

Rehburg - Loochumer Bürger
gegen Giftmüll in
Münchehagen

2.6.91²

Volker Hartung 05037/1619
Preußische Str. 8
3056 Rehburg - Loochum

Öko - Institut Darmstadt
z.H. Christoph Ewen
Prinz Christians Weg 7
6100 Darmstadt

Betr.: GSU Verfahrensbegutachtung

Liebe Leute,

hier kommen einige Punkte, von denen wir glauben, daß sie bei der Begutachtung des GSU-Verfahrens eine Rolle spielen.

Da es sich bei der GSU-Anlage um eine Modellanlage zur Giftmüllbehandlung handelt, muß als erstes der rechtliche Rahmen einvernehmlich geklärt sein. So muß im Extremfall bei Versagen der Anlage ein sofortiger Ausstieg aus diesem Verfahren möglich sein.

Die zur Behandlung in der Anlage vorgesehenen Öle/Sickerwässer sind vor Behandlungsbeginn umfassend zu analysieren. (Schwermetalle, CKW's, Halogene [Cl, J, Br, F] etc.) Eine umfassende Massenstrom- und Stoffstromanalyse soll so ermöglicht werden.

Um die von der Anlage ausgehenden Emissionen qualitativ und quantitativ zu erfassen, sollten hier umfangreiche Meßprogramme erarbeitet werden. Es sollte jederzeit möglich sein die in den Emissionen (fest, flüssig, Gase) der Anlage enthaltenen Schadstoffe in ihren Volumen- und Massenströmen zu benennen und zu qualifizieren.

Die Wirksamkeit der Aktivkohlefilter ist ständig zu kontrollieren. (Wirksamkeit bei z.B.: Hg, Cd, desweiteren CKW's, Dioxine, Furane etc.) Desweiteren muß ausgeschlossen werden, daß es durch Rückführung gesättigter Aktivkohlefilter in das Fluidbett der Anlage zu einer Aufkonzentration an Schadstoffen kommt.

Ein besonderes Augenmerk sollte auf PIC's im Emissionsstrom der GSU-Anlage gelegt werden.

Es sollte auch untersucht werden, ob neben den Cl-Halogenen noch weitere Halogenverbindungen auftreten/können.

Bei der Erarbeitung des Meßprogramms zur Begleitung des GSU-Verfahrens sollten neben den Untersuchungsparametern und ihrer zeitlichen Ermittlung auch verschiedene Grenz- oder Schwellenwerte bestimmt werden, die es notwendig machen, die Behandlung, sofern keine Aussicht auf Änderung besteht, zu beenden. Diese Schwellen-

Öko-Institut, Büro Darmstadt
Tischvorlage, VA SAD Münchehagen

Seite 1
Meßprogramm, Stand: 10.03.1992

19. VA SAD
Tischvorlage
zum 10.03.92
TOP 3

Tischvorlage zum Gespräch des Vermittlungsausschuß "SAD Münchehagen"

1.0 Einführung

Das GSU - Verfahren:

Die Firma GSU - Systemtechnik GmbH hat ein Verfahren zur Behandlung von stark kontaminierten flüssigen Abfällen entwickelt. Die Anlage soll zur Behandlung der Sickeröle, die auf der SAD Münchehagen angefallen sind, dienen. Die Sickeröle werden mit einem Trägergas aus Stickstoff und Wasserstoff in ein Wirbelbett aus Aluminiumoxid, das eine Temperatur von ca. 950°C hat, eingetragen. Bei einer Verweilzeit von ca. 20 Sekunden zersetzen sich die Substanzen zu Ruß, Wasserstoff und kurzkettigen Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Methan (Erdgas), Äthan, Propan und Butan (Flüssiggas). Chlor, das als Salz im Wasser oder als chlorierter Kohlenwasserstoff (Chlorbenzol, Hexachlorbutadien, Dioxin) vorkommt, wird im Reaktor zu Salzsäure umgesetzt. Die thermodynamischen Betrachtungen zeigen dabei, daß sich Chlorkohlenwasserstoffe theoretisch vollständig zersetzen.

Schwefel und Stickstoff, die entweder als Salze (Sulfate, Nitrate) in der wässrigen Phase oder an Kohlenwasserstoffe gebunden vorliegen, werden reduziert und verlassen als Gas (Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, Blausäure) den Reaktor.

Die Produkte aus dem Reaktor enthalten Ruß, der als Feststoff in einem Zyklon abgeschieden wird. Da chlorierte Kohlenwasserstoffe an dem Ruß anhaften können, wird der Ruß in einem Entgasungsreaktor bei hoher Temperatur über eine Zeit bis zu 48 Stunden entgast und so gereinigt.

Die Gase werden in einer Gaswäsche mit Wasser und Natronlauge gewaschen und so von der Salzsäure und von anderen sauren Gasen befreit. Da im Gegensatz zu einer Verbrennung erheblich weniger Gase bezogen auf die eingesetzte Menge zu reinigen sind, kann bei gleichem Aufwand das Gas effektiver gereinigt werden.

Zur Sicherheit ist der Gaswäsche ein Aktivkohlefilter nachgeschaltet, der im Notfall Schadstoffe zurückhält.

Stand der Entwicklung

Das Wirbelbett ist das Kernstück der GSU-Anlage. Seine Funktionsfähigkeit wurde im Betrieb als Reduktionsanlage für Metalloberflächen und versuchsweise als Behandlungsanlage für polychlorierte Biphenyle (PCB) nachgewiesen. Die Resultate der begleitenden Messungen bei dem Einsatz von PCB zeigen eine gute Behandlung bezüglich des Produktgases. Da an dem Ruß jedoch nicht umgesetzte PCBs anhaften, wurde eine Nachbehandlung des Rußes notwendig. Die Anlage wurde um den

Öko-Institut, Büro Darmstadt
Tischvorlage, VA SAD Münchehagen

Seite 3
Meßprogramm, Stand: 10.03.1992

- a Mobilisierung des Sickeröls aus den stationären Behältnissen in das Vorlagegefäß.
Unter der Annahme, daß Sickeröl aus den Behältern austritt und verbrennt, ergibt sich bis zu einer Entfernung von 400 m eine teilweise erhebliche Überschreitung der MAK-Werte von Salzsäure und Schwefeldioxid. Die Emission ebenso wie die Immission an Dioxinen bleiben jedoch aufgrund des eingesetzten Inventars gering.
- b Aufarbeitung von Sickeröl unter korrosiven Bedingungen bei hoher Temperatur in der GSU-Anlage.
Es werden nur geringe Mengen an Schadstoffen frei, da in der Anlage selber nur geringe Mengen vorliegen.
- c Freisetzung des Inventars an Schwefelwasserstoff aus dem Waschwasser.
Bei Fehlfunktion der Waschwasserbehandlung oder fehlerhaftes Bedienen können Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff plötzlich freigesetzt werden. Im Nahbereich bis ca. 50m treten sehr hohe Konzentrationen auf, die je nach Expositionsdauer akute Vergiftungen hervorrufen können. In einer Entfernung von mehr als 200 m besteht keine akute toxische Gefahr mehr, es ist jedoch bis in 2 km Abstand mit einer Geruchsbelästigung zu rechnen.

Es wird davon ausgegangen, daß das Bedienungspersonal sowie andere anwesende Personen mit dem üblichen, auf der Deponie vorgeschriebenen Atemschutz ausgestattet werden, sodaß im Störfall diese Personengruppe den Gasen nicht unmittelbar ausgesetzt sind. Beide Fälle mit hohem akuten Schadenspotential (Fall a+c) sind noch nicht Gegenstand der konkreten Planung. Deshalb können die Auswirkungen beider Störfälle leicht durch organisatorische und technische Änderungen minimiert werden.

Schlußfolgerung:

Im Rahmen der Untersuchungen zum GSU - Verfahren konnten auf der Basis der zur Verfügung stehenden Unterlagen keine grundlegenden Mängel festgestellt werden. Eine endgültige Entscheidung, ob das GSU - Verfahren für die Behandlung des Münchehagener Sickeröles geeignet ist, läßt sich erst nach Abschluß und Auswertung der Versuche treffen.

Öko-Institut, Büro Darmstadt
Tischvorlage, VA SAD Münchehagen

Seite 5
Meßprogramm, Stand: 10.03.1992

Vorschlag zu einem Meßprogramm

Grundsätzliche Überlegungen führen zu einem Meßprogramm, das in 3 Teilbereiche unterschieden werden kann:

- A verfahrenstechnische Voruntersuchung
- B spezielle Untersuchung definierter Einsatzstoffe
- C Einsatztest mit halogenierten Einsatzstoffen

Statt nur einmalig Sickeröl oder ein Sickerölersatz einzusetzen und die Stoffströme zu analysieren, wird in dieser Konzeption vorgesehen, einzelne Anlagenbereiche mit einzelnen Substanzen selektiv zu messen und ihre verfahrenstechnische Eignung sicherzustellen. Diese Vorgehensweise erleichtert die Interpretation der Ergebnisse und führt gleichzeitig zu einer exakteren Aussage über die Betriebssicherheit der Anlage. Eventuelle Fehler in der Konstruktion oder in der Betriebsweise können so erkannt und behoben werden. Durch den Einsatz ausgesuchter Chemikalien kann die Meßgenauigkeit erheblich gesteigert werden, da für die Analytik störende Substanzen nicht vorhanden sind. Alternativ dazu kann die Meßzeit verkürzt werden, so daß die Messung innerhalb einer Betriebsperiode, d.h. innerhalb der Zeit in der der Inhalt des Vorlagegefäßes abgearbeitet wird, abgeschlossen werden kann.

Da viele Chemikalien noch nie in der Anlage eingesetzt wurden und deshalb deren Verhalten in der Anlage unbekannt ist, tastet man sich in drei Meßkampagnen vor. Die Meßkampagnen werden auch zeitlich getrennt, so daß vor der nächsten Kampagne die Analysenergebnisse vorliegen und in die Planung einfließen können. Im einzelnen ist vorgesehen:

Meßkampagne	Dauer	Zeit	Kosten
A	2 Tage	Mitte März	gering
B	2 Tage	Ende März	mittel
C	2 Tage	Ende April	hoch

In der Meßkampagne A wird hauptsächlich die Verfahrenstechnik der Anlage, besonders aber die Gasreinigung untersucht und auf ihre Belastungsfähigkeit hin überprüft.

Schwerpunkt der Untersuchung in der Meßkampagne B ist die Umsetzung von schwefel- und stickstoffhaltigen Substanzen. Zusätzlich wird der Einfluß von Schwermetallen untersucht. In einem weiteren Versuch wird der Abbau von halogenierten Kohlenwasserstoffen getestet.

In der dritten Meßkampagne sollen definierte chlorierte Kohlenwasserstoffe umgesetzt werden. Einsatzsubstanzen sollen Chlorphenole, PCB und Dioxine sein. Als Abschluß soll ein Gemisch aus allen vorhergehenden Einsatzstoffen untersucht werden, um eventuell auftretende Reaktionen der Produkte untereinander zu charakterisieren.

werte sollten in Anbetracht der hiesigen Situation einen sehr konservativen Ansatz haben.

Es ist auch wünschenswert, daß zu diesem Verfahren eine umfassende Störfallanalyse erstellt wird.

Es darf unter keinen Umständen der Eindruck entstehen, daß durch die Emissionen der GSU-Anlage die ohnehin schon vorbelastete Region noch weiter belastet wird.

Mit freundlichen Grüßen

Öko-Institut, Büro Darmstadt
Tischvorlage, VA SAD MÜNCHENHAGEN

Seite 2
Meßprogramm, Stand: 10.03.1992

Entgasungsreaktor erweitert. Seine Funktionstüchtigkeit wurde jedoch noch nicht überprüft, insbesondere fehlen Angaben für die benötigte Zeitdauer zur Entgasung von belasteten Ruß.

In der Behandlung von schwefelhaltigen und stickstoffhaltigen organischen Substanzen liegen noch keine Erfahrungen vor. Nach dem Reaktor kann der Schwefel dabei sowohl an Schwermetall gebunden zusammen mit dem Ruß als Feststoff vorliegen, als saures Gas in der Abgaswäsche ausgewaschen oder als Schwefelkohlenstoff mit dem Reingas emittiert werden. Genaue Voraussagen über das Produktspektrum des Schwefels können nicht gemacht werden. Durch Zugabe von Kalk kann jedoch das Produktspektrum geändert werden.

Die Abgaswäsche hat einen konventionellen Aufbau mit einer Quenche, einer wasserbetriebenen Kolonne sowie zwei mit Natronlauge gespeisten Kolonnen. Überprüft werden muß auf jeden Fall die Dimensionierung der Abgaswäsche. Die Qualität des originären Abgases aus dem Wirbelbettreaktor bestimmt auch die Qualität des Abwassers der Adsorptionskolonnen und damit dessen Entsorgungsmöglichkeit.

Entsorgung der Reststoffe:

Reingas:

Da zur Zeit keine andersweitige Verwendung für die Abgase auch aufgrund der geringen Menge möglich erscheint, sollten sie aus Sicherheitsgründen verbrannt werden.

Abwasser:

Problematisch erscheint die Entsorgung in bezug auf relativ hohe Sulfid sowie Cyanid-Belastung. Durch Oxidation lassen sich beide Substanzen in Sulfat, Stickstoff und Wasser umwandeln. Noch nicht geklärt ist die mögliche Belastung des Washwassers mit Kohlenwasserstoffen, wie z.B. polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffen (PAK).

Ruß:

Im Ruß können nach der Entgasung Schwermetalle in metallischer sowie als Salze vorliegen. Der Ruß wird feucht abgezogen. Je nach Körnung ist unter Umständen eine weitere Verfestigung notwendig. Eine Verwertung des Rußes erscheint möglich.

Sicherheit der Anlage:

Im Rahmen einer Sicherheitsbetrachtung wurden Störfälle bei einem Betrieb der Anlage auf der SAD MÜNCHENHAGEN untersucht und die dabei entstehenden Störfallauswirkungen als Immissionsbelastungen berechnet. Es wurden drei Arten von Störfällen nach einem "worst-case" Szenarium berechnet:

Öko-Institut, Büro Darmstadt
Tischvorlage, VA SAD Mönchehagen

Seite 4
Meßprogramm, Stand: 10.03.1992

2.0 Meßprogramm

Das Meßprogramm wurde unter folgenden Rahmenbedingungen entwickelt:

- 1 das Gelände der Firma GSU befindet sich in einem Mischgebiet. Die nächstgelegenden Wohnungen sind ca. 100 m Luftlinie entfernt. Eine umsichtige Gestaltung der Versuche erscheint deshalb angebracht.
- 2 aus den theoretischen Betrachtungen ergibt sich noch keine Garantie zum fehlerfreien Funktionieren der Anlage. Deshalb wird ein stufenweises Vorgehen bei dem Meßprogramm vorgeschlagen. Dadurch wird nicht nur eine höhere Sicherheit erreicht, sondern gleichzeitig eine größere Flexibilität, wie z.B. ein Veränderung des Meßprogramms erzielt.
- 3 bei dem Einsatz von Sickerölen aus der SAD Mönchehagen ist zu befürchten, daß aufgrund von Problemen bei der Analyse (Nachweisgrenze) keine genaueren Aussagen über die Abbaurate von Dioxinen gemacht werden können. Zusammen mit den anderen Argumenten wird empfohlen auf den Einsatz von Sickeröl zu verzichten.
- 4 durch den Einsatz von definierten Einsatzstoffen wird eine höhere Meßgenauigkeit erreicht. Gleichzeitig wird die in der Anlage behandelte Schadstoffmenge gering gehalten. Die Aussagefähigkeit der einzelnen Versuche wird dadurch erhöht.
- 5 eine Probenahme aller notwendigen Substanzen gleichzeitig ist unter Wahrung eines Standards aus meßtechnischen Gründen nicht möglich. Die Analyse aller Stoffe dauert ca. 4 Wochen.
- 6 zur Einschätzung von unterschiedlichen Betriebszuständen werden unterschiedliche Reaktortemperaturen getestet. Damit soll eine Temperaturzone statt einer Soll-Temperatur als Betriebshereich definiert werden, in der gearbeitet werden kann.