung einschließlich Materialanalyse

Kugelbelag

Während des 4-monatigen Betriebs konnte, abgesehen von der Anfahrphase, keine nennenswerte Zunahme des Druckverlusts in der Anlage bei gleichbleibenden Volumenströmen beobachtet werden. Dies deutete in Betrieb bereits an, dass wenig Material an den Kugeln anhaftete und ein Bettwechsel überflüssig sein würde.

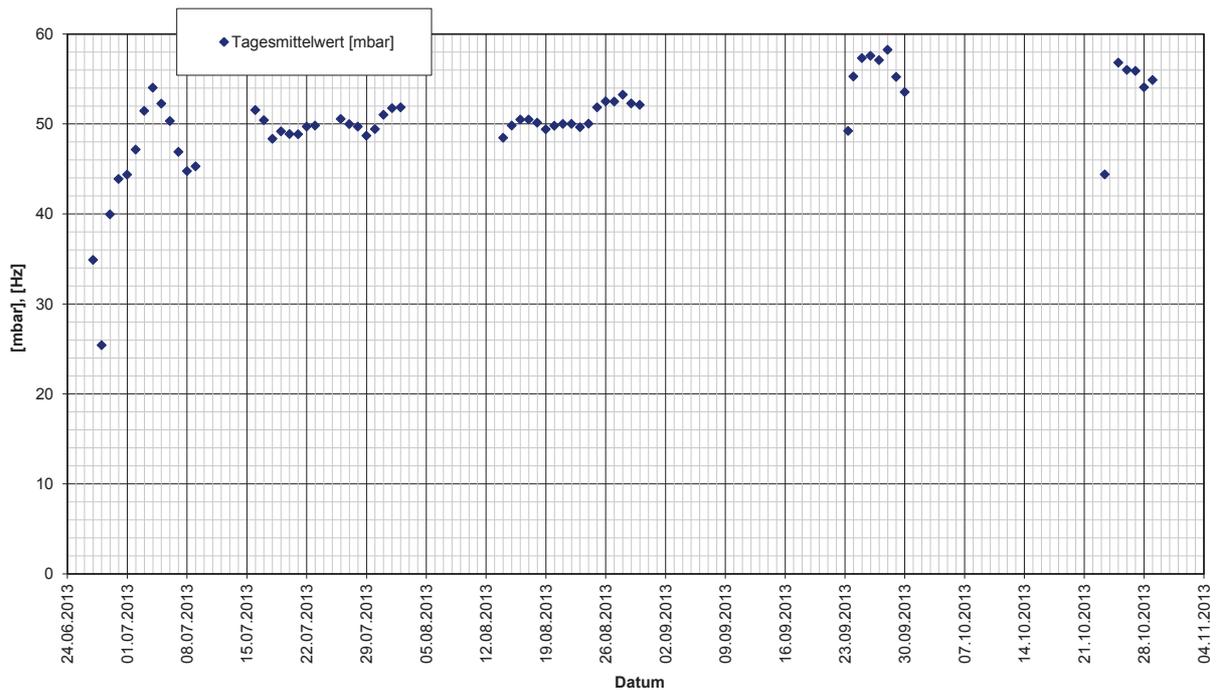


Abb. 6.2-11: Entwicklung Differenzdruck, Tagesmittelwert über die Versuchsdauer

Zum Rückbau der Anlage wurden mittels Sieb drei Partikelgrößen des Schüttungsmaterials unterschieden. Zum einen wurden durch ein feines Sieb die Anhaftungen von den Kugeln getrennt. Über ein Stangensieb konnten schließlich Kugelbruch und Kugeln voneinander getrennt werden.

Bei einer gesamten Wärmespeichermasse von etwa 4300 kg konnte eine Masse von 4,35 kg Staub ermittelt werden. Dieser durchschnittliche Feinzeug-Anteil um 0,1 Ma.-% war in verschiedenen Höhen der Kugelschüttung unterschiedlich.

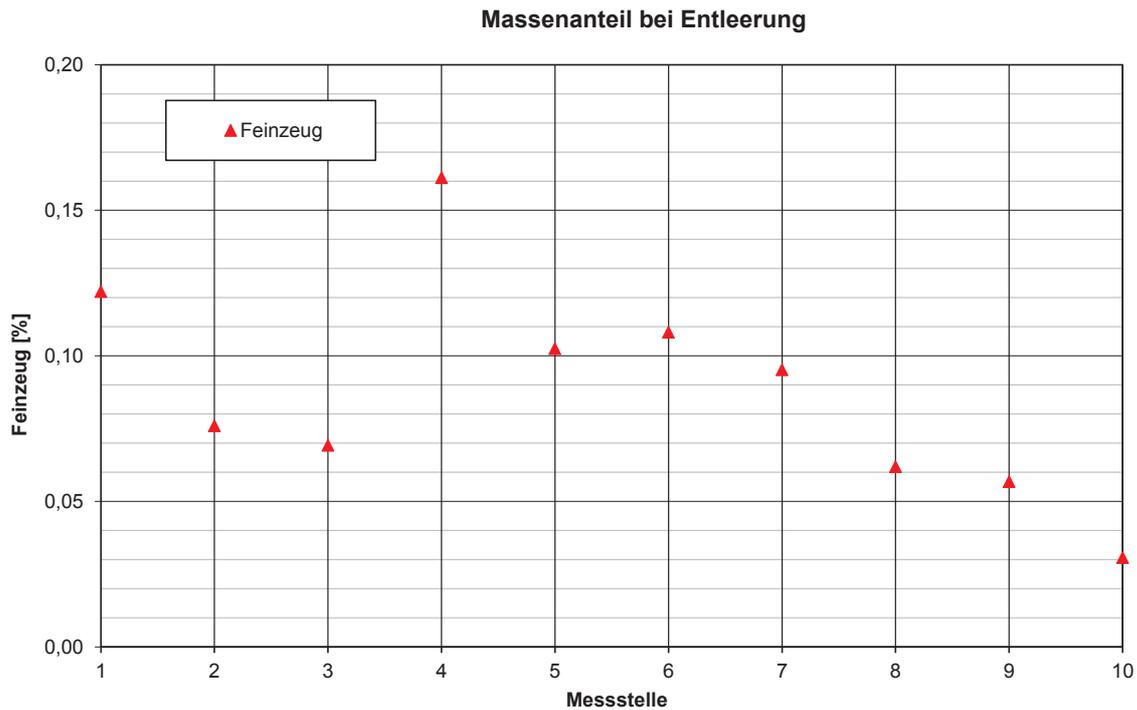


Abb. 6.2-12: Anteil Feinzeug über Schütthöhe, 1 unten/10 oben

Tendenziell nahm der Feinzeug-Anteil mit der Höhe ab. Hervorstechen tut der Wert an der Messstelle 4.

Der geringe Feinzeug-Anteil korrespondiert mit den ermittelten niedrigen Siloxan-Gehalten in der MBA-Abluft. In Spitzen wurden Werte bis über 5 mg/Nm³ gemessen. Typischerweise lag der Wert jedoch um 1 mg/Nm³ bis 2 mg/Nm³. Über die gesamte Versuchsdauer von 60 Tagen (1440 h) und einem durchschnittlichen Volumenstrom von 850 Nm³/h wären insgesamt 1,2 kg bis 2,4 kg Siloxan in die Versuchsanlage gefördert worden. Nach Messungen der Abluft der Rotte-Tunneln in der MBA „Pohlsche Heide“ ist mit etwa 90 % Siloxan D5 (Deamethylcyclopentasiloxan, C₁₀H₃₀O₅Si₅) das mit Abstand am häufigsten auftretende Siloxan. Vereinfachend soll nun angenommen werden dass Siloxan D5 die einzig auftretende Siloxan-Verbindung ist. Dann lässt sich berechnen, wie viel Silizium-Dioxid (SiO₂) während der Versuchszeit in der Versuchs-RTO gebildet wurde und sich in der Kugelschüttung hätte absetzen können. Angenommen wird eine vollständige Oxidation von Siloxan D5 zu Kohlendioxid (CO₂), Wasser (H₂O) und Siliziumdioxid (SiO₂) nach folgender Reaktionsgleichung:



Aus jedem Molekül Siloxan D5 entsteht demnach 5 Moleküle Siliziumdioxid. Berücksichtigt man die Molekülmassen von Siloxan D5 (370 g/mol) und Siliziumdioxid (60 g/mol) werden demnach aus 370 g Siloxan D5 300 g Siliziumdioxid. Aus den über die gesamte Versuchszeit in die Versuchsanlage geförderten 1,2 kg bis 2,4 kg Siloxan hätten also unter diesen Umständen 0,97 kg bis 1,95 kg Siliziumdioxid (SiO_2) gebildet werden können. Nimmt man nun an, dass das Feinzeug nicht nur aus zu Siliziumdioxid (SiO_2) oxidierten Siloxanen besteht, sondern zusätzlich aus feinstem Kugelbruch oder Salzen, ist die ermittelte Masse an Feinzeug in Höhe von 4,35 kg in der Größenordnung herleitbar.

Von diesem Feinzeug wurden Proben aus unterschiedlichen Höhen der Kugelschüttung genommen und auf ihre Zusammensetzung untersucht.

Tab. 6.2-1: Elementaranalyse der Feinfraktion

Element		Probe 4	Probe 7	Probe 9
		[mg/g]		
Aluminium	Al	35,0	35,0	39,0
Chrom	Cr	2,8	4,0	5,1
Eisen	Fe	81,0	103,0	95,0
Kalium	K	9,6	8,7	8,1
Natrium	Na	1,9	1,7	2,5
Nickel	Ni	4,7	4,0	4,1
Schwefel	S	0,4	0,2	0,7
Silizium	Si	5,5	4,5	4,3

Eine deutliche Unterscheidung der drei Proben in ihrer Zusammensetzung ist nicht erkennbar. Das massenmäßig am häufigsten auftretende Element ist Eisen (81 mg/g – 103 mg/g), gefolgt von Aluminium (35 mg/g – 39 mg/g) und Kalium (8,1 mg/g – 9,6 mg/g). Das Aluminium lässt darauf schließen, dass ein großer Teil des Feinanteils aus Kugelbruch besteht, da Aluminiumoxid Bestandteil von Keramik ist. Der Silizium-Anteil ist mit 4,3 mg/g bis 5,5 mg/g überraschend niedrig. Hochgerechnet auf den gesamten Feinanteil von 4,35 kg in der RTO fänden sich bei einem durchschnittlichen Silizium-Anteil von 4,7 mg/g im Feinanteil lediglich 18,7 g Silizium in der Versuchsanlage. Erwartet wurde, dass die in der Abluft befindlichen Siloxane in der RTO Siliziumdioxid bilden und sich dabei an der Wärmespeichermasse niederschlagen. Dieser Wert passt bei weitem nicht zu den oben

angeführten Ausführungen, nach denen sich zumindest 0,97 kg bis 1,95 kg Siliziumdioxid (SiO₂) oder 0,45 kg bis 0,91 kg reines Silizium hätten absetzen können. Ein Grund hierfür kann sein, dass nicht sämtliches gebildetes Silizium in der Versuchs-RTO verblieb, sondern auch über den Kamin die Anlage verließ. Möglich ist auch, dass keine vollständige Umwandlung der Siloxane in Siliziumdioxid erfolgte.

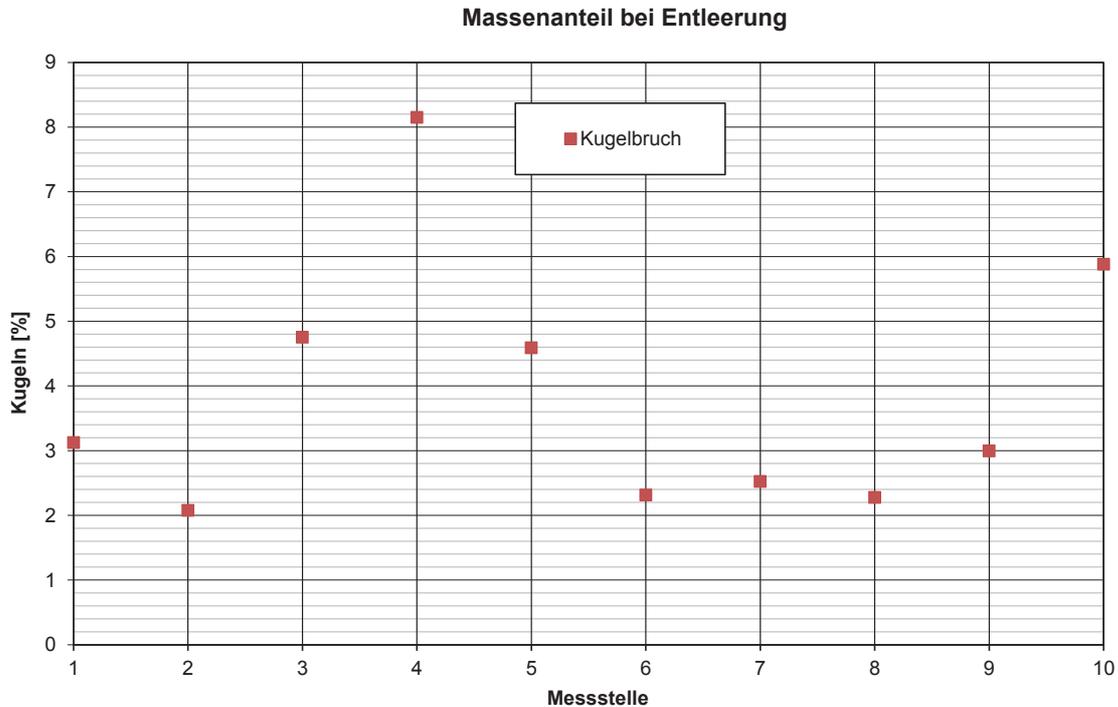


Abb. 6.2-13: Kugelbruch-Anteil über die Schütthöhe, 1 unten/10 oben

Der Kugelbruch-Anteil ist in der Höhe 4, also knapp unterhalb der Mitte der Anlage, mit 8,15 Ma.-% am höchsten. Erklären lässt sich dies mit den dort herrschenden Temperaturen: Sie liegen dort am höchsten.

Materialproben

Innerhalb des Abluftweges wurden an vier Positionen rund um den Wärmeübertrager Probenpakete bestehend aus sechs Vergleichsmaterialien verbaut, um die Korrosionsangriffe zu dokumentieren und zu analysieren.

Als sogenannte Korrosionsopfermaterialien wurden herkömmlicher Baustahl (S235 bzw. ST 37) und übliche Edelstähle (1.4301 und 1.4571) ausgewählt. Weiter kamen die Edelstähle 1.4539 und 1.4462 zum Einsatz, die eine erhöhte Lochfraßbeständigkeit aufweisen. Zusätzlich wurde Aluminium eingesetzt.

Verbaute Probenpakete

- **Paket 1.X:** Rohgas vor Wärmeübertrager (zwischen Wäscher und Wärmeübertrager)
- **Paket 2.X:** Rohgas nach Wärmeübertrager
- **Paket 3.X:** Reingas vor Wärmeübertrager (zwischen RTO und Wärmeübertrager)
- **Paket 4.X:** Reingas nach Wärmeübertrager

Verwendete Materialien

- **Material Y.1:** Aluminium
- **Material Y.2:** S235, Baustahl
- **Material Y.3:** 1.4301, V2A, austenitischer Edelstahl, nicht geeignet gegenüber Chloridionen
- **Material Y.4:** 1.4462, Duplexstahl
- **Material Y.5:** 1.4571, V4A
- **Material Y.6:** 1.4539, austenitischer Edelstahl, korrosionsbeständig in Anwesenheit von Chloridionen

Mit der eingeschlagenen Nummer Y.X waren die Proben eindeutig identifizierbar.



Abb. 6.2-14: Verbautes neues Blechprobenpaket 2.X im Rohgas nach Wärmeübertrager

Die Materialproben wurden während einer längeren Stillstandsphase bereits nach 4 Wochen Anlagenbetrieb optisch begutachtet. Bereits da wiesen die Proben stark unterschiedliche Korrosionserscheinung auf.

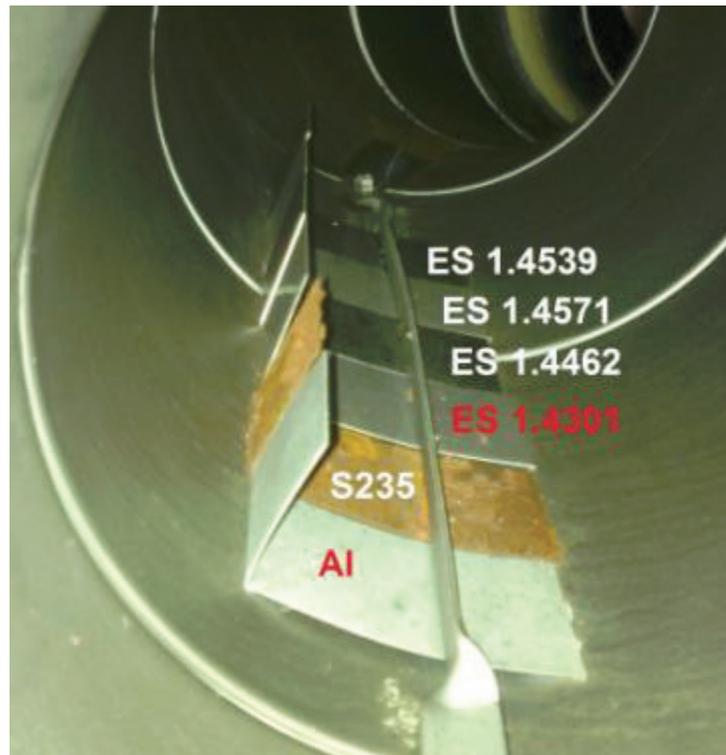


Abb. 6.2-15: Eingebaute Blechproben im Rohgas nach 4 Wochen Probebetrieb

Stark korrodiert erscheint nach nur 4 Wochen Betrieb lediglich die Baustahlprobe. Aluminium und die verschiedenen Edelstähle wirken noch nicht angegriffen.

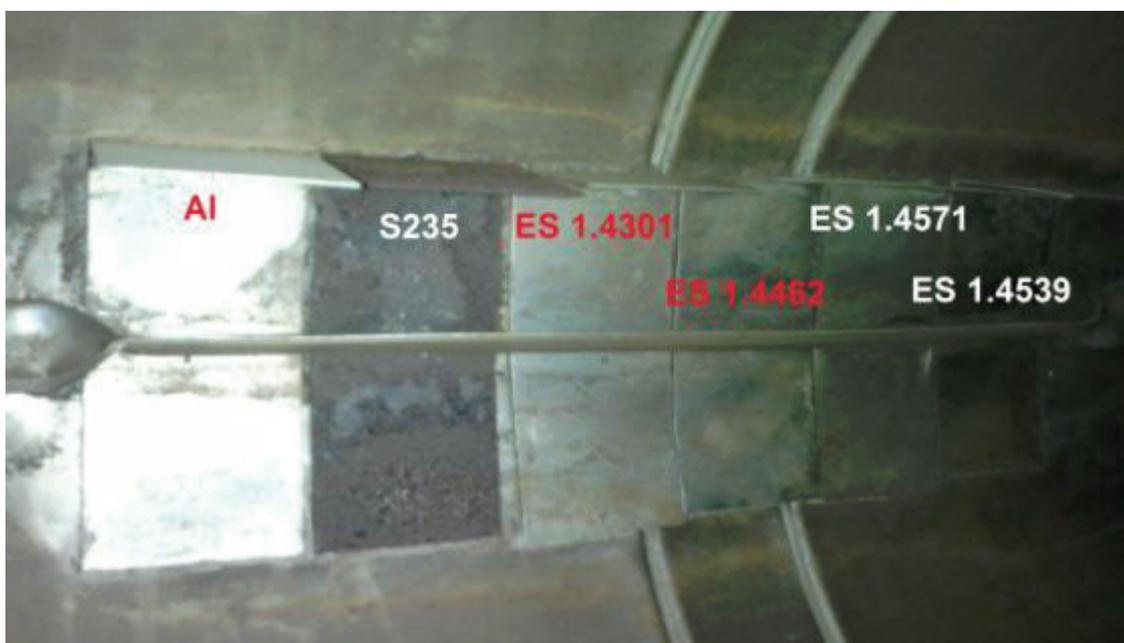


Abb. 6.2-16: Verbaute Blechproben im Reingas nach 4-wöchigen Probebetrieb

Die Blechproben im Reingas weisen ähnliche Korrosionserscheinungen wie im Rohgas auf. Auch hier ist der Baustahl deutlich korrodiert.

Mit dem Rückbau der Versuchsanlage konnten auch die weiteren Proben untersucht werden.

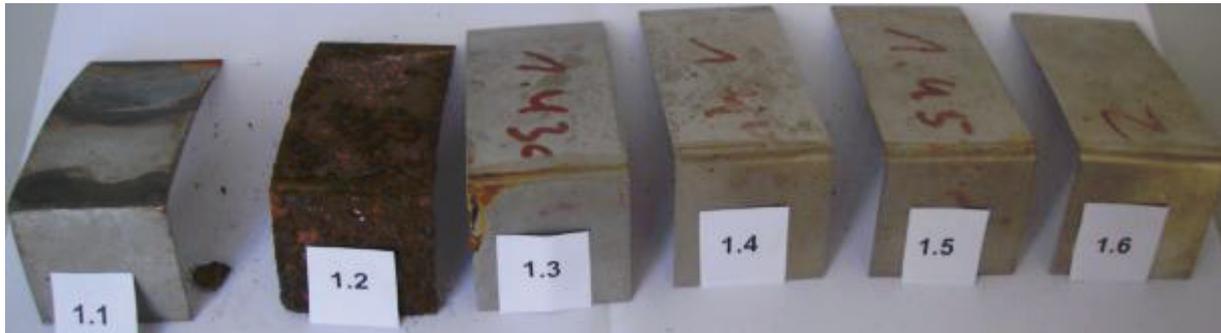


Abb. 6.2-17: Rohgasprobenbleche aus dem kalten Bereich

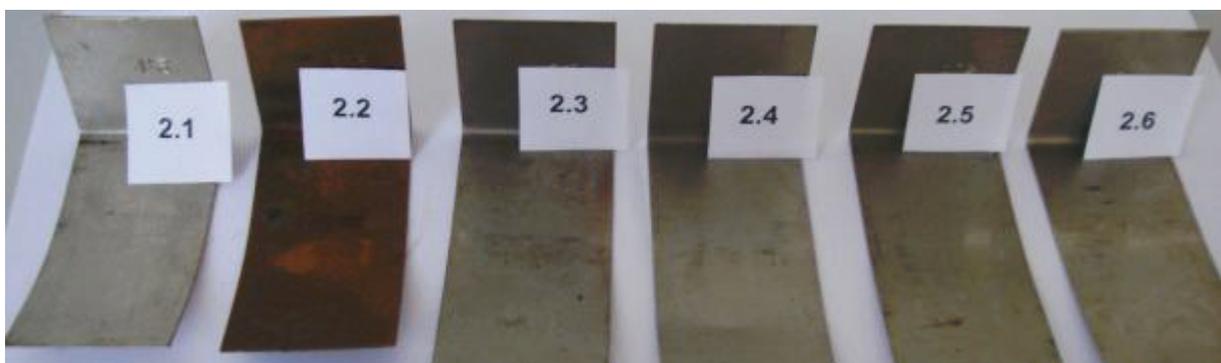


Abb. 6.2-18: Rohgasprobenbleche nach dem Wärmeübertrager

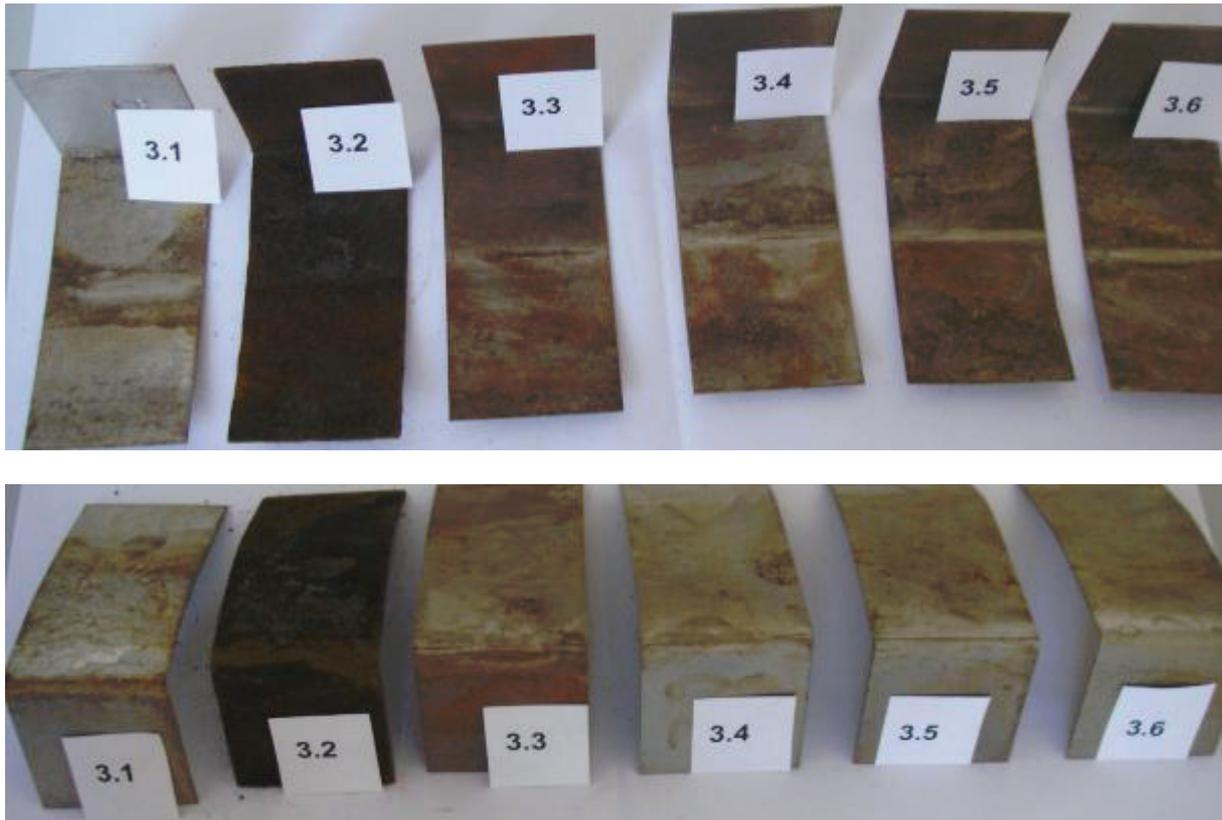


Abb. 6.2-19: Probenbleche aus dem heißen Reingas

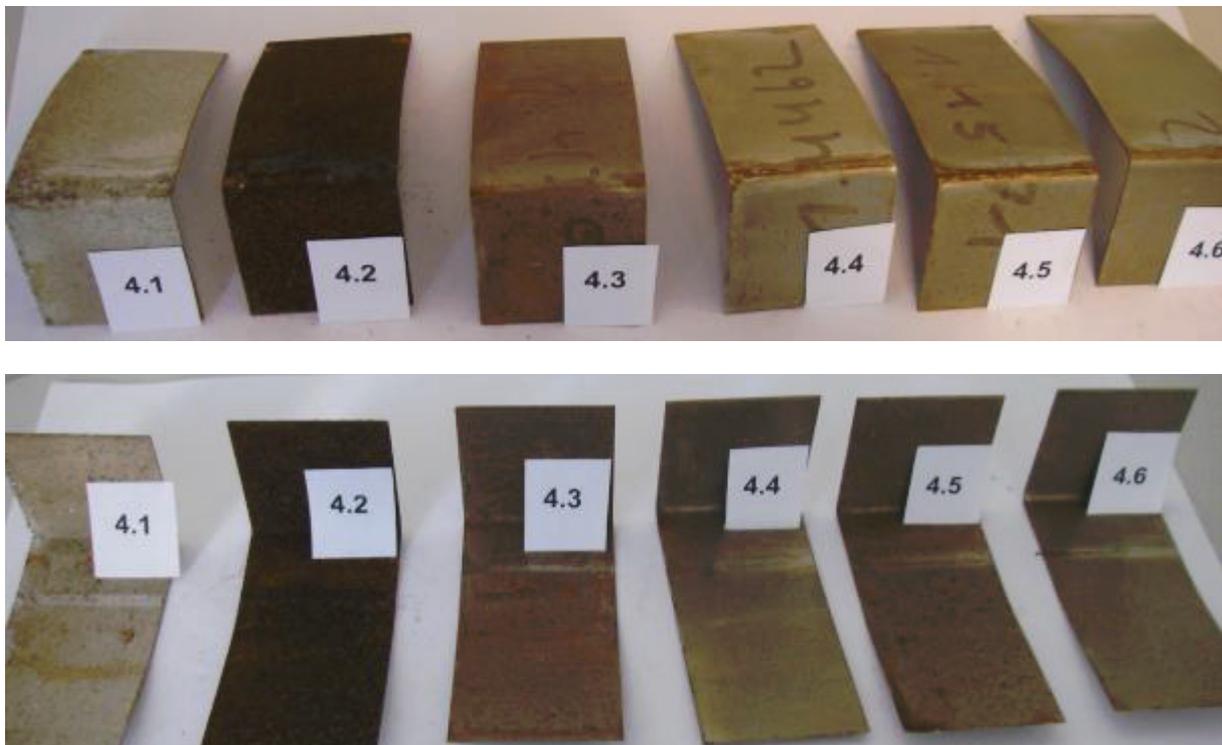


Abb. 6.2-20: Probenbleche aus dem heruntergekühlten Reingas hinterm Wärmeübertrager

Aluminium zeigte gerade im Reingasbereich (Proben 3.1 und 4.1) Zersetzungserscheinungen. Im Vergleich dazu wirkt das Blech aus dem warmen Rohgas (Probe 2.1) relativ wenig angegriffen. Im kalten Rohgas (Probe 1.1) sind deutlich beginnende Zersetzungserscheinungen erkennbar, welche wie beim Baustahl auf Kondensation zurückzuführen sind.

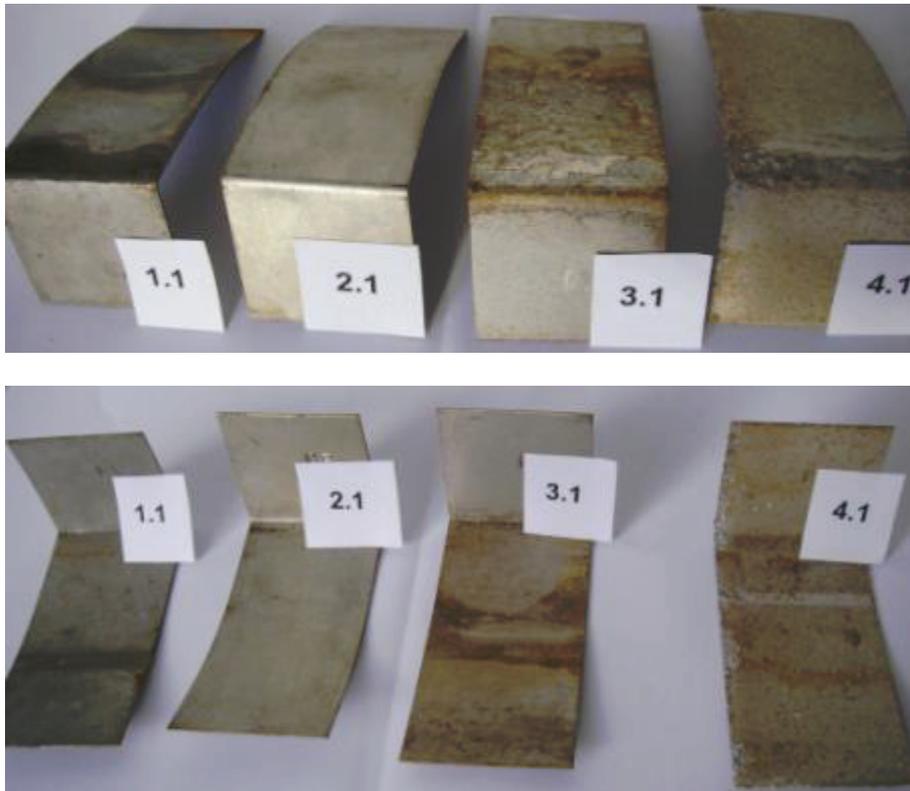
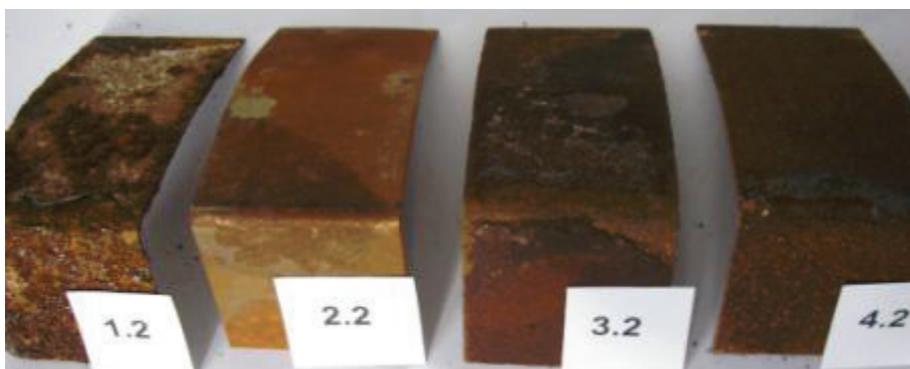


Abb. 6.2-21: Probenbleche Aluminium

Erwartungsgemäß stark angegriffen sind die in der folgenden Abbildung dargestellten Baustahl-Probenbleche aus jedem Anlagenbereich.



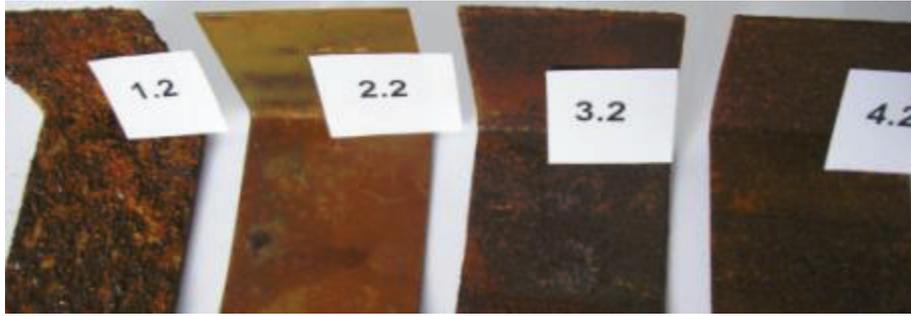


Abb. 6.2-22: Baustahlproben nach Abbau der Anlage

Auffällig ist die oberflächliche Unversehrtheit der Probe 2.2, also der Baustahlprobe im Rohgas nach dem Wärmeübertrager. Vermutlich ist dies auf die herrschenden Temperaturen zurück zu führen. Während im Versuchsbetrieb im Rohgas vor dem Wärmeübertrager etwa 45°C (in der folgenden Abb. 6.2-23 Rohgastemperatur nach Wäscher) gemessen wurden, konnte die Abluft aus dem Rotteprozess beim Durchgang durch den Wärmeübertrager auf eine Temperatur von etwa 90°C gebracht werden (CT 10001 Rohgastemperatur). Eine Kondensation wurde durch die Temperaturanhebung offensichtlich vermieden.

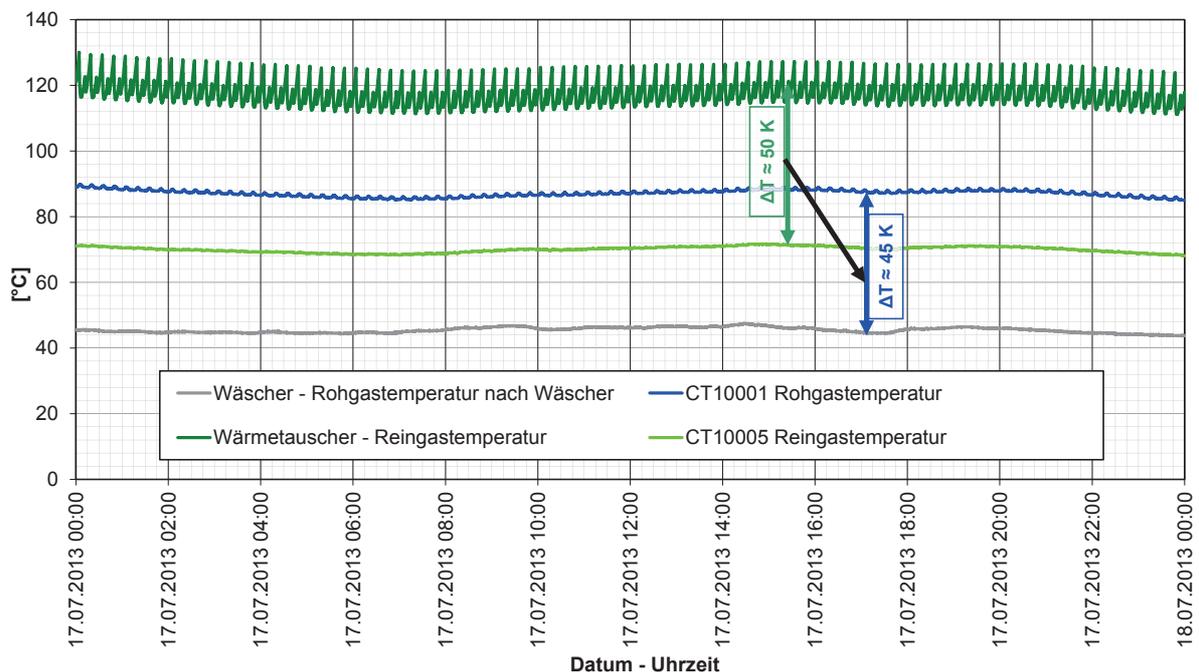


Abb. 6.2-23: Gastemperaturen um den Wärmeübertrager

Die augenscheinlich stärkere Korrosion der Reingas-Edelstahlproben ist vermutlich mit der Umwandlung wenig korrosiver organischer Chlorverbindungen in Chlorwasserstoff (HCl) zu erklären.

Nicht überraschend sind entsprechend die Korrosionserscheinungen auf den Reingas-Materialproben aus dem Edelstahl 1.4301 (Blechproben 3.3 und 4.3).

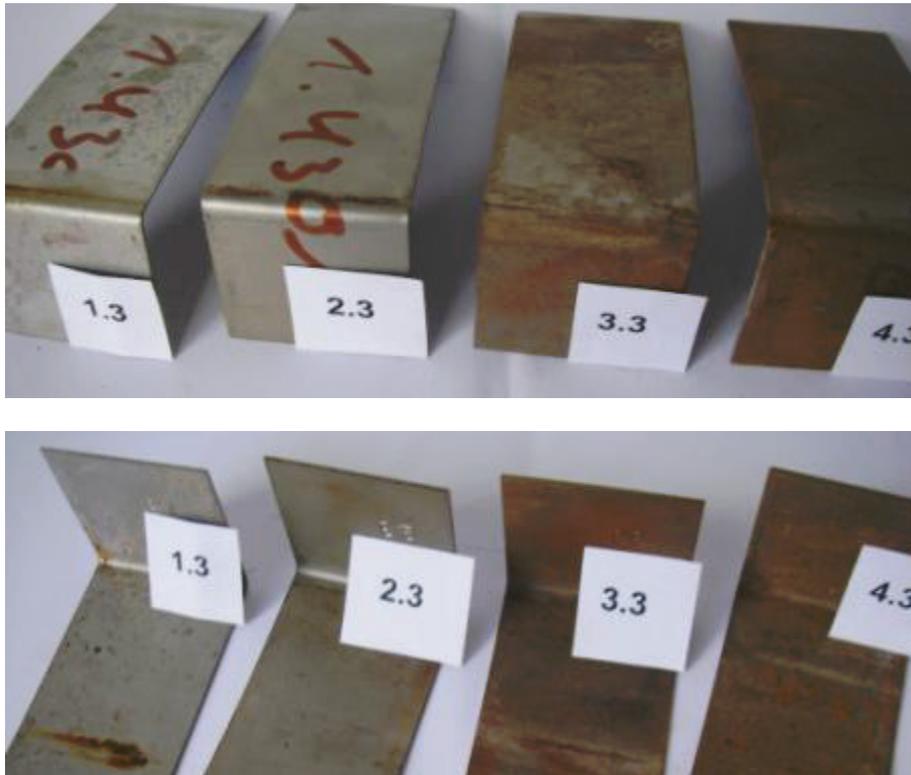


Abb. 6.2-24: Edelstahl 1.4301, V2A

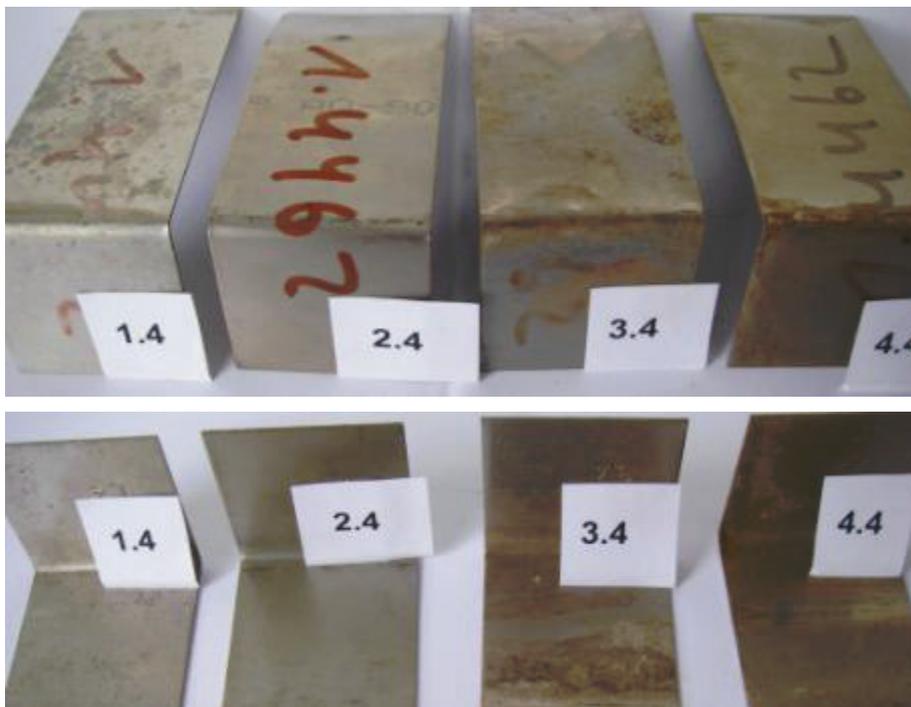


Abb. 6.2-25: Edelstahl 1.4462

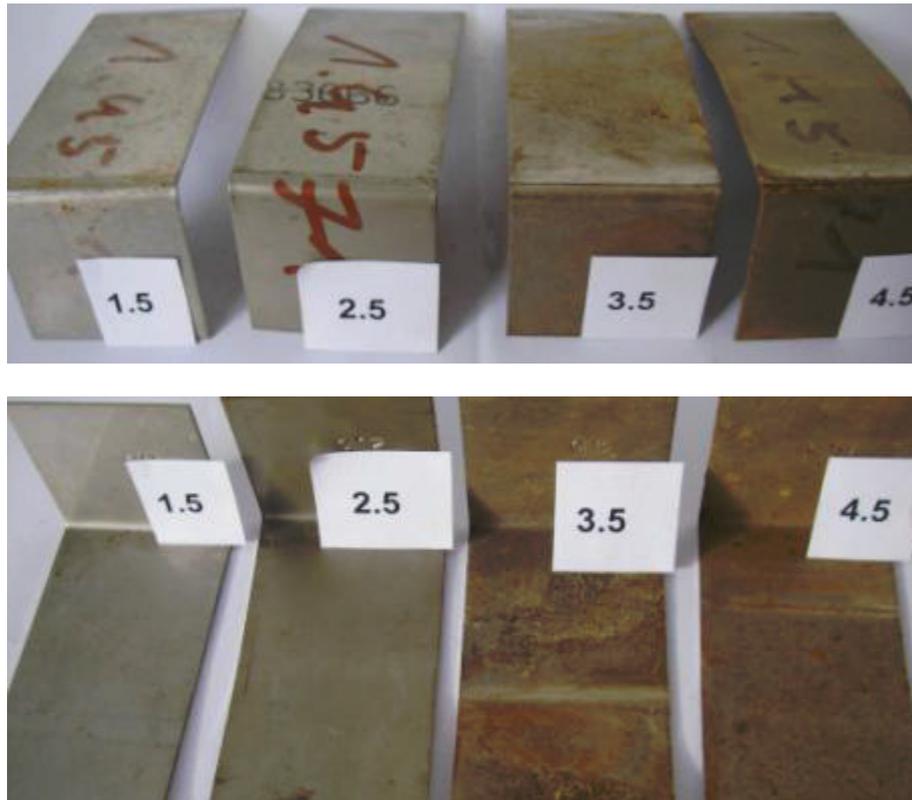


Abb. 6.2-26: Edelstahl 1.4571

Jedoch selbst der gegenüber Chloridionen beständige Edelstahl 1.4539 (Materialprobe Y.6) weist im Reingas beginnende Korrosionen auf.

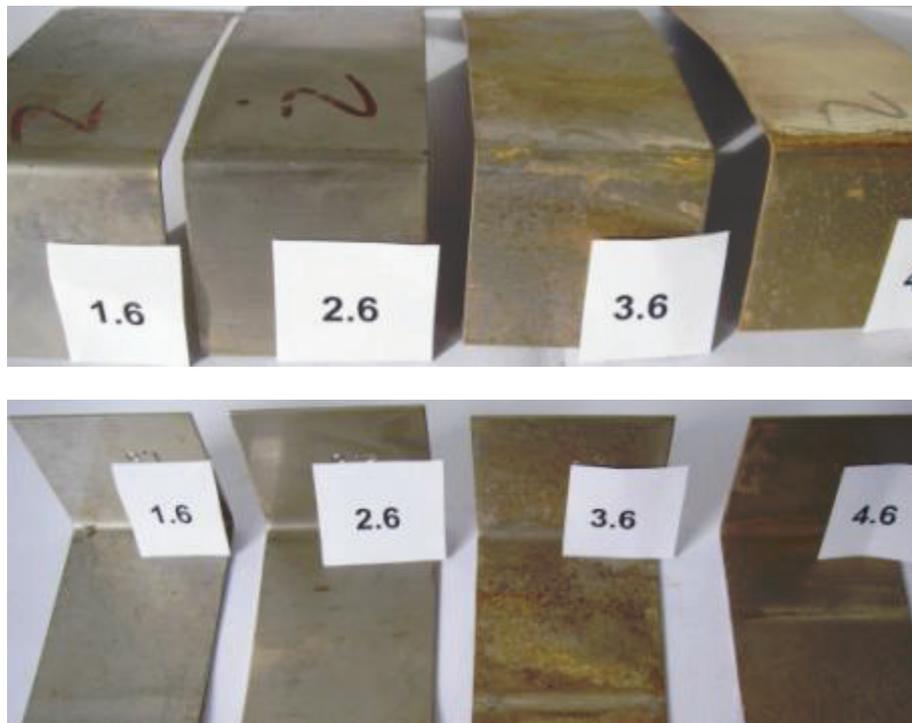


Abb. 6.2-27: Edelstahl 1.4539

Somit ist davon auszugehen, dass nicht Chlorid-Ionen allein für die Korrosion verantwortlich sind. Wie auch in [Hagen et al. 2014] beschrieben, werden dafür auch Schwefeldioxid (SO_2) oder Schwefeltrioxid (SO_3) ihren Anteil zur Korrosion beitragen.

Im Rohgas zeigten die Edelstähle 1.4301 und 1.4462 stärkeren, wenn auch noch unkritischen Angriff der Oberflächen im Vergleich zu den beiden anderen Edelstahlproben aus 1.4571 und 1.4539.

Vergleicht man die Edelstahlproben direkt, so sind dennoch leichte Unterschiede erkennbar. Betrachtet man die Proben des warmen Reingases, also das direkt aus der Versuchs-RTO kommende Gas, zeigen die Proben 3.4 (Edelstahl 1.4462) und Probe 3.6 (Edelstahl 1.4539) nur oberflächlichen Korrosionsbeginn.

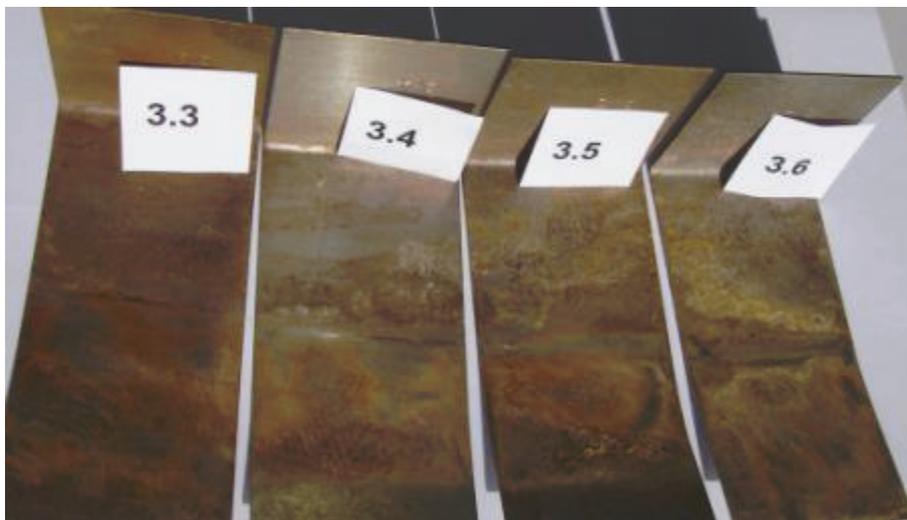


Abb. 6.2-28: Edelstahlproben im warmen Reingas

Die beiden anderen Edelstähle (Probe 3.3 als Edelstahl 1.4301 und Probe 3.5 in Edelstahl 1.4571) weisen hingegen tiefergehende Angriffe mit beginnender Zerstörung der Oberflächenstruktur auf. Ein direkter Vergleich der Proben 3.3 (Edelstahl 1.4301) und 3.6 (Edelstahl 1.4539) in der folgenden Abbildung verdeutlicht dies.



Abb. 6.2-29: Direkter Vergleich zwischen Edelstahl 1.4301 (Probe 3.3) und Edelstahl 1.4539 (Probe 3.6) aus dem warmen Reingas

Im durch den Wärmeübertrager heruntergekühlten Reingas konnten ähnliche Beobachtungen gemacht werden.

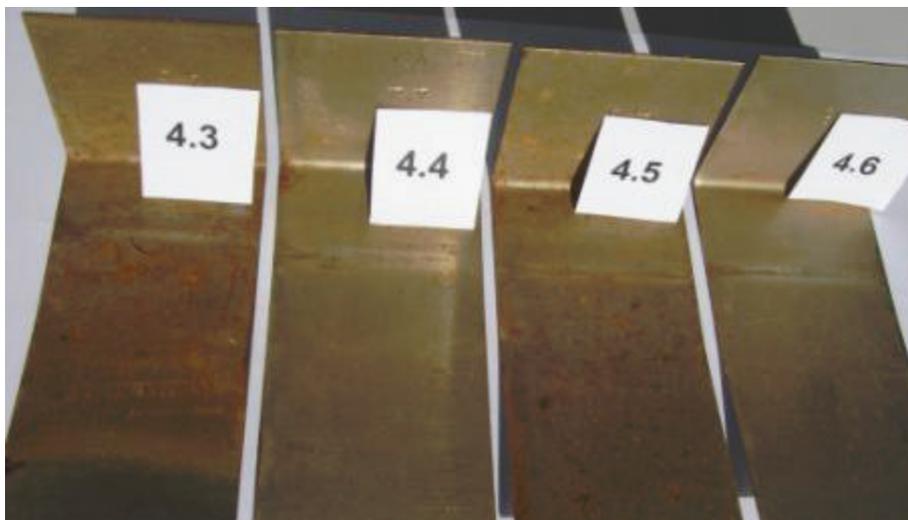


Abb. 6.2-30: Edelstahlproben im heruntergekühlten Reingas

Auch hier erwiesen sich die Edelstähle 1.4462 (Probe 4.4) und 1.4539 (Probe 4.6) resistenter als die Vergleichsproben 1.4301 (Probe 4.3) und 1.4571 (Probe 4.5). Auch hier zeigt ein direkter Vergleich der 1.4301-Probe mit der 1.4539-Probe einen erkennbaren Unterschied.



Abb. 6.2-31: Direkter Vergleich zwischen Edelstahl 1.4301 (Probe 4.3) und Edelstahl 1.4539 (Probe 4.6) aus dem kalten Reingas

Insgesamt erwiesen sich somit sämtliche Materialien als nicht uneingeschränkt empfehlenswert im Reingas von RTO-Anlagen! Am wenigsten Korrosion wiesen im warmen und kalten Reingas die Edelstähle 1.4462 und 1.4539 auf. Entsprechende Erfahrungen in der MBA Hannover bestätigen dies. Zwar muss in regelmäßigen Abständen der Belag von den Oberflächen entfernt werden, jedoch zeigen sich die verbauten Bleche aus 1.4539 auch nach längerem Betrieb noch nicht angegriffen. Eine regelmäßige Überprüfung und das gegebenenfalls Entfernen von Belägen ist dementsprechend bei der Verwendung dieses Materials dringend anzuraten.

Im Rohgas absolut ungeeignet erwies sich der Baustahl, bei dem bereits nach wenigen Monaten Betrieb erhebliche Zersetzungserscheinungen auftraten.

Die Edelstähle 1.4301 und 1.4462 wirken im kalten Rohgas leicht angegriffen. Die Edelstähle 1.4571 und 1.4539 hingegen scheinen nicht tiefergehend beschädigt zu sein.

Im warmen Rohgas zeigte sich bei den verwendeten Edelstählen keine Korrosion.

Fazit zum Arbeitspaket B 6

Während des Betriebs der Versuchsanlage konnte kein nennenswerter Anstieg des Druckverlusts in der Versuchs-RTO festgestellt werden. Dies deutete bereits darauf hin, dass in der Abluft aus den Rotte-Tunneln eher niedrige Siloxan-Gehalte vorhanden gewesen sein dürften. Eine Messung brachte schließlich tatsächlich niedrige Werte um

1 mg/Nm³ bis 2 mg/Nm³ zum Vorschein. Insofern konnte die Belagsproblematik an Hand der Versuchsanlage nicht umfassend und abschließend geklärt werden. Jedoch nahm LTB eine erste kommerzielle RTO gleicher Bauart in Betrieb, mit der stark Siloxan-haltige Ablüfte gereinigt werden können. Ein kontinuierlicher Kugelaustrag und eine anschließende Absiebung des an den Kugeln anhaftenden Siliziumdioxids (SiO₂) sind inzwischen mit der DeSiTHERM-Technologie kommerziell umgesetzt [Hagen et al. 2014, LTB 2014].

Durch den Einbau des Wärmeübertragers konnte die Ablufttemperatur um 45 K angehoben werden. Die Versuchsanlage lief bei einer Heizwert-Leistung im Abluftstrom um 20 kW (23,5 Wh/Nm³) autotherm. Dies entsprach einem TOC-Gehalt um 1000 ppmv. Ab diesem Wert konnte auf eine Zugabe von zusätzlichem Brenngas verzichtet werden.

Bei den Korrosionsuntersuchungen zeigte sich, dass sämtliche verbauten Probematerialien (Aluminium, Baustahl S235, Edelstähle 1.4301, 1.4462, 1.4571 und 1.4539) im Reingas Korrosionserscheinungen aufweisen. Diese sind unterschiedlich stark. Am ehesten geeignet zeigten sich die Edelstähle 1.4462 und 1.4539, da an ihnen nur oberflächliche und nicht tiefergehende Korrosion zu erkennen war. Bestätigt wird dies mit Erfahrungen mit dem Edelstahl 1.4539 in der MBA Hannover. Nach längerem Betrieb, regelmäßiger Kontrolle und Entfernen der abgesetzten Beläge konnte kein Lochfraß bei dem Material festgestellt werden.

Gegenüber dem Rohgas zeigten sich alle verwendeten Edelstähle als gut geeignet. Jedoch sei hier angeführt, dass die Edelstähle 1.4571 und 1.4539 leicht bessere Oberflächen aufweisen. Auch im Rohgas gänzlich ungeeignet ist Baustahl. Die verbauten Aluminium-Bleche im Rohgas zeigten beginnende Korrosion und sind entsprechend nicht ganz so zu empfehlen wie die verschiedenen Edelstähle.

Tab. 6.2-2: Darstellung geeigneter Materialien
Korrosionsangriff: + gering, o mittel, - hoch

		Rohgas		Reingas	
		kalt	warm	warm	kalt
Material	Ort	zwischen Wäscher und Wärmeübertrager	zwischen Wärmeübertrager und RTO	zwischen RTO und Wärmeübertrager	zwischen Wärmeübertrager und Kamin
Aluminium		o	o	-	-
Baustahl S235		-	-	-	-
Edelstahl 1.4301		o	+	-	-
Edelstahl 1.4462		o	+	o ¹	o ¹
Edelstahl 1.4571		+	+	-	-
Edelstahl 1.4539		+	+	o ¹	o ¹

¹Anmerkung: Bei regelmäßiger Kontrolle und vorsichtigem Abtragen des Belags erwies sich gerade der Edelstahl 1.4539 in ersten kommerziellen

Somit konnte selbst bei den hochwertigsten Stählen während des Betriebs im Reingas Korrosion festgestellt werden. Offenbar zielführend ist das regelmäßige Abtragen der Ablagerungen, um Korrosion zu vermeiden. Für einen dauerhaften Korrosionsschutz unter den Bedingungen von MBA-Abluft können auch weitergehende Maßnahmen beitragen, wie zum Beispiel das Aufbringen einer beständigen Beschichtung auf die Stähle, die sichere Vermeidung von Kondensation durch zum Beispiel dem saugseitigen Einbau des Ventilators oder die Verhinderung von korrosiven Belagbildnern. Entsprechend sind in allen Fällen eine regelmäßige Kontrolle, Reinigung und Reparatur der Beschichtung und Stähle unerlässlich.

7 ZUSAMMENFASSUNG

7.1 MBA: Optimierung der Rotteprozesse und Emissionsfreisetzung

Mit dem durchgeführten FE-Vorhaben wurden die Emissionen von Siloxanen, Ammoniak und TOC aus MBA Prozessen bestimmt. Ferner wurde untersucht, in welchem Umfang die Emissionen durch angepasste Steuerung der Rotteprozesse und Optimierung der Abgaswäsche und die Auswirkungen in der nachfolgenden RTO minimiert werden können.

Die Untersuchungen fanden an 3 verschiedenen MBA-Anlagen an, die sich hinsichtlich Abfallinput, Stoffstromaufteilung, Anlagenkonzept und Abluftreinigung unterscheiden. Damit konnten der Einfluss von Abfallzusammensetzung, Abfallbehandlung und Abluftreinigung auf das Emissionsverhalten sowie die Möglichkeiten zur Beeinflussung des Emissionsverhaltens im Verlauf der biologischen Behandlung ermittelt werden.

TOC-/Energiegehalte in der Abluft

Bei der aeroben Intensivrotte konnten durch hohe Umluftraten zu Rottebeginn TOC-Konzentrationen in der Abluft von bis zu 2.000 mg C/Nm³ erzielt werden, die allerdings durch die rotteprozessbedingt erforderliche Erhöhung der Abluftmengen nur kurze Zeit gehalten werden konnten.

Wesentlich höhere TOC-Gehalte konnten bei der Aerobisierung und Nachrotte von Gärresten im Gemisch mit unvergorener Feinfraktion erzielt werden.

Im Tunnelsystem der MBA Pohlsche Heide wurden TOC-Gehalte zwischen 2. und 10.000 mg C/Nm³ erreicht. Diese hohen Werte wurden in der Abluft der Aerobisierungstunnel und der ersten Intensivrottewoche gemessen. In der Mischung der Abluft aus allen Tunneln der Rottewochen 1-7 können TOC-Konzentrationen in der Abluft eingestellt werden, die zu einem autothermen Betrieb der RTO führen. Begrenzt wird die Anreicherung der TOC-Werte in der Abluft durch die sicherheitstechnische Notwendigkeit, dass einzelne Tunnel bei Überschreitung der UEG-Warnwerte (30 % UEG) stärker belüftet werden müssen und damit die Konzentrationen in der gesamten Tunnelabluft sinken.

Die Nachrotte von Gärresten in der Wandermiete führte ebenfalls zu sehr hohen TOC-Konzentrationen von bis zu 7.000 mg C/Nm³ in der Abluft aus der Eintragsmiete. In nachfolgenden Mietenfeldern können bei reduzierten Belüftungsraten wiederum temporär erhöhte TOC-Werte auftreten. In der Mischung mit Hallenabluft aus anderen MBA-

Bereichen wurden TOC-Werte im Rohgas erreicht, die einen autothermen Betrieb der RTO ermöglichten.

Siloxane

Über die Abluft wurden in den untersuchten MBA-Anlagen zwischen 8 und 23 g Siloxane/ Mg BA emittiert. Bei der Höhe und der zeitlichen Freisetzung der Siloxane zeigten sich Abhängigkeiten zur Art der biologischen Behandlung.

Dabei konnte nachgewiesen werden, dass bei einer vorgeschalteten Vergärung relevante Siloxanfrachten schon über Biogas ausgetragen werden und dadurch der Eintrag von Siloxanen in die RTO um ca. 30 % reduziert wurden. Des Weiteren wurden in den MBA-Anlagen mit Vergärung über Abluft und Biogas zusammen um bis zu 50 % weniger Siloxane freigesetzt (13-14 g/Mg BA) als in der untersuchten rein aeroben MBA (23 g/ Mg BA).

Die höheren Siloxangehalte in der MBA Rhein-Lahn könnten jedoch auch auf die unterschiedliche Zusammensetzung der Abfallfraktion zur Intensivrotte zurückzuführen sein.

Die Siloxane werden überwiegend bei Ablufttemperaturen von 45-50 °C aus der Miete ausgetrieben. Die Temperatur hat sich als der maßgebliche Einflussfaktor herausgestellt. Eine Abhängigkeit zwischen Siloxanfreisetzung und dem Methangehalt, erhöhten TOC-Werten und geringen Sauerstoffgehalten in der Abluft konnte nicht bestätigt werden.

Da die hohen Temperaturen bei der Rotte i. d. R. innerhalb von < 12 Stunden bis zu 3 Tagen erreicht werden, konnten kurzzeitig hohe Siloxankonzentrationen in der Abluft erzielt werden, die jedoch innerhalb eines Tages schon wieder abfielen. Setzt die Temperaturentwicklung erst später ein, werden auch die Siloxane erst später freigesetzt. Es zeigte sich jedoch, dass mit jeder Erhöhung der Belüftungsrate und Erhöhung der Frischluftmenge wiederum Siloxane verstärkt freigesetzt wurden. Dieser Effekt tritt ebenfalls nach dem Umsetzen des Materials auf, mit abnehmenden Werten im Verlauf der Rotte.

Saure Wäsche und ASL

Über die vorgeschaltete saure Wäsche lassen sich 88-95 % des NH_3 aus dem Rohgas abscheiden und in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (ASL) überführen. 5-12 % vom NH_3 gelangt über die Abluft in die RTO und wird dort zu N_2O und NO_x oxidiert.

Das im Wäscher gebildete ASL tritt nachweislich in der RTO auf und führt dort zu den bekannten Ablagerungen und Korrosionsproblemen. Durch Bilanzierung der Stickstoff-

frachten und der Umwandlungsprozesse in Wäscher und RTO konnte der Eintrag von ASL in die RTO erstmalig quantifiziert werden.

Bei hoher Absorptionsleistung im Wäscher sind auf Grund unzureichender Leistung der Tropfenabscheider bis zu 26 % der Stickstoffe als ASL-Tropfen in die RTO gelangt. Durch Anpassung der Tropfengröße an die Leistung der Lamellenabscheider konnte der ASL-Rückhalt im Wäscher signifikant gesteigert werden. Dies ging jedoch zu Lasten der Absorptionsleistung und führte zu einem höheren NH_3 -Schlupf und in der Folge zu einem Anstieg der N_2O - und NO_x -Werte im Reingas.

7.2 RTO

Mit der MBA „Pohlsche Heide“ wurde ein sehr gut passender Standort für die Versuchsanlage gefunden. Auf der einen Seite unterstützte GVoA als Betreiber der MBA kontinuierlich durch Stellung von Personal, Material, Strom und Betriebswasser die Arbeiten vor Ort. Auf der anderen Seite erwies sich der vorhandene Platz als äußerst großzügig bemessen, so dass die Aufstellung von Kränen und Tiefladern beim Auf- und Abbau der Versuchsanlagen problemlos möglich war. Auch während des Kugelaustrags und dem Wiedereinfüllen der Kugeln konnte somit auf die Unterstützung eines Kranes zurückgegriffen werden.

Die als Wärmespeicher eingesetzte Kugelschüttung zeigte sich im Versuchszeitraum unbeeindruckt gegenüber Anhaftungen, so dass ein Anstieg des Druckverlusts innerhalb der RTO nicht festgestellt werden konnte. Niedrige Siloxan-Gehalte in der Abluft aus den Rotte-Tunneln im Bereich von 1 mg/Nm^3 bis 2 mg/Nm^3 lieferten schließlich auch den Grund hierfür.

Der Einbau eines Wärmeübertragers in den Rohgasweg hatte eine Temperaturerhöhung der Abluft von 45 K zu Folge. Eine deutliche Verringerung der Kondensationsneigung wurde damit erreicht, wie die Materialproben zeigten.

Ein autothermer Betrieb der RTO ließ sich ab einem TOC-Gehalt um 1000 ppmv erreichen. Dies entspricht einer Heizwert-Leistung in der Abluft um 20 kW bei einem Abluftstrom von $850 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Daraus ergibt sich ein spezifischer Energiebedarf der Versuchsanlage von $23,5 \text{ Wh/Nm}^3$.

Die Ansäuerung des Waschwassers des der RTO vorgeschalteten Wäschers bewirkte eine deutliche Reduzierung der Stickoxid-Emissionen. Der Stickstoffmonoxid-Gehalt sank

um über 95 %. Der Distickstoffmonoxid-Anteil im Reingas konnte um immerhin 78 % reduziert werden.

Sechs verschiedene Probematerialien (Aluminium, Baustahl S235, Edelstähle 1.4301, 1.4462, 1.4571 und 1.4539) wurden an vier Positionen um den Wärmeübertrager verbaut, um Korrosionsangriffe zu dokumentieren und zu analysieren. Sämtliche im Reingas verbauten Materialien wiesen nach Versuchsende erkennbare, wenn auch unterschiedlich starke Korrosionserscheinungen auf. Selbst der gegenüber Chloridionen beständige Edelstahl 1.4539 zeigte beginnende oberflächliche Beschädigungen, so dass davon auszugehen ist, dass nicht Chloridionen allein für die Korrosion verantwortlich sind. Sicher werden verschiedene oxidierte und mit Wasser reagierende Schwefelverbindungen ihren Anteil beitragen. Dieses Material und der Edelstahl 1.4462 zeigten sich jedoch im Reingas am ehesten geeignet, um dem RTO-Reingas länger zu widerstehen. Erfahrungen an der MBA Hannover unterstreichen dies. Bei regelmäßiger Kontrolle und regelmäßigem Abtragen der Anhaftungen konnte über eine längere Betriebsdauer bei der Verwendung von Edelstahl 1.4539 keine tiefergehende Korrosion festgestellt werden. Starke Korrosionserscheinungen wiesen hingegen die anderen verbauten Probematerialien im Reingas auf. Im Rohgas konnten die verschiedenen Edelstähle am ehesten überzeugen.

8 LITERATURVERZEICHNIS

30. BImSchV [2009]: Dreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen und über biologische Abfallbehandlungsanlagen - 30. BImSchV) vom 27. April 2009
- ABFABLV [2001]: Abfallablagerungsverordnung (Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen) vom 20. Februar 2001, ersetzt durch DepV [2009]
- ACCETTOLA, F./GUEBITZ, G. M./SCHOEFTNER, R. [2008]: Siloxane removal from biogas by biofiltration: biodegradation studies; Journal of Clean Technology Environmental Policy; S. 211-218; Januar 2008
- AJHAR, M./WENS, B./YÜCE, S./WESSLING M./MELIN, T. [2011]: Siloxankonzentrationsbestimmung per Gasbeutel und Analytik per GC-MS, in: Beiträge zur Abfallwirtschaft/Altlasten, Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten, TU Dresden, Bd. 80 (Tagungsband), Dresden 2011
- AWEL [2009]: Siloxane in der Umwelt und im Klärgas; Amt für Wasser, Energie und Luft (AWEL) der Baudirektion Kanton Zürich; Oktober 2009
- BARTHA, B./BRUNNACK, J. [2007]: Untersuchungen zur Trennbarkeit von dynamisch getrockneten Restabfällen – erste Ergebnisse. Internationale Tagung MBA 2007, Tagungsband, Cuvillier-Verlag, Göttingen, 2007, S. 353-363.
- BREEGER, A. [2008]: *Kalte Rotte* – Situationsbericht zu installierten Abluftreinigungstechnologien nach BImSchV; Wasser Luft Boden; 4-5; S. 60-62; 2008
- BRUNN, L. [2011]: *Werden Siloxane im Biofilter abgebaut?*; Beiträge zur Abfallwirtschaft/Altlasten der TU Dresden; Band 80: Fachtagung Siloxane – Siliziumorganische Verbindungen in der Abfallwirtschaft; Dresden 2011
- BZL KOMMUNIKATION U. PROJEKTSTEUERUNG GMBH [2000]: Thermisch-regerative Abgasreinigung für die mechanisch-biologische Abfallbehandlung, Studie im Auftrag der Herhof Umwelttechnik GmbH, Oyten 2000
- CARLOWITZ, O. [1996]: Thermische Verbrennung mit regenerativer Abgasvorwärmung. VDI-Berichte Nr. 1241 (1996), S. 191-208, 1996
- CARLOWITZ, O. [2001]: Verfahren und Anlagen der thermischen und katalytischen Nachverbrennung von Abgasen mit organischen Inhaltsstoffen. Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, Verfahrenstechnik, Band 16 (2001) Heft 3, S. 148-168
- CARLOWITZ, O./NEESE, O./KRIEBISCH, F. [2005B]: Konzepte zur Behandlung von Abgasen mit organischen Inhaltsstoffen aus der Kunststoffcompoundierung. Vortrag auf der VDI-Tagung "Aufbereitungstechnik", Baden-Baden, 16./17.11.05; VDI-Berichte 4269, S. 71-83, Düsseldorf, 2005
- CARLOWITZ, O./NEESE, O./REINDORF, T [2005A]: Entwicklung einer thermischen Abgasreinigungsanlage mit regenerativer Abluftvorwärmung für Abgase mit

- siliziumorganischen Verbindungen. Vortrag auf dem VDI-Kolloquium "Fortschritte in der Luftreinhaltungstechnik", Schwäbisch Gmünd, 06./07.06.05; VDI-Berichte 1893, S. 45-62, Düsseldorf, 2005
- CARLOWITZ, O./NEESE, O./REINDORF, T./RÜSKAMP, B. [2009]: RTO Pilot Plant for Exhaust Gases with Organosilicon Compounds - Operation behaviour in Industrial Use. Proc. Tenth International Conference on Energy for a Clean Environment, 7-9 July 2009, Lisboa/Portugal
- CARLOWITZ, O./NEESE, O [2009]: Zustand der RTO-Anlagen und Bewertung von Sanierungskonzepten der Mechanisch-Biologischen Abfallaufbereitungsanlage (MBA) in Singhofen, gutachterliche Stellungnahme für die Rhein-Lahn-Kreis Abfallwirtschaft, unveröff., Clausthal 2009
- CARLOWITZ, O./NEESE, O./KETELSEN, K. [2012]: Ganzheitliche Entwicklung zum ressourceneffizienten Betrieb von MBA-Prozessen mit RTO-Technologie; Internationale 9. ASA-Recyclingtage; Hannover 2012
- CUHLS, C. [2001]: Schadstoffbilanzierung und Emissionsminderung bei der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung; Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover; Heft 114; Hannover 2001
- CUHLS, C. [2012]: Emissionen von Lachgas aus der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung; Studie im Auftrag des Lebensministerium Österreich; Gewitra GmbH; Hannover 2012
- DEPV [2009]: Deponieverordnung (Verordnung über Deponien und Langzeitlager) vom 27. April 2009
- FISCHER-REINHARD, M. [2007]: Mikrobieller Abbau von Siliconölen, Siloxanen und Silanolen?; Dissertation der TH Darmstadt; abgerufen am 06.02.2013 unter <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/883/>; 2007
- FRICKE, K./HÜTTNER, A./WALLMANN, R./SANTEN, H./DICHTL, N. [2004]: Stickstoff-Problematik in Abfallvergärungsanlagen – Ansätze zur Problemlösung; 16. Kasseler Abfallforum; April 2004
- GRETSCHER, H. [2000]: Entstehung von Aerosolen durch heterogene Keimbildung bei der Absorption und Kondensation; Fortschritt-Berichte VDI; Reihe 3; Nr. 650; Düsseldorf 2000
- DOEDENS, H./STOCKINGER, J./KAHN, R./GLÜSING, J. [2002]: Abschlussbericht zum BMBF-Verbundvorhaben „Erprobung einer nichtkatalytischen thermischen Oxidation zur Behandlung von Abluft aus der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung“, Förderkennzeichen 0330240 und 03361257; Bundesministerium für Bildung und Forschung; 2002
- HAGEN, M./SCHRICKER, B. [2014]: Optimierungspotenzial von RTO-Anlagen im Hinblick auf Energieeffizienz und Klimaschutz; in: Energie aus Abfall, Band 11; TK-Verlag, Hrsg. Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M.; 2014

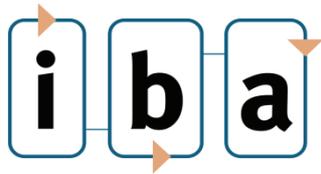
- HOHMANN, F. [2011]: Siloxane in der Abfallwirtschaft – Ein Rückblick; Beiträge zur Abfallwirtschaft/Altlasten der TU Dresden; Band 80: Fachtagung Siloxane – Siliziumorganische Verbindungen in der Abfallwirtschaft; Dresden 2011
- KAJ, L./SCHLABACH, M./ANDERSSON, J./SCHMIDBAUER, N./BRORSTRÖM-LUNDÉN, E. [2005]: Siloxanes in the Nordic Environment; 2005; abgerufen am 04.02.2013 von http://www.norden.org/da/publikationer/publikationer/2005-593/at_download/publicationfile
- KETELSEN, K. [2007]: *Potentiale und Perspektiven der MBA-Technologie – Sachstand und Ausblick*; 10 Jahre ASA Jubiläum; Powerpoint-Vortrag; Abgerufen am 11.02.2013 unter; <http://www.iba-hannover.de/publikationen/>; Potsdam 2007
- KETELSEN, K. [2011]: Kurzgutachten zur Frachtbegrenzung für Emissionen aus der MBA; Studie im Auftrag des Lebensministerium Österreich; Hannover 2011
- KETELSEN, K./CUHLS, C. [1999]: Emissionen bei der mechanisch-biologischen Behandlung von Restabfällen und deren Minimierung bei gekapselten MBA-Systemen, in: Wiemer/Kern (Hrsg.): Bio- und Restabfallbehandlung III, Witzchenhausen 1999
- KETELSEN, K./KANNING, K./CUHLS, C. [2010]: Optimierung der mechanisch-biologischen Restabfallbehandlungsanlagen (MBA) unter Berücksichtigung von Ressourcen- und Klimaschutzaspekten, Endbericht UBA-FKZ 363 01 254, Hannover 2010
- LTB-HOMEPAGE [2014]: <http://www.ltb.de/de/leistungen/komponentenapparate/thermische-verfahren/DeSiTherm.php>, Zugriff: 03/2014
- MATTERSTEIG, S. [2011]: *Siloxane in mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen*; Beiträge zur Abfallwirtschaft/Altlasten der TU Dresden; Band 71; 2011
- NEESE, O./CARLOWITZ, O./REINDORF, T. [2007]: Betriebserfahrungen und Optimierungspotenzial von regenerativen thermischen Oxidationsanlagen (RTO) im Anwendungsumfeld der MBA. In: Kühle-Weidemeier, M. (Hrsg.): Internationale Tagung MBA 2007, 22.-24. Mai 2007, Cuvillier-Verlag, Göttingen 2007
- REICHENBERGER, H. P./SCHRICKER, B./STERZIK, J. [2010]: Thermische Oxidation mit Wärmerückgewinnung (RTO) – Stand der Abluftreinigung bei der Mechanisch-Biologischen Abfallbehandlung (MBA); Müll und Abfall; Ausgabe 04/2010; S. 181 – 189; Berlin 2010
- RÜCKAUF A. [2002]: Zur Entladungscharakteristik und Stoffwandlung im nichtthermischen Plasma des ferroelektrischen Schüttgutreaktors. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2002
- SCHULTE, B. [2008]: MBA mit Trockenvergärung am Beispiel Pohlsche Heide und Bassum. Internationale 7. ASA-Abfalltage „Leistungsfähigkeit der MBA“, Tagung MBA 2008, Tagungsband, Verlag ORBIT e. V., Weimar, 2008, S. 57-69
- TA LUFT [2002]: Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - vom 24. Juli 2002
- VDI 3475 BLATT 3 [2006]: Emissionsminderung – Anlagen zur mechanisch-biologischen Behandlung von Siedlungsabfällen; Verein Deutscher Ingenieure; Berlin Dezember 2006

VDI 3679 BLATT 3 [2010]: Nassabscheider – Tropfenabscheider; Verein Deutscher Ingenieure; Berlin Juni 2010

VDI-RICHTLINIE 2442 [2006]: Abgasreinigung - Verfahren und Technik der thermischen Abgasreinigung. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 6. Beuth Verlag GmbH. März 2006

VIELHABER, B./NÜLLE, C. [2008]: MBA mit Trockenvergärung am Beispiel der MBA Hannover, in: Internationale 7. ASA-Abfalltage (13.-15.02.08) „Leistungsfähigkeit der MBA“, Tagungsband, Weimar 2008

WALLMANN, R./DORSTEWITZ, H./HAKE, J./FRICKE, K./SANTEN, H. [2007]: Abluftbehandlung nach 30. BImSchV – erste Betriebserfahrungen und Optimierungsansätze; Tagungsband der 10. Münsteraner Abfallwirtschaftstage; Münster 2007



**Ganzheitliche Entwicklung zum
ressourceneffizienten Betrieb von
MBA-Prozessen mit RTO-Technologie**

ZIM Kooperationsprojekt KF 285130RH1 und KF 2207513RH1

= Anhang =

ANHANG 1: MESSTECHNIK UND BERECHNUNGSGRUNDLAGEN (IBA)

Normbedingungen

Sämtliche Werte mit Bezug auf Nm³ beziehen sich auf die physikalischen Standardbedingungen:

Temperatur = 273,15 K

Druck = 1013,25 hPa

Luftfeuchte = 0 (trocken)

Siloxane

Die Siloxanprobenahmen in den untersuchten MBA-Anlagen erfolgten nach der Gasbeutel-Methode und anschließender Analytik per GC-MS. Die Probenahmedauer betrug in der MBA Rhein-Lahn sowie in der MBA Pohlsche Heide jeweils 30 Minuten. In der MBA Hannover war die Probenahmedauer auf den Belüftungsintervall abgestimmt (7 Minuten für Feld 1+2; 8 Minuten für Feld 3+4; 5 Minuten für Feld 5). Der Gasbeutel wurde mit einer Vakuumpumpe gefüllt. Die Füllung erfolgte diskontinuierlich aber gleichmäßig verteilt über die gesamte Probenahmedauer.

Bei den Gasbeuteln handelte es um 1-Liter-Tedlar[®]-Gasbeutel mit kombinierten Polypropylen-Drehverschluss. Die Vorteile dieser Probenahmemethodik und insbesondere der verwendeten Beutel wurden von AJHAR et al. [2011] beschrieben.

TOC (Gesamter organischer Kohlenstoff)

Die Bestimmung der TOC-Konzentrationen erfolgte mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) der Fa. Bernath Atomic, Modell 3006. Die Kalibrierung des FID erfolgte mit Propan C₃H₈. Die Datenausgabe erfolgte alle 60 Sekunden in der Einheit ppm. Die Umrechnung der Propan-Werte (ppm) in TOC (mg/Nm³) erfolgte mit:

$$TOC \left[\frac{mg}{Nm^3} \right] = \frac{0,1 * 36 * 1013,25}{8,3144 * 273,15} * [ppm]$$

Abluftmengen

Die ermittelten Abluftmengen (MBA Hannover u. MBA Rhein-Lahn) basieren auf durchgeführten Geschwindigkeitsmessungen mittels Staurohr (MBA Hannover) und Anemometer (MBA Rhein-Lahn). Jede Messung beinhaltete mindestens 3 Messpunkte im Leitungsquerschnitt. Die Geschwindigkeiten wurden flächenanteilig bei der Berechnung der Volumenströme berücksichtigt.

ANHANG 2: ERGEBNISSE DER ABLUFTPROBEN
Tab. A-2-1: Ergebnisse der Abluftproben in der MBA Rhein-Lahn

PN-Nr. Siloxane	PN-Zeitpunkt	Rotte-woche	Siloxan-Konz. [mg/Bm³]	Siloxan-Konz. [mg/Nm³]	Siloxan-Fracht [g/h]	spez. Siloxan-Fracht [mg/h*Wg BA]	TOC-Konz [mg/Nm³]	TOC-Fracht [g/h]	Abluft-menge [Bm³/h]	Abluft-menge [Nm³/h]	Abluft-frate [Bm³/h*Wg BA]	Abluft-temp. [°C]	Input Tunnel [MG]	Zeit nach Umsetzen u. Belüft.-start [h]	Rotte-alter [d]
RW1-1	25.9.12 7:35	1	20,61	27,00	9,2	69	2.000	679	380	339	3	48	133	20	0,8
RW1-2	25.9.12 9:30	1	20,37	26,89	9,1	69	2.200	746	380	339	3	49	133	22	0,9
RW1-3	25.9.12 11:30	1	18,48	24,95	8,5	64	2.000	679	380	339	3	51	133	23	1,0
RW1-4	25.9.12 14:00	1	18,95	26,34	8,9	67	2.000	679	380	339	3	54	133	26	1,1
RW1-5	25.9.12 15:01	1	11,51	16,23	5,5	41	1.700	577	380	339	3	55	133	27	1,1
RW1-6	25.9.12 18:10	1	6,67	9,54	3,8	29	1.400	563	450	402	3	56	133	30	1,3
RW1-7	26.9.12 12:00	1	13,20	20,86	11,2	84	1.000	536	600	536	5	63	133	48	2,0
RW1-8	27.9.12 13:26	1	3,42	5,06	8,1	61	200	321	1.800	1.607	14	59	133	73	3,1
RW2-1	25.9.12 7:39	2	16,30	27,54	9,3	70	800	271	380	339	3	67	133	20	7,8
RW2-2	25.9.12 9:32	2	11,87	20,07	8,1	61	600	241	450	402	3	67	133	22	7,9
RW2-3	25.9.12 11:34	2	11,57	19,90	8,0	60	600	241	450	402	3	68	133	24	8,0
RW2-4	25.9.12 17:40	2	4,71	8,11	15,2	114	230	431	2.100	1.875	16	68	133	30	8,2
RW2-5	26.9.12 12:05	2	2,10	2,90	4,7	35	60	96	1.800	1.607	14	53	133	48	9,0
RW2-6	27.9.12 13:30	2	2,09	3,07	5,8	43	100	188	2.100	1.875	16	58	133	74	10,1
Abluftleitung 1 (Tunnelhalle RW 1+2)			2,98	3,84	27	5	-	-	9.048	7.014	-	45	45.000	-	-
Abluftleitung 2 (Tunnelhalle RW 1+2)			8,35	10,78	55	11	-	-	6.543	5.072	-	45	45.000	-	-
Vor SW (Gesamtabluft zur RTO)			2,67	3,44	120	23	-	-	45.000	34.884	-	45	45.000	-	-

PN-Nr. Siloxane	PN-Zeitpunkt	Vial-Nr.	N2O [mg/Nm³]	CH4 [mg/Nm³]	CH4-C [mg/Nm³]	CO2 [%]
RW1-3	25.9.12 11:30	s1	10,69	313	235	7,6
RW1-5	25.9.12 15:01	s5	11,64	390	293	7,6
-	-	s6	11,55	382	287	7,4
RW1-6	25.9.12 18:10	s9	8,99	288	216	6,5
-	-	s10	8,74	277	208	6,2
RW2-3	25.9.12 11:34	s3	5,59	317	238	7,8
-	-	s4	5,74	335	251	8,2
RW2-4	25.9.12 17:40	s7	1,71	35	26	1,5
RW2-5	26.9.12 12:05	s8	3,55	63	47	1,0

Tab. A-2-2: Ergebnisse der Abluftproben in der MBA Pohlsche Heide

PN-Nr.	PN-Zeitpunkt	Rotte- woche	Siloxan- Konz. [mg/bm ³]	Siloxan- Konz. [mg/Nm ³]	Siloxan- Fracht [g/h]	spez. Siloxan- Fracht [mg/h*Vg BA]	TOC-Konz [mg/Nm ³]	TOC- Fracht [g/h]	Abluft- menge [Bm ³ /h]	Abluft- menge [Nm ³ /h]	Abluftrate [Bm ³ /h*Vg BA]	Mieten- temp. [°C]	Input Tunnel (vor Vergärung) [Mg]	Zeit nach Umsetzen u. Belüft.-start [h]	Rotte- alter [d]	CH4 [% UEG]	Stellung Frischluf- Klappe [%]	Stellung Umluft- Klappe [%]	Volumen- strom Ventilator [Bm ³ /h]
131-1	27.9.13 13:44	Aerob.	2,8	3,44	12,0	53	9,490	33,138	4,288	3,492	19	52	225	1	0,9	22	80	20	6,700
130-1	26.9.13 9:22	1	3,97	4,84	4,0	28	1,191	997	1,020	837	7	43	145	1	1,7	4	20	80	10,200
130-2	26.9.13 11:04	1	4,29	5,31	20,5	141	1,427	5,501	4,769	3,855	33	43	145	3	1,8	16	70	30	9,350
130-3	26.9.13 15:03	1	2,15	2,77	9,6	67	3,989	13,900	4,488	3,484	31	49	145	7	1,9	18	70	30	8,800
130-4	27.9.13 8:25	1	2,52	3,34	8,5	58	1,627	4,136	3,366	2,542	23	50	145	24	2,6	17	70	30	6,600
128-1	23.9.13 13:02	1	1,34	1,63	4,6	20	5,032	14,118	3,420	2,806	15	40	225	5	5,0	20	75	25	6,000
128-2	23.9.13 15:50	1	1,29	1,58	4,0	18	5,684	14,515	3,136	2,554	14	43	225	7	5,2	23	80	20	4,900
128-3	24.9.13 13:45	1	1,5	1,84	5,8	26	5,580	17,449	3,840	3,127	17	42	225	29	6,1	30	90	10	4,800
128-4	26.9.13 14:27	1	0,82	0,99	2,5	11	4,174	10,432	3,024	2,499	13	40	225	78	8,1	24	85	15	4,200
128-5	27.9.13 13:05	1	0,53	0,62	1,3	6	4,678	9,507	2,394	2,032	11	39	225	100	9,0	20	75	25	4,200
125-1	23.9.13 13:57	1	1,31	1,73	2,9	13	818	1,384	2,240	1,692	10	60	225	144	12,1	6	80	20	3,500
125-2	24.9.13 11:05	2	2,93	3,81	7,8	35	1,778	3,646	2,666	2,051	12	55	225	3	13,0	5	50	50	8,600
125-3	24.9.13 14:20	2	2,91	3,82	7,8	34	1,993	4,050	2,666	2,032	12	54	225	5	13,1	6	50	50	8,600
125-4	27.9.13 10:35	2	0,78	1,01	1,6	7	1,325	2,120	2,080	1,600	9	49	225	74	15,9	4	60	40	5,200
121-1	23.9.13 16:22	3	1,12	1,39	0,3	2	439	108	305	247	1	46	225	5	17,2	0	10	90	6,100
121-2	24.9.13 13:10	3	3,67	4,86	3,0	13	438	271	819	619	4	54	225	25	18,0	0	25	75	6,300
121-3	27.9.13 9:46	3	1,88	2,47	1,2	5	526	261	650	495	3	53	225	94	20,9	0	20	80	6,500
118-1	24.9.13 12:15	4	4,2	5,08	6,1	14	173	208	1,454	1,201	3	62	450	24	24,0	0	35	65	7,650
Austrag-1	23.9.13 15:18	7	0,27	0,31	1,3	3	144	610	4,900	4,235	11	35	450	240	51,1	0	100	-	4,900

Tab. A-2-3: Ergebnisse der Abluftproben in der MBA Hannover

PN-Nr.	PN-Zeitpunkt	Rotte- woche	Siloxan- Konz. [mg/Bm ³]	Siloxan- Konz. [mg/Nm ³]	Siloxan- Fracht [g/h]	spez. Siloxan- Fracht [mg/h*Mg BA]	TOC-Konz [mg/Nm ³]	TOC- Fracht [g/h]	Abluft- menge [Bm ³ /h]	Abluft- menge [Nm ³ /h]	Abluftrate [Bm ³ /h*Mg BA]	Abluft- temp. [°C]	Input Wochenfeld (vor Vergärung)
7	21.11.13 14:52	1+2	4,64	5,82	8	4	5069	7.284	1.802	1.437	0,9	42	2.100
9	21.11.13 15:32	1+2	4,16	5,22	7	4	4047	5.816	1.802	1.437	0,9	41	2.100
4	20.11.13 8:40	3+4	7,86	12,14	37	18	576	1.757	4.721	3.050	2,2	60	2.100
6	21.11.13 14:39	3+4	0	0,00	0	0	594	1.812	4.721	3.050	2,2	61	2.100
8	21.11.13 15:07	5	2,56	3,43	5	4	347	464	1.793	1.337	1,7	49	1.050
5	21.11.13 14:27	5	2,1	2,82	4	4	352	471	1.793	1.337	1,7	50	1.050

ANHANG 3: BERECHNUNGSMETHODIK DER STICKSTOFF-BILANZEN FÜR DIE MBA RHEIN-LAHN UND DIE MBA HANNOVER

Die Berechnung beider Stickstoff-Bilanzen erfolgte nach der folgenden Methodik und Reihenfolge:

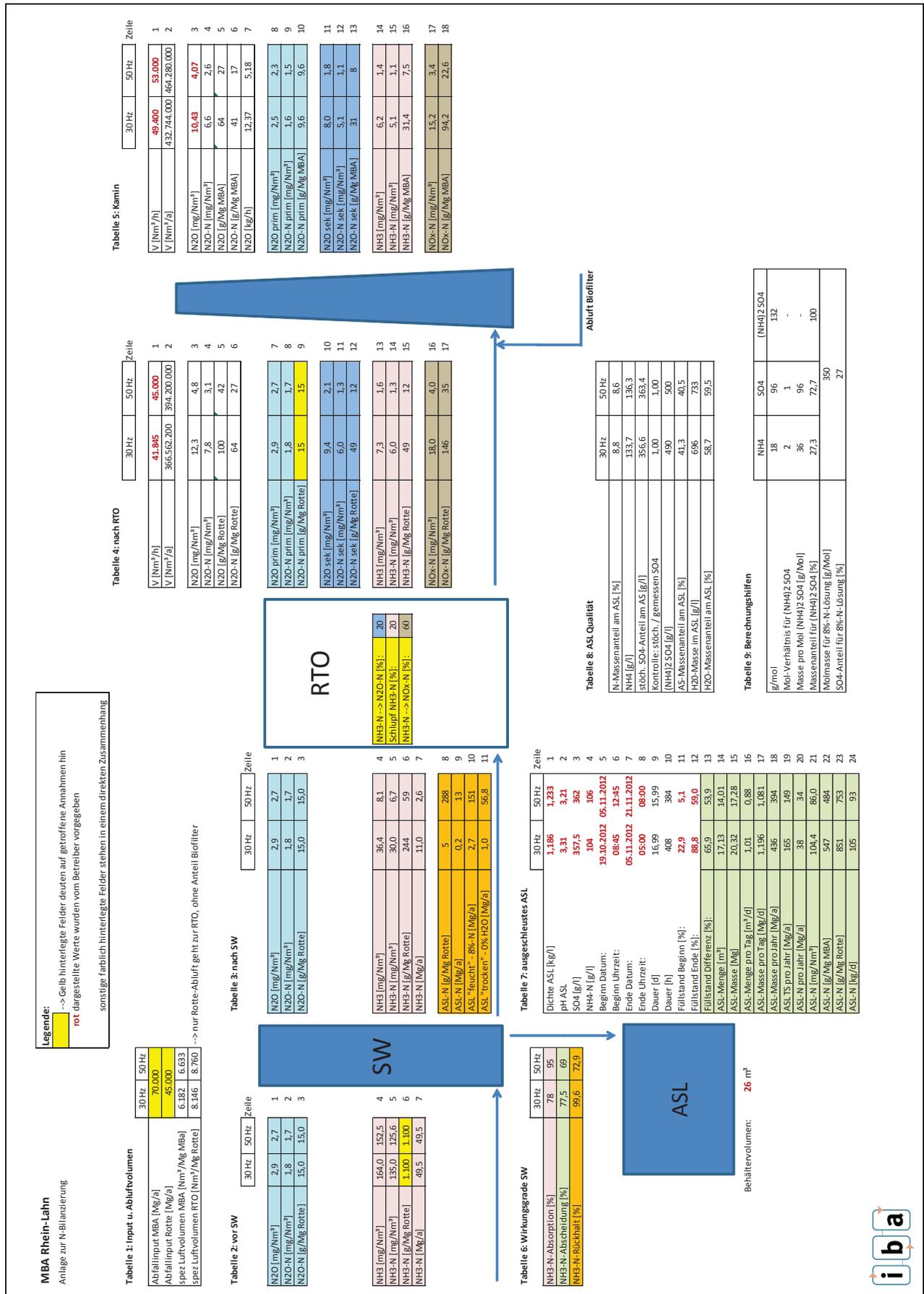
1. Es ließ sich die fehlende $\text{NH}_3\text{-N}$ -Fracht nach dem Sauren Wäscher (SW) durch die gegebene $\text{N}_2\text{O-N}$ -Konzentration am Kamin herleiten. Dieses erfolgte über die Annahme einer primären $\text{N}_2\text{O-N}$ -Fracht und anhand von Literaturwerten für die Umwandlungsrate von $\text{NH}_3\text{-N}$ zu sekundärem $\text{N}_2\text{O-N}$ in der RTO.¹
2. Die $\text{NH}_3\text{-N}$ -Frachten vor dem SW ließen sich daraufhin bilanztechnisch abschätzen. Die Abschätzung erfolgt durch die Summe folgender N-Komponenten:
 - Ermittelte NH_3 -Frachten nach dem SW (Nach Punkt 1)
 - Ausgeschleustes ASL über den SW
3. Der Wirkungsgrad des SW für die $\text{NH}_3\text{-N}$ -Absorption ließ sich berechnen. Die Berechnung erfolgte über die geschätzten $\text{NH}_3\text{-N}$ Frachten vor dem SW und den ermittelten $\text{NH}_3\text{-N}$ -Frachten nach dem SW.
4. Der Wirkungsgrad des SW für die $\text{NH}_3\text{-N}$ -Ausschleusung in Form von ASL ließ sich berechnen. Die Berechnung erfolgte über die ausgeschleuste ASL-N-Frachten und der ermittelte $\text{NH}_3\text{-N}$ -Fracht vor dem SW.
5. Der ASL-N-Mitrisss konnte ermittelt werden. Die Berechnung erfolgte durch die Subtraktion der $\text{NH}_3\text{-N}$ -Fracht nach dem SW und der ausgeschleusten ASL-N-Fracht von der $\text{NH}_3\text{-N}$ -Fracht im Rohgas vor dem SW.

Für die Berechnung der Stickstoff-Bilanz wurden dabei die folgenden Annahmen getroffen:

- Die NH_3 -Fracht im Rohgas liegt bei beiden Einstellungen in der gleichen Größenordnung bei 1.100 g/Mg Rotte-Input
- Die (primäre) $\text{N}_2\text{O-N}$ -Fracht im Rohgas liegt bei beiden Einstellungen in der gleichen Größenordnung bei 15 g/Mg Rotte-Input
- Die folgenden Umwandlungsraten von NH_3 in der RTO sind für beide Einstellungen gleich
 - a) $\text{NH}_3\text{-N} \rightarrow \text{N}_2\text{O-N}$: 20 %
 - b) $\text{NH}_3\text{-N} \rightarrow \text{NO}_x\text{-N}$: 60 %
 - c) $\text{NH}_3\text{-N} \rightarrow \text{NH}_3\text{-N}$: 20 %

Die folgenden Bilder beinhalten die ausführlichen Bilanzen nach beschriebener Vorgehensweise.

¹ Siehe hierzu Kapitel 4.1.1.4; Die Größenordnungen der angenommenen Umwandlungsraten konnten durch eigene Messungen bestätigt werden.



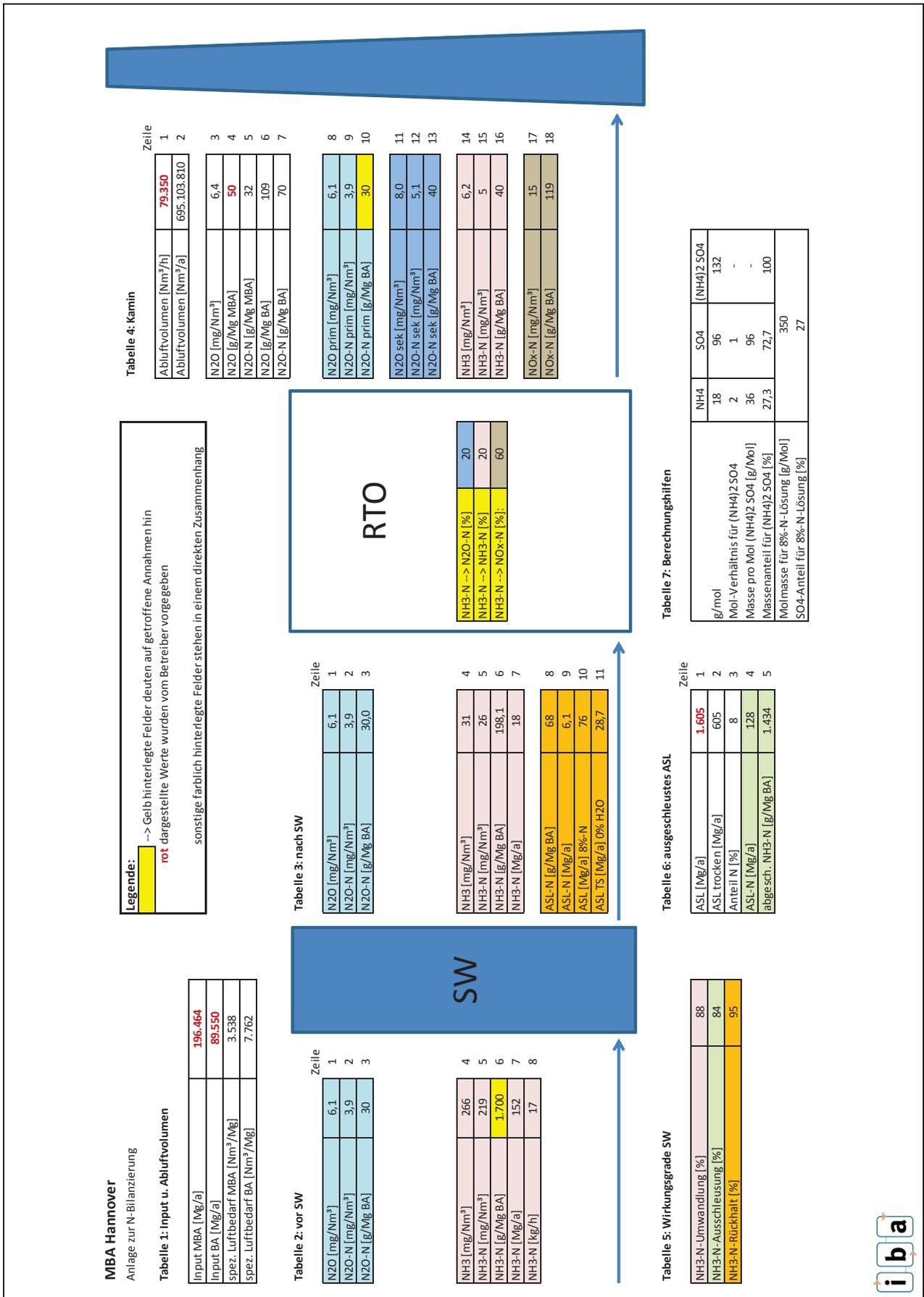


Bild A-3-2: Ausführliche N-Bilanz der MBA Hannover (Datengrundlage 2012)

ANHANG 4: ERGEBNISSE DER CH₄-MESSUNGEN IN DER MBA RHEIN-LAHN

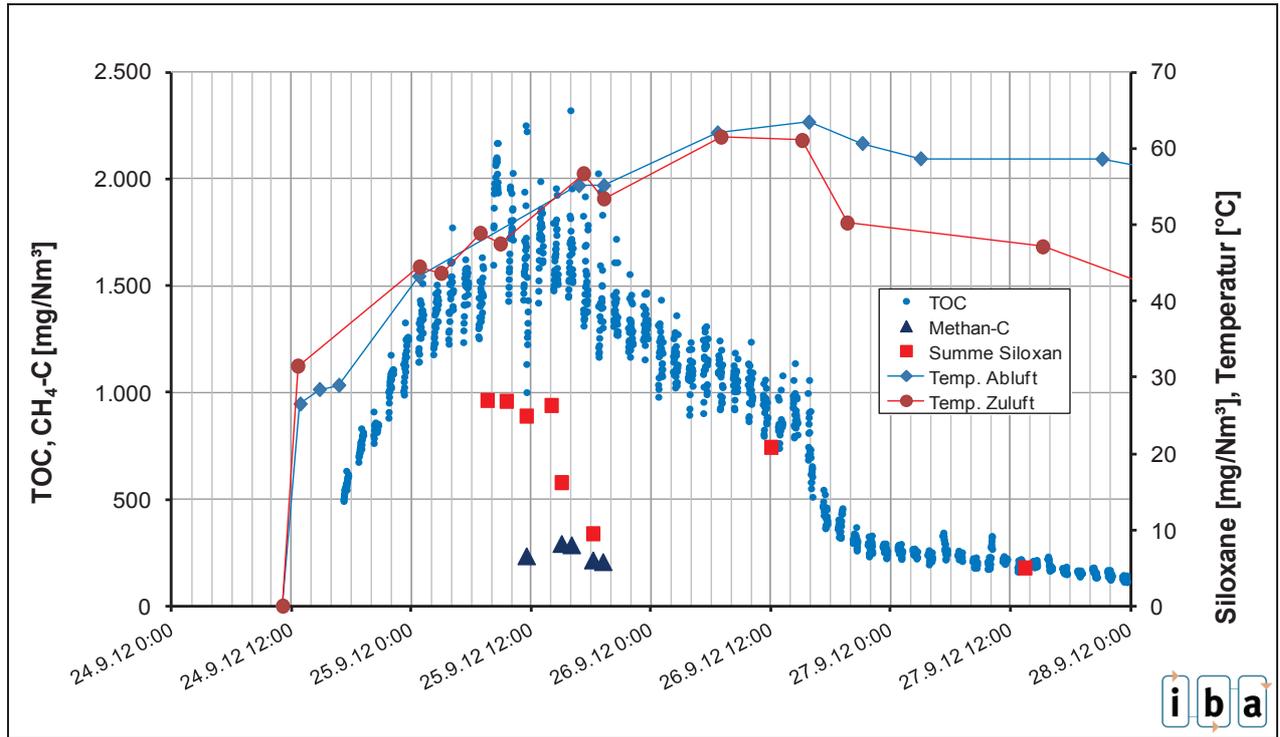


Bild A-4-1: CH₄-Konzentrationen im Versuchstunnel 1 der MBA Rhein-Lahn während der 1. Rottwoche

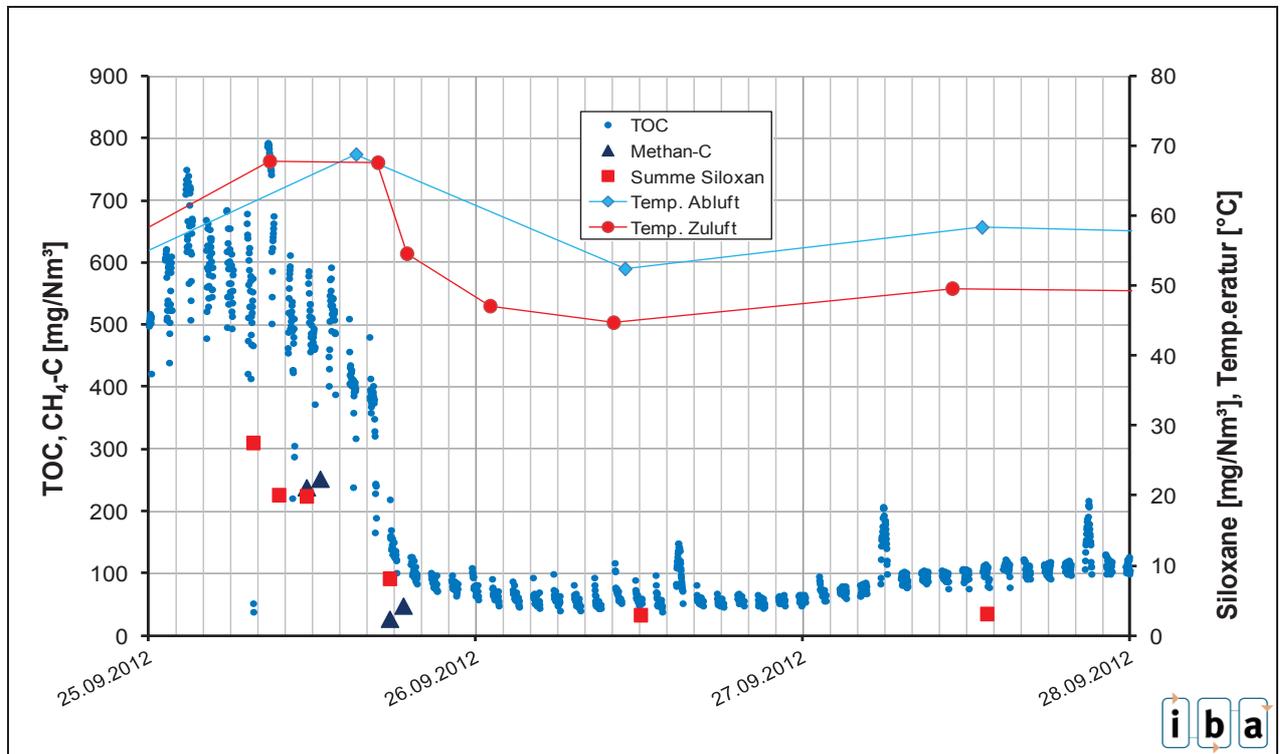


Bild A-4-2: CH₄-Konzentrationen im Versuchstunnel 2 der MBA Rhein-Lahn während der 2. Rottwoche

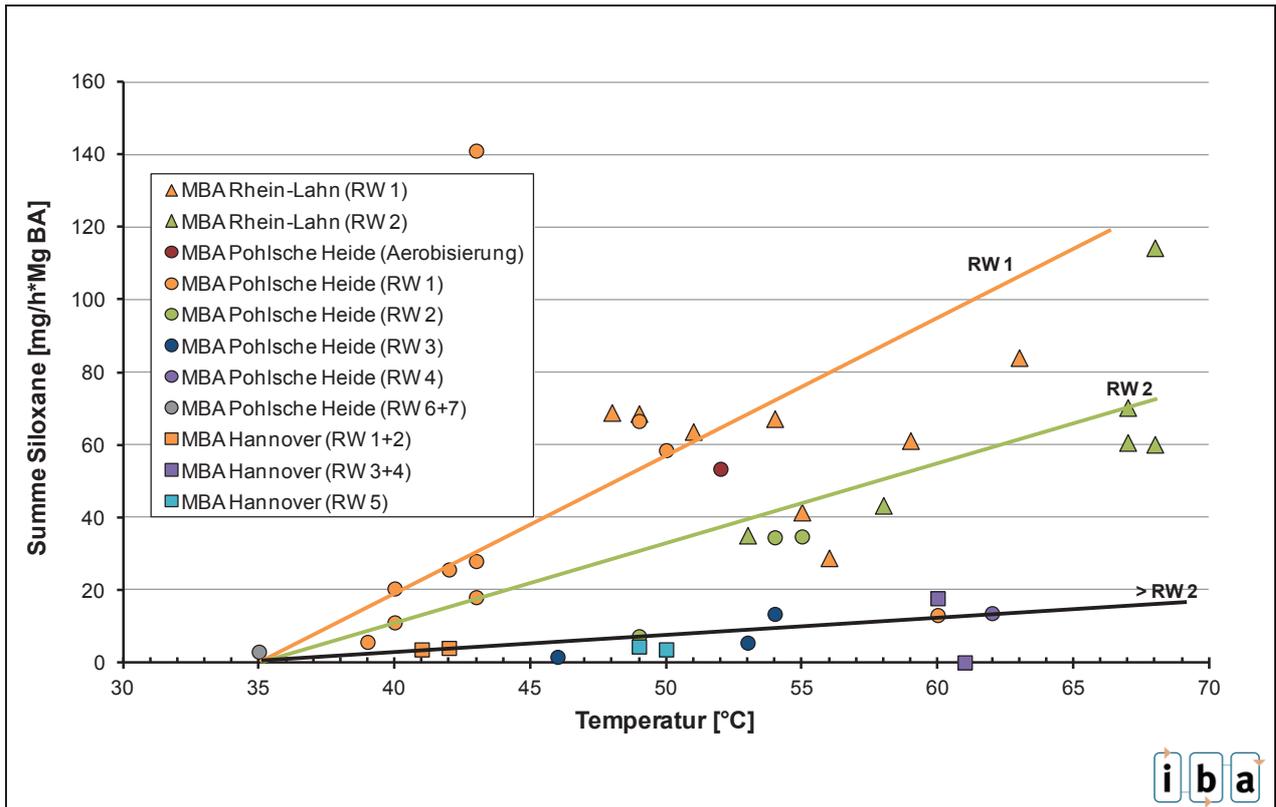


Bild A-5-3: Siloxanfreisetzung in Abhängigkeit von der Temperatur

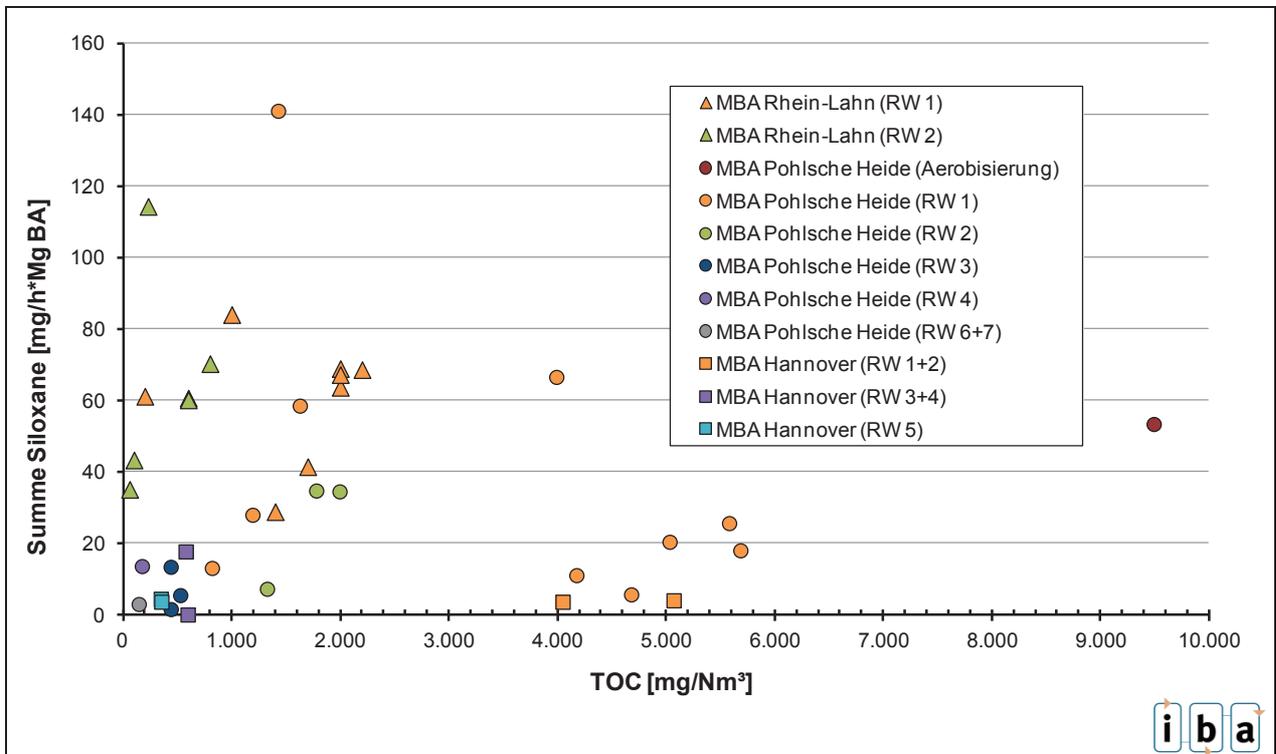


Bild A-5-4: Siloxanfreisetzung in Abhängigkeit von der TOC-Konzentration

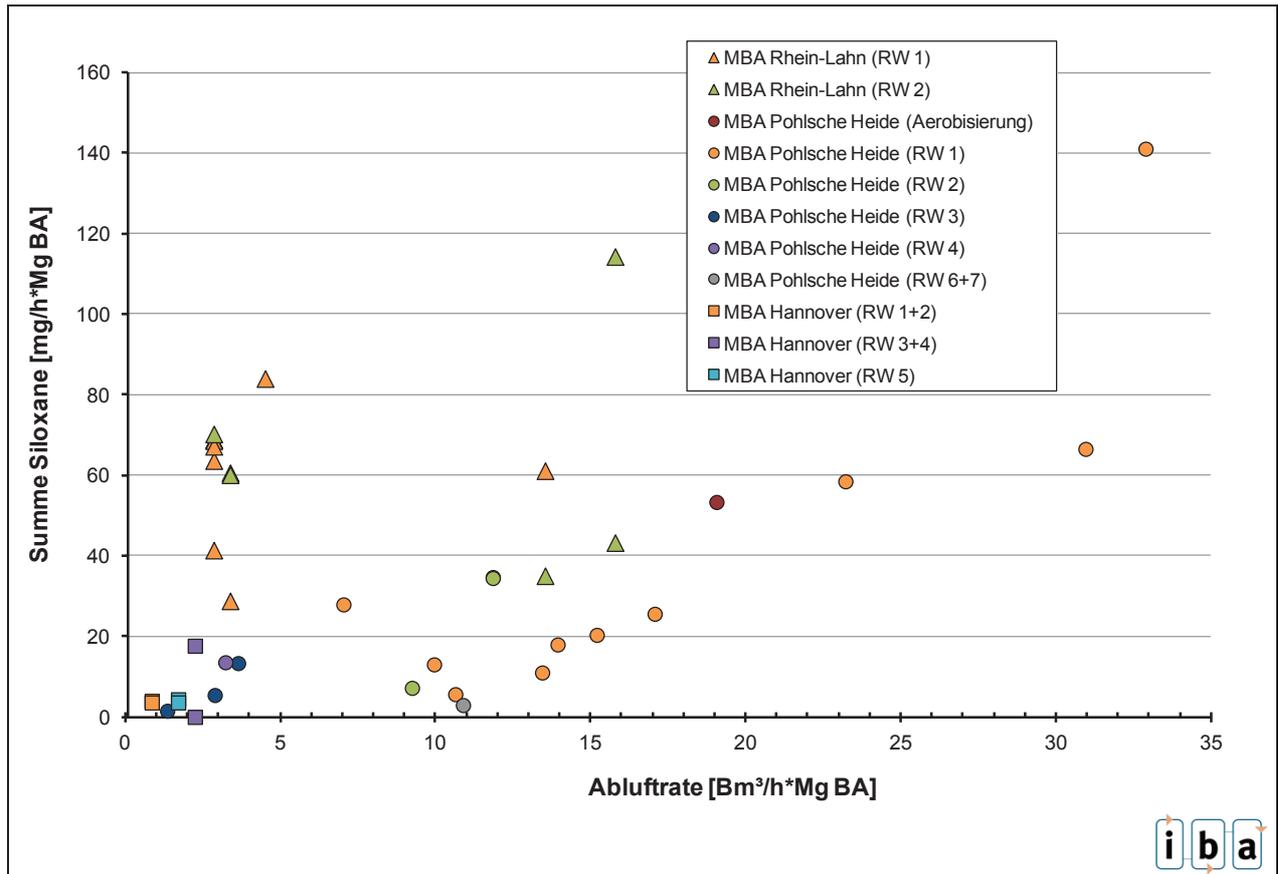


Bild A-5-5: Siloxanfreisetzung in Abhängigkeit von der Abluftrate