

# Katalytische Dioxinzerstörung für Abfallverbrennungsanlagen

Dr.-Ing. R. Spahl, Dr.-Ing. I. H. Dorn, Dr.-Ing. H. C. Horn, Dr.-Ing. K. Hess, Ludwigshafen

In der Bundesrepublik Deutschland sind die grundsätzlichen Immissionsanforderungen für Abfallverbrennungsanlagen in Verordnungen und ergänzenden Regelungen festgelegt. Eine der bedeutendsten Verwaltungsvorschriften im Bereich des anlagenbezogenen Immissionsschutzes ist die TA-Luft. Nach der TA-Luft sind die Emissionen unter Beachtung des Grundsatzes der Verhältnismäßigkeit so weit wie möglich zu begrenzen<sup>1</sup>.

Das Minderungsgebot der TA-Luft wird für Abfallverbrennungsanlagen in der 17. BImSchV (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe) weiter konkretisiert<sup>2</sup>.

Nachdem vor zwei Jahren die Entstickung von Kraftwerksabgasen nahezu abgeschlossen wurde, hat die BASF das vorhandene Wissen über die SCR-Technologie auf die Gegebenheiten von Müll-, Sondermüll- und Rückstandsverbrennungen übertragen. Neben der Entfernung der sauren Komponenten Halogenkohlenwasserstoffe, Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) und Schwefeltrioxid (SO<sub>3</sub>) sowie der katalytischen Reinigung von Stickoxiden (NO<sub>x</sub>) gewinnt die Entfernung der hochtoxischen Dioxine immer mehr an Bedeutung.

Im Verbrennungsteil der eigenen Rückstandsverbrennungsanlagen wird durch entsprechende feuerungstechnische Maßnahmen eine nahezu vollständige Verbrennung sichergestellt. Diese Maßnahmen beinhalten genügend hohe Verweilzeiten, einen Mindestgehalt an Sauerstoff

Ein neues katalytisches Verfahren ermöglicht im Gegensatz zu den Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle eine rückstandsfreie Zerlegung des Dioxins in die luftigen Komponenten CO<sub>2</sub> und Wasser.

sowie Mindesttemperaturen (für chlorhaltige Komponenten z. B. 1200 °C).

Durch den Einbau von Staubfiltern, Adsorptionsanlagen sowie Wäschen werden der grundsätzlich im Abgas vorhandene Staub sowie die sauren Komponenten wie Halogenkohlenwasserstoffe und SO<sub>2</sub> so weit entfernt, daß die in Tabelle 1 aufgelisteten Grenzwerte eingehalten werden.

Für die Einhaltung der Grenzwerte für CO, organischer Komponenten, NO<sub>x</sub> und Dioxin eignen sich besonders katalytische Nachbehandlungsverfahren. Seit Jahren werden die entsprechenden Katalysatoren im eigenen Kraftwerk bzw. in verschiedenen chemischen Anlagen genutzt. Die Adaption dieser Katalysatoren auf die Belange der Abfallverbrennungsanlagen wurde für den NO<sub>x</sub>- und Dioxinkatalysator durchgeführt.

In der 17. BImSchV werden für Dioxin erstmals bundeseinheitlich die sehr scharfen Emissionsgrenzwerte von 0,1 ng TE/m<sup>3</sup> festgelegt. Ergänzend zu den Anforderungen der 17. BImSchV sind in Tabelle 1 die teilweise schärferen Grenzwerte des sich in Vorbereitung befindenden EG-Entwurfs für die Verbrennung gefährlicher Abfälle aufgelistet. Die bereits extrem niederen Grenzwerte für die Dioxine und Furane<sup>2</sup> der 17. BImSchV wurden ohne Änderung übernommen<sup>3</sup>.

## Wo entsteht Dioxin?

Dioxine werden in die Abfallverbrennungsanlagen bereits mit dem Abfall eingetragen. Abfallbedingt können hier Gehalte bis zu 100 ng/kg Abfall auftreten<sup>7</sup>. Aus einer Vielzahl von Messungen an Hausmüllverbrennungsanlagen ist bekannt, daß diese eingebrachten Dioxine im Feuerraum weitgehend zerstört werden. In Sondermüllverbrennungsanlagen erfolgt eine diesbezügliche Abreicherung bis unterhalb der Nachweisgrenze.

Allerdings kann es bei der Abkühlung der Abgase wiederum zur Bildung von Dioxinen kommen. Bekannt geworden ist dies unter „de-novo“-Synthese. Diese Neubildung hängt wesentlich vom Staub im Abgas sowie von dem Gehalt an Kohlenstoff und den katalytisch wirkenden Schwermetallen im Staub ab. HCl und Sauerstoff sind in den erforderlichen geringen Mengen immer im Abgas vorhanden. Hinzu kommt die Verweilzeit der Stäube in bestimmten Temperaturbereichen (Abb. 1).

Obwohl der genaue Mechanismus der Dioxinbildung noch nicht eindeutig geklärt ist, ist davon auszugehen, daß vorhandene aromatische Systeme mit Sauerstoff Phenoxy-Gruppen bilden, die sich dann zu Dioxin umlagern. Aus dem vorhandenen Chlorwasserstoff bildet sich Chlor, das

**Tabelle 1: Anforderungen an Abfallverbrennungsanlagen/17. BImSchV Amtsblatt der EG (Tagesmittelwerte)**

	17. BImSchV	EG
Feuerung		
- frei von Halogen-Kohlenwasserstoffen	850 °C	850 °C
- mit Halogen-Kohlenwasserstoffen	1200 °C	1200 °C
Filter, Adsorptionsanlagen, Wäschen		
- Gesamtstaub	10 mg/m <sup>3*</sup>	5 mg/m <sup>3*</sup>
- HCl	10 mg/m <sup>3*</sup>	5 mg/m <sup>3*</sup>
- HF	1 mg/m <sup>3*</sup>	1 mg/m <sup>3*</sup>
- SO <sub>2</sub>	50 mg/m <sup>3*</sup>	25 mg/m <sup>3*</sup>
Katalytische Verfahren		
- CO	50 mg/m <sup>3*</sup>	50 mg/m <sup>3*</sup>
- Organisch C	10 mg/m <sup>3*</sup>	5 mg/m <sup>3*</sup>
- NO <sub>x</sub>	200 mg/m <sup>3*</sup>	-
- Dioxin	0,1 ng TE/m <sup>3*</sup>	0,1 ng TE/m <sup>3*</sup>

\* i. N. (273 K, 1013 hPa), tr.

## Keywords

- Abfallverbrennung
- Dioxinkatalysator
- Dioxinzerstörung
- Kombireaktor

zum einen die Bildung von Phenoxy-Gruppen unterstützt und zum anderen an das vorhandene aromatische System angelagert wird<sup>4</sup>.

Die Neubildung kann je nach Anlagenkonzeption ein Mehrfaches der eingetragenen Menge betragen<sup>7</sup>.

## Was sind Dioxine?

Die Bezeichnung Dioxin ist ein Trivialname, wie es in der Chemie öfters vorkommt. Unter dieser Bezeichnung werden insgesamt 75 polychlorierte Dibenzodioxine und 135 polychlorierte Dibenzofurane zusammengefaßt (Abb. 2). Sie setzen sich aus jeweils zwei Benzolringen zusammen, die bei den Dioxinkongeneren über zwei Sauerstoffatome und bei den Furanen über ein Sauerstoffatom und eine Kohlenstoffbrücke miteinander verbunden sind.

Die Zahl Mono-(1) bis Octa-(8) und die Verteilung der Chloratome charakterisiert die jeweilige Substanz und deren physikalische, chemische und toxische Eigenschaft.

Die höchste Gefährdung geht vom 2,3,7,8 substituierten Tetrachlor-Dibenzop-dioxin aus, dem sogenannten „Seveso-Dioxin“. Eine geringe Gefährdung stellen die höherchlorierten Verbindungen dar. Die niederchlorierten Dioxine und Furane gelten als ungefährlich. Zur Bewertung der Toxizität der einzelnen kongeneren Dioxine und Furane sind Toxizitäts-äquivalente (Toxic Equivalency – TE – Factors) festgelegt worden (Tabelle 2).

Diese spiegeln die Toxizität der jeweiligen Komponente in Relation zum 2,3,7,8 TCDD wider. Verschiedene Institutionen bewerten die Toxizität der einzelnen Komponenten zum Teil unterschiedlich. Der in der 17. BImSchV und in dem EG-Entwurf festgelegte Emissionsgrenzwert von 0,1 ng TE/m<sup>3</sup> für die Abgase aus Abfallverbrennungsanlagen wird nach der NATO-Berechnung ermittelt.

## Dioxinkatalysator

Zur Zeit betragen die Emissionskonzentrationen bei älteren Abfallverbrennungsanlagen bis 10 ng TE/m<sup>3</sup>, in Ausnahmefällen auch mehr. Neue Anlagen erreichen Werte unter 2 ng TE/m<sup>3</sup>. Großtechnisch und im Dauerbetrieb wird der derzeitige Grenzwert von 0,1 ng TE/m<sup>3</sup> nicht erreicht. Deshalb werden, wie auch bei den Stickoxiden, Sekundärmaßnahmen notwendig.

Aufbauend auf die Patente von Prof. Dr. Hagenmaier<sup>5,6</sup> und die im eigenen Hause vorhandenen Erfahrungen mit Katalysatoren zur Afoxidation organischer Komponenten in den unterschiedlichsten Abgasen wurde in kürzester Zeit der sogenannte „Dioxinkatalysator“ 0 4-86 zur techni-

**Tabelle 2: Relative Toxizität der PCDD/PCDF**

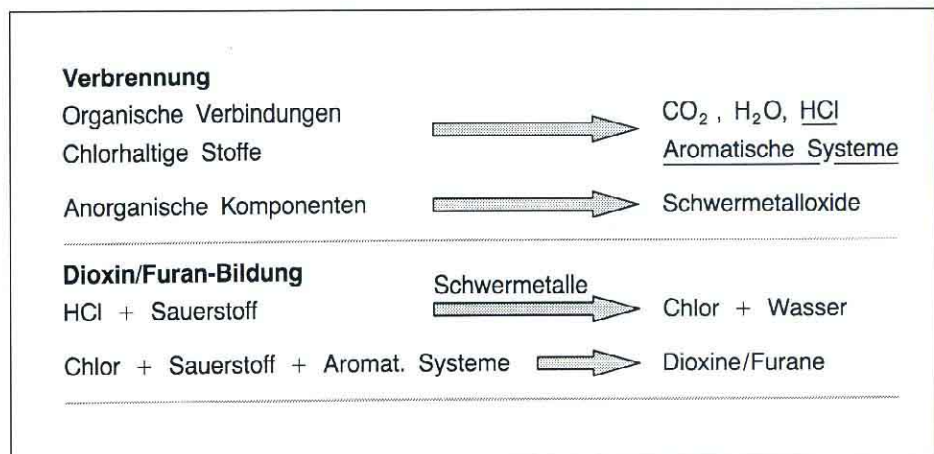
Komponente	NATO/CCMS 1988
2,3,7,8-TetraCDD	1,0
1,2,3,7,8-PentaCDD	0,5
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0,01
OctaCDD	0,001
2,3,7,8-TetraCDF	0,1
1,2,3,7,8-PentaCDF	0,05
2,3,4,7,8-PentaCDF	0,5
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0,1
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0,01
OctaCDF	0,001

**Tabelle 3: Katalysatoren in Dioxin-Versuchsanlagen**

● HKW – Mannheim-Nord (nach E-Filter bzw. nach RRA)
● MVA – Ludwigshafen (nach RRA)
● RVA – BASF Ludwigshafen (nach E-Filter bzw. nach RRA)
● MVA – Würzburg und Hameln (nach RRA)
● MVA – Essen Karnap (nach RRA)
● MVA – Oberhausen (nach RRA)

**Tabelle 4: Referenzanlagen**

	Typ	Abreinigung	Inbetriebnahme
Ciba Geigy, Basel	RVA	NO <sub>x</sub>	Januar 1992
MVA Herten	MVA	NO <sub>x</sub>	Mai 1993
Bayer, Dormagen	RVA	NO <sub>x</sub> , Dioxin	3. Quartal 1993
BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen	RVA	NO <sub>x</sub> , Dioxin	1995
BASF Aktiengesellschaft, Schwarzheide	RVA	NO <sub>x</sub> , Dioxin	1995
ROW, Wesseling	RVA	NO <sub>x</sub> , Dioxin	1995



**Abb. 1: Bildung von Dioxinen**

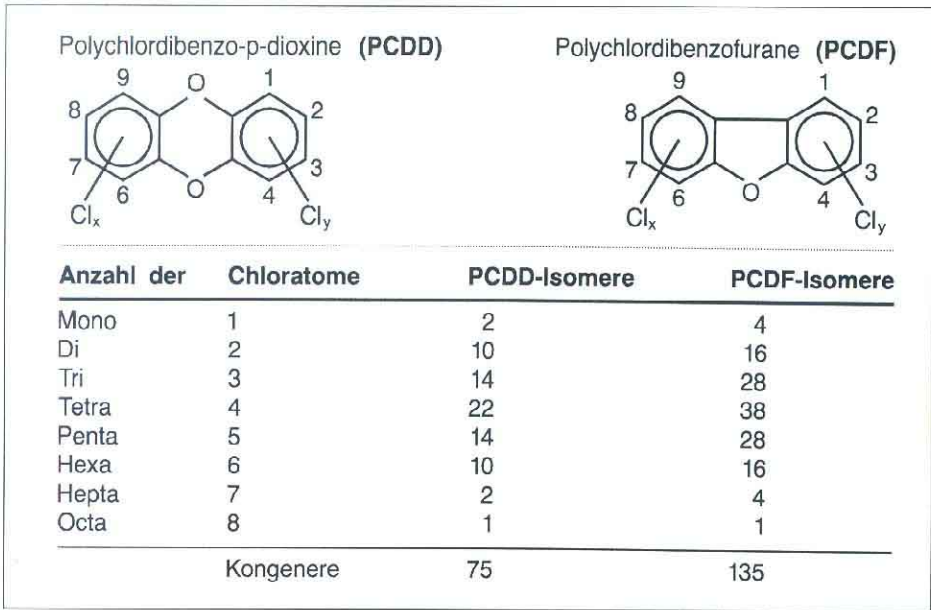


Abb. 2: Strukturformel der PCDD/PCDF

schen Reife entwickelt. Dieser Dioxinkatalysator – ein Katalysator der zweiten Generation (Abb. 3) – ist ein modifizierter und verbesserter DeNO<sub>x</sub>-Katalysator, der aus den Hauptkomponenten Titanoxid, Wolframoxid und Vanadinpentoxid besteht und in Wabenform angeboten wird. Er zerlegt die Dioxine und Furane in die luftigenen

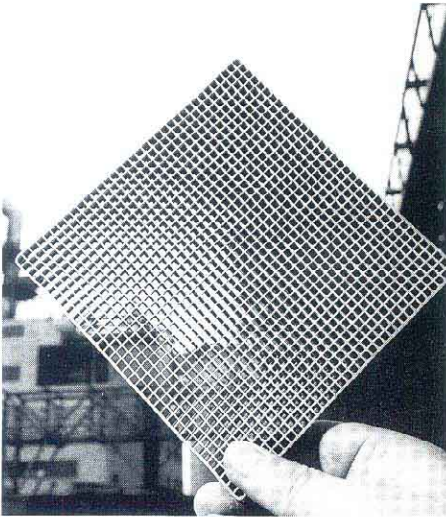


Abb. 3: Dioxinkatalysator

Komponenten CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Als Nebenprodukt entsteht in vernachlässigbar kleinen Mengen HCl. Diese Abbauprodukte stellen kein Gefährdungspotential dar und erfordern keine zusätzlichen aufwendigen Entsorgungsschritte.

Seit nahezu drei Jahren werden zwei Pilotanlagen zur Bestimmung der Katalysatorperformance betrieben. Zusätzlich befinden sich an unterschiedlichen Standorten Versuchsanlagen mit Katalysatoren zur katalytischen Oxidation der Dioxine im Einsatz (Tabelle 3). Dabei wird jeweils ein

Teilstrom des Abgases der Müll- oder Rückstandsverbrennungsanlage über die Katalysatoren geleitet und die Dioxinkonzentrationen vor und nach Katalysator gemessen.

Zwecks Ausarbeitung der jeweils optimalen Verfahrensvariante wurden die Katalysatoren entweder direkt nach der Elektroentstaubung angeordnet oder in der sogenannten Reingasschaltung nach der Rauchgasreinigungsanlage, in welcher die sauren Komponenten SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, HCl und HF durch Wäscher bzw. Adsorber entfernt werden. Diese Vorgehensweise ermöglicht es, vor Ort mit originären Gasen unterschiedlichster Zusammensetzung und unterschiedlichsten Dioxinkonzentrationen prozeßrelevante Daten zu ermitteln.

Zusammenfassend sind in Abb. 4 die in den verschiedenen Versuchsanlagen ge-

fundenen Abbauraten als Funktion der relativen Katalysatorlänge dargestellt. Im Rahmen unseres Versuchsprogrammes wurde der Abbau sowohl diskreter Einzelkomponenten als auch der Summe aller Komponenten im technisch relevanten Temperaturbereich zwischen 250 °C und 350 °C untersucht.

Die gefundenen Meßwerte lassen sich durch die beiden in Abbildung 4 dargestellten Kurven zusammenfassend beschreiben. Im Gegensatz zu dem Dioxinkatalysator der 1. Generation, der dem herkömmlichen Denox-Katalysator entspricht, lassen sich durch den weiterentwickelten Katalysator der 2. Generation deutlich höhere Umsatzwerte erzielen.

## Ergebnisse

Die erzielten Ergebnisse kann man wie folgt zusammenfassen:

- Abhängig vom Katalysatorvolumen lassen sich mit dem neuen Dioxinkatalysator Abbauraten von 99 % und mehr erreichen (Abb. 4).
- Die zu erzielenden Abbauraten selbst sind nahezu konzentrationsunabhängig. Ein Einfluß des Ammoniaks macht sich nur bei höheren NH<sub>3</sub>-Beladungen bemerkbar.
- Analog dem NO<sub>x</sub>-Abbau ist ein entsprechender Temperatureinfluß festzustellen. Für technisch noch sinnvolle Anwendungen sollten die Temperaturen oberhalb von 250 °C liegen.
- Messungen bei Dioxinspitzenwerten von 15 ng TE/m<sup>3</sup> ergaben, daß auch mit solchen Extremwerten bei richtiger Anlagenauslegung der Grenzwert von 0,1 ng TE/m<sup>3</sup> sicher eingehalten werden kann.
- Im verbrauchten Katalysator konnten keine Rückstände von Dioxinen/Furanen nachgewiesen werden.

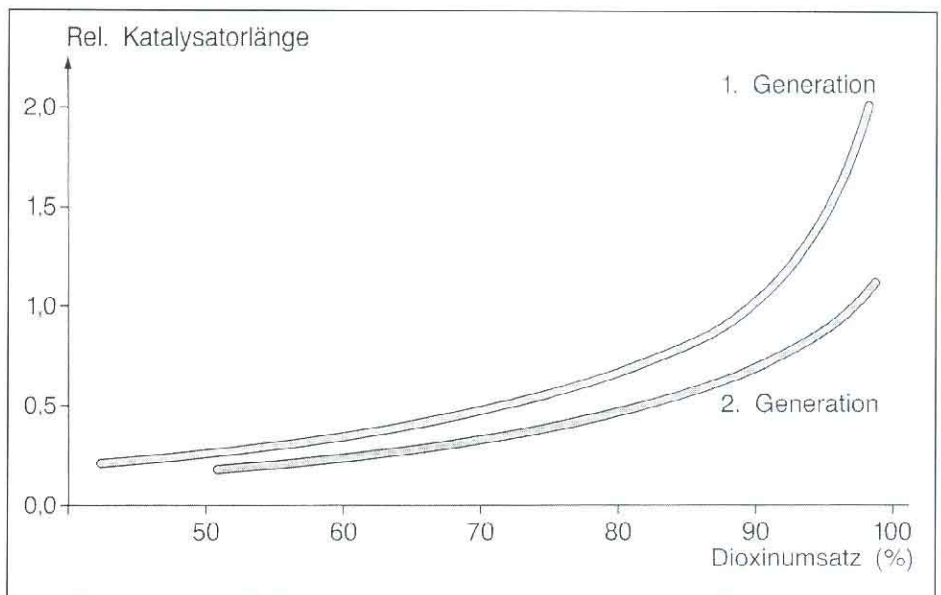


Abb. 4: Einfluß der Dioxin-Eintrittskonzentration

● Obwohl die Abbauraten von der Dioxinkonzentration unabhängig sind, muß die jeweilige Eintrittskonzentration bei der Festlegung des notwendigen Katalysatorvolumens berücksichtigt werden. Mit steigender Konzentration nimmt das erforderliche Katalysatorvolumen deutlich zu.

## Kombireaktor

Der Dioxinkatalysator läßt sich mit dem DeNO<sub>x</sub>-Katalysator in dem sogenannten Kombireaktor zum gleichzeitigen Abbau von Dioxin und Stickoxiden einsetzen (Abb. 5).

Durch die Einsparung einer zusätzlichen Verfahrenstufe ist somit eine Kosteneinsparung von 25 bis 30 % gegenüber den Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle möglich. Wie bei dem herkömmlichen SCR-Verfahren wird im oberen Teil des Reaktors das NO<sub>x</sub> unter Zugabe von NH<sub>3</sub> in Stickstoff und Wasser zerlegt, während im unteren Teil der immer vorhandene Sauerstoff die Dioxine am Oxidationskatalysator in CO<sub>2</sub> und Wasser umwandelt.

Der derzeit geforderte Reingaswert von maximal 0,1 ng TE/m<sup>3</sup> Dioxin und die in den heutigen Genehmigungsverfahren festgeschriebenen und bereits weit unter den Anforderungen der 17. BImSchV liegenden NO<sub>x</sub>-Grenzwerte < 100 mg/m<sup>3</sup> können damit problemlos erreicht werden.

Standardmäßig wird der Kombireaktor so ausgelegt, daß sowohl mit dem DeNO<sub>x</sub> – als auch mit dem Dioxinkatalysator eine Standzeit von 24 000 Stunden bzw. drei Jahren erreicht wird.

Die Erkenntnisse aus den Versuchsanlagen konnten unter Berücksichtigung der Erfahrungen mit der SCR-Technologie unterdessen auch in die Großtechnik übertragen werden (Tabelle 4). Bereits seit Januar 1992 reduziert das schweizer Chemieunternehmen Ciba-Geigy den NO<sub>x</sub>-

Gehalt in den Abgasen ihrer Sondermüllverbrennungsanlage mit dem Katalysator. Anfang der zweiten Quartals geht bei der Müllverbrennungsanlage Herten der SCR-Teil in Betrieb, der ebenfalls mit diesem Katalysator bestückt wird.

Nach Vorliegen der Behördengenehmigungen werden eigene Rückstandsverbrennungsanlagen in Ludwigshafen, Schwarzheide und bei ROW in Wesseling sowohl mit DeNO<sub>x</sub>- als auch mit Dioxinkatalysator nachgerüstet. Die Firma Bayer hat für ihre in Bau befindliche Rückstandsverbrennung in Dormagen diese Katalysatoren bestellt.

## Zusammenfassung

Die durch die Übergangsregelung der 17. BImSchV zur Verfügung stehende Zeit wurde genutzt, um Katalysatoren und Verfahren zu entwickeln, die es erlauben, die verschärften Grenzwerte für Dioxin und NO<sub>x</sub> äußerst wirtschaftlich und sicher einzuhalten. Das neue katalytische Verfahren ermöglicht im Gegensatz zu den Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle eine rückstandsfreie Zerlegung des Dioxins in die luftteigenen Komponenten CO<sub>2</sub> und Wasser.

Die gemeinsame Zerstörung von NO<sub>x</sub> und Dioxin in einem Kombireaktor erlaubt Kosteneinsparungen gegenüber der Aktivkohletechnik von bis zu 30 %. Die ökologischen und ökonomischen Vorteile dieser neuen richtungsweisenden Technologie

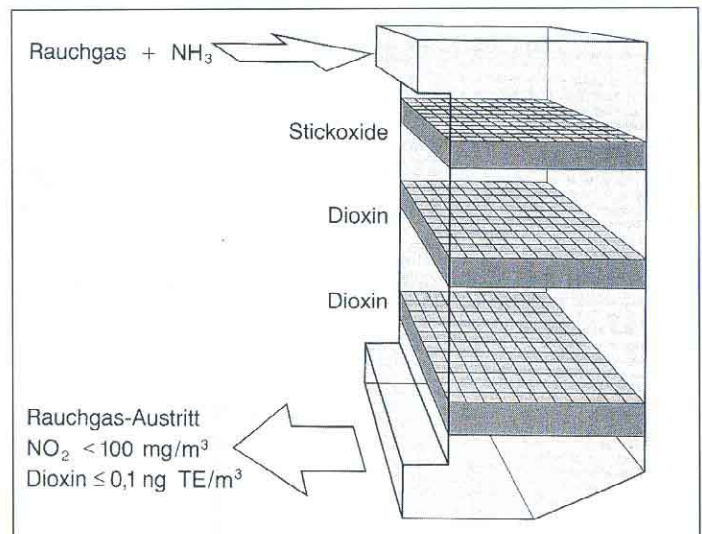


Abb. 5: Kombireaktor für NO<sub>x</sub>- und Dioxinabbau

erklären das große Interesse der Nachfrager aus ganz Europa und neuerdings auch aus Übersee.

## Literatur

- 1 Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz. (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 28. Februar 1986 (GMBI S. 95).
- 2 Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnlich brennbare Stoffe – 17. BImSchV) vom 23. Nov. 1990 (BGBl. I, S. 2545).
- 3 Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft. Vorschlag für eine Richtlinie des Rats über die Verbrennung gefährlicher Abfälle (92/C130/01) vom 23. März 1992.
- 4 Dr. rer. nat. P. Dransfeld: „Mechanismus der Dioxinbildung und -zerstörung“, VDI-Seminar 43-59-03, BW 778-1.
- 5 Hagenmaier, Hanspaul: Deutsche Babcock Anlagen AG, EP 44 75 37, 18. 10. 90.
- 6 Hagenmaier, Hanspaul: WO 88/00483, 10. 7. 98; EP 0252 521 B1, 10. 7. 87.
- 7 Dr.-Ing. K. Horch; Dipl.-Ing. G. Schetter; Dr.-Ing. H. Fahlenkamp: „Dioxinminderung für Abfallverbrennungsanlagen“, EntsorgungsPraxis 5/91, S. 235.