

Alternative Methoden zur Behandlung von Müllverbrennungsflugaschen

Key-Word: Müllverbrennungsflugasche, Abfallverbrennung, Flugasche

A. Purgar, J. Fellner, J. Lederer, H. Rechberger

Christian Doppler Labor "Anthropogene Ressourcen", Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft, Karlsplatz 13/226, Wien, Österreich

D. Blasenbauer, F. Winter

Inst. f. Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Techn. Biowissenschaften Getreidemarkt 9/166, 1060 Wien, Österreich

KURZFASSUNG: In Österreich fallen durch die forcierte thermische Verwertung von Abfällen rund 50.000 Tonnen Rauchgasreinigungsrückstände an, die als gefährlicher Abfall einzustufen sind. Vorwiegend sind dies Flugaschen bzw. Kessel- und Filterstäube. Diese werden derzeit entweder mit Zement verfestigt und auf einer Reststoffdeponie abgelagert oder Untertage deponiert. Alternativ zur gängigen Praxis der Entsorgung dieser Flugaschen werden gegenständlich thermische sowie nasschemische Verfahren untersucht die einerseits eine Dekontamination der Flugaschen erlauben und andererseits eine Ressourcennutzung der in den Aschen enthaltenen Materialien ermöglichen. Anhand konkreter Flugaschen werden vier unterschiedliche Typen, resultierend aus verschiedenen Verbrennungsanlagen mit unterschiedlichen Brennstoffeinsätzen, Verbrennungstechnologien und Rauchgasreinigungssystemen, vorgestellt und gleichzeitig relevante Parameter bezüglich ihrer Deponierbarkeit diskutiert. Der Einfluss thermischer und nasschemischer Verfahren auf Eigenschaften von Flugaschen, die bezüglich Deponierung relevant sind, wird mittels Versuchen im Labormaßstab erörtert.

1 EINLEITUNG

Das in Österreich seit 2004 bzw. 2009 bestehende Ablagerungsverbot von unbehandelten Abfällen induzierte einen deutlichen Anstieg der thermisch verwerteten Abfälle. Standen im Jahr 2000 nur drei Müllverbrennungsanlagen MVA mit einer Kapazität von etwa 530.000 Tonnen/Jahr zur thermischen Behandlung von Rest- und Gewerbemüll zu Verfügung, so sind mittlerweile 12 Anlagen mit einer Kapazität von über 2.600.000 Tonnen Abfall in Betrieb (BAWP 2011), (Linz 2012). Diese Entwicklung führte einerseits zu einer deutlichen Reduktion der schlussendlich zu deponierenden Abfallmassen und der dafür benötigten Deponievolumina; andererseits werden durch die thermische Behandlung und die damit einhergehende Aufkonzentrierung anorganischer Schadstoffe (Salze, Schwermetalle) gefährliche Abfälle generiert. Darunter fallen insbesondere Flugaschen (Kessel- sowie Filterstäube) und im Fall einer nassen Rauchgasreinigung auch Filterkuchen aus der Abwasserreinigung. Insgesamt entstehen in Österreich durch die Rest- und Gewerbemüllverbrennung jährlich rund 50.000 Tonnen an Rauchgasreinigungsrückständen, die nach (AVVO 2003) als gefährlicher Abfall einzustufen sind (BAWP 2011). Hauptverantwortlich dafür sind einerseits erhöhte Schwermetallgesamt- und Eluatgehalte und andererseits die hohe Salzkonzentrationen (Abdampfrückstand). Der überwiegende Anteil der Rauchgasreinigungsrückstände (> 95%) entfällt auf Flugaschen und Filterstäube. Die in Österreich gängige Praxis ist es, diese als gefährlicher Abfall eingestuften Flugaschen und Filterstäube zur untertägigen Deponierung zu exportieren oder mit Zement zu stabilisieren (S.Böhmer 2007). Letzteres erlaubt schlussendlich eine Ausstufung nach (FestVO 1997) zur obertägigen Deponierung auf Reststoffdeponien -reglementiert durch (DVO 2008). Nur vereinzelt (z.B. MVA Wels) werden Flugaschen bereits einer weitergehenden Behandlung unterzogen, bei welcher durch eine nasschemische Behandlung Salze ausgewaschen und Schwermetallgesamtgehalte bzw. deren Eluierbarkeit reduziert werden, was eine Ausstufung mit anschließender obertägiger Deponierung ohne Zementstabilisierung erlaubt.

Im Rahmen des, an der TU Wien installierten, Christian Doppler Labors für Anthropogene Ressourcen werden aktuell alternative Verfahren zur Behandlung von MVA-Flugaschen und MVA-Filterstäuben untersucht. Im Fokus der Arbeiten stehen dabei Methoden, die einerseits eine Ressourcennutzung der in den Aschen enthaltenen Materialien (Schwermetalle, mineralische Fraktion) erlauben und die andererseits eine Deponierung der Rückstände auf einer Reststoffdeponie erlauben. Konkret werden dazu nasschemische Verfahren mit unterschiedlichen Eluatiionsmedien (z.B. saure Waschwässer der ersten Wäscherstufen) und thermische Verfahren (unterhalb des Schmelzpunktes der Aschen) sowie Kombinationen aus nasschemischer und thermischer Behandlung untersucht

2 MATERIALIEN UND METHODEN

Unter Vernachlässigung der Verbrennung von gefährlichen Abfällen (Verbrennungskapazität < 100.000 Tonnen/a), werden in Österreich zur thermischen Verwertung von Abfällen Wirbelschicht(Ws)verbrennungs- und Rostfeuerungsanlagen eingesetzt (Böhmer 2007). Mit einer Ausnahme wird eine mehrstufige nasse Rauchgasreinigung eingesetzt. Zusätzlich kann vor den Gewebefiltern eine zusätzliche trockene Rauchgasreinigung installiert sein. Unter Vernachlässigung von Anlagen mit ausschließlich trockener Rauchgasreinigung und jenen, die die Kessel- und Filterasche getrennt voneinander austragen, können vier Typen von Flugaschen identifiziert werden: Flugaschen vom *Typ 1* resultieren aus der Verbrennung von haushaltsähnlichen Abfällen mittels Rostfeuerung. Zum Einsatz kommen neben Gewebefiltern oder elektrostatischen Abscheidern eine nasse Rauchgasreinigung. Flugaschen vom *Typ 2* sind ähnlich jenen vom Typ 1 mit einer zusätzlich installierten trockenen Rauchgasreinigung, in Form von Eindüsung von Aktivkocks vor den Gewebe- oder Elektrofiltern. Flugaschen vom *Typ 3* resultieren aus Wirbelschichtverbrennungsanlagen. Zur Rauchgasreinigung wird wiederum ein Gewebe- oder Elektrofilter mit anschließender nasser Rauchgaswäsche verwendet. Flugaschen vom *Typ 4* resultieren ebenfalls von Wirbelschichtverbrennungsanlagen, wobei eine zusätzlich installierte trockene Rauchgasreinigung Flugaschen produziert, die vergleichbar sind mit jenen des Typs 2. Über einen Zeitraum von 4 Jahren wurden nahezu täglich Flugascheproben von 6 verschiedenen Verbrennungslinien gesammelt und je Verbrennungsanlage zu Mischproben vereinigt, die monatlich bzw. zweimonatlich nach Vorgaben der DVO (2008) vom Anlagenbetreiber, analysiert wurden. Die 6 untersuchten Verbrennungslinien können den Flugaschetypen 1 bis 3 zugeordnet werden. Aus den gewonnenen und vom Anlagenbetreiber übermittelten Daten werden hier jene Parameter diskutiert, die nach Purgar (2013) entscheidend sind, ob eine Flugasche zur Deponierung ausstufbar ist. Die Parameter von Interesse sind der Gesamtgehalt an Quecksilber, der Gesamtgehalt an wasserlöslichen Bestandteilen (Abdampfrückstand) und der Eluatgehalt an Pb. Des Weiteren wurden auch die Gesamtgehalte an Zink ermittelt, da diese allenfalls für eine Rückgewinnung, analog dem Verfahren von Schlumberger (2013), von wirtschaftlichem Interesse sein könnten. Von einer Verbrennungslinie wurde eine Einzelprobe der Flugasche gezogen, die dem Typ 2 zugeordnet werden kann. Die Einzelprobe wurde in unbehandeltem Zustand auf die oben genannten Parameter untersucht. Je Probe wurden rund 100 Gramm im Labormaßstab einer nasschemischen Behandlung unterzogen und erneut auf die oben genannten Parameter (Gesamtgehalte an Hg und Zn, Abdampfrückstand, sowie Eluatgehalt von Pb) untersucht. Die nasschemische Behandlung besteht aus einer instationären und 5 Minuten andauernden Extraktion in einem unbeheizten Rührreaktor mit anschließender Separation mittels Büchnertrichter und Vakuumpumpe. Als Extraktionsmittel wird einmal Wasser und einmal verdünnte Salzsäure mit einem pH Wert von 1, jeweils im Flüssigkeits-Feststoffverhältnis von 10, verwendet. Als Filtermittel kommt ein Papierfilter (Blauband) zum Einsatz. Zusätzlich wurde die Einzelprobe einer thermischen Behandlung im Muffelofen unterzogen, wobei die Temperatur 800°C und die Verweildauer 45 Minuten betrug. Die thermisch behandelte Flugasche wurde analog der nasschemisch behandelten Flugascheprobe analysiert.

3 ERGEBNISSE

In Abbildung 1 sind die Ergebnisse der Untersuchung der Mischproben der unbehandelten Flugaschen des Typs 1 bis 3 zusammengefasst. In Abbildung 2 sind die Auswirkungen der unterschiedlichen Behandlungen (saure Wäsche, neutrale Wäsche und thermische Behandlung) von Flugaschen des Typs 2 auf die relevanten Parameter (Abdampfrückstand, Hg und Zn Gesamtgehalt, sowie Pb im Eluat) ersichtlich.

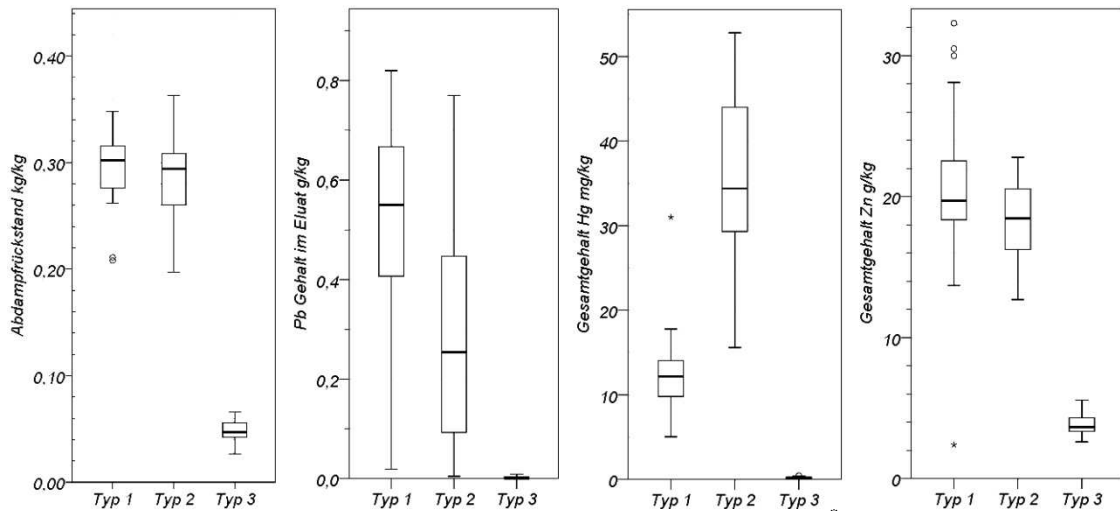


Abb. 1: Minimum, 75% Perzentil, Median, 25% Perzentil, Maximum und ^o/_o Ausreißer von mindestens 24 Messungen des Abdampfrückstandes, der Pb – Gehalte im Eluat und der Gesamtgehalte Hg und Zn der Flugaschen vom Typ 1, 2 und 3.

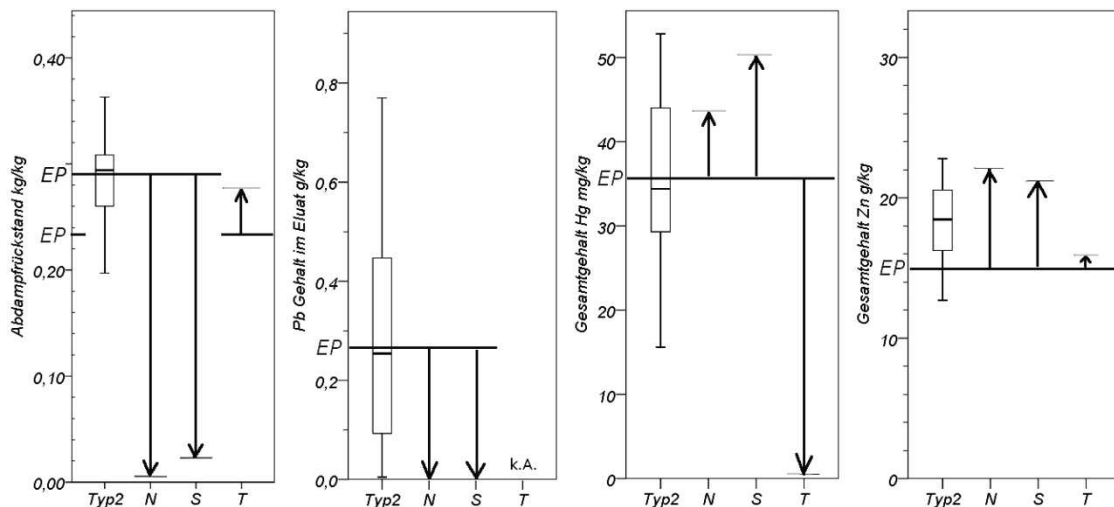


Abb. 2: Auswirkungen der neutralen (N), sauren (S) und thermischen (T) Behandlung auf eine Flugasche Einzelprobe des Typs 2. EP: Analysenergebnis der unbehandelten Einzelprobe als Referenz. Die Pfeilspitzen markieren das Analysenergebnis der behandelten Probe; Typ 2 ist äquivalent zu Typ 2 in Abb.1.

4 DISKUSSION

Im industriellen Maßstab umgesetzte Technologien, als Alternative zur Untertagedeponierung oder Zementstabilisierung, sind thermische Verfahren, separierende Verfahren und chemisch stabilisierende Verfahren (Astrup 2008, IAWG 1997). Für die Reduzierung von den in Purgar (2013) identifizierten kritischen Parameter für die Ausstufung von Flugaschen steht im Rahmen dieser Arbeit ein nasschemisches Verfahren im Fokus, da thermische Verfahren, vor allem über dem Schmelzpunkt der Flugasche, nach IAWG (1997) sehr energieaufwändig und damit kostenintensiv sind. Ziel eines solchen Verfahrens ist eine Reduktion des Abdampfrückstands und eine

Neutralisation der alkalischen Bestandteile, die bei einem Eluattest nach DVO (2008) für die hohe Auswaschbarkeit amphoterer Metalle, wie Blei oder Zink verantwortlich sind. Dazu wird Wasser oder Waschwasser aus den ersten Wäscherstufen angedacht. Abbildung 1 kann entnommen werden, dass sich die Flugaschen vom Typ 1 und 2 auf Grund ihres hohen Abdampfrückstands und ihres Gehalts an Blei im Eluat nicht ohne eine vorhergehende Behandlung zur Deponierung ausstufen lassen. Die Flugaschen vom Typ 2 weisen zusätzlich einen erhöhten Hg-Gehalt auf, der eine Ausstufung zur Deponierung auf einer Reststoffdeponie ausschließt. Die Flugaschen vom Typ 3 können ohne eine weitere Behandlung ausgestuft und deponiert werden.

Abbildung 2 kann entnommen werden, dass sich durch eine nasschemische Behandlung (sauer sowie neutral), der Abdampfrückstand weit unter den Grenzwert für die Ablagerung auf Reststoffdeponien senken lässt. Auch die Eluatgehalte von Blei lassen sich durch eine nasschemische Behandlung ausreichend reduzieren. Durch die thermische Behandlung bei 800 °C, also unter dem Schmelzpunkt der Flugasche, lässt sich der Parameter Abdampfrückstand nicht positiv beeinflussen. Der Parameter Gesamtgehalt-Hg lässt sich hingegen durch eine thermische Behandlung soweit positiv beeinflussen, dass sich die Behandlungsrückstände auf einer Reststoffdeponie ablagern lassen. Durch die nasschemische Behandlung konnte keine Reduktion des Hg Gesamtgehaltes erreicht werden. Dieser steigt sogar, durch die Reduktion der Trockenmasse (weitgehende Entfernung des Abdampfrückstandes) an. Auch wenn hier auf eine Untersuchung von Flugaschen des Typs 4 verzichtet wurde, kann festgehalten werden, dass sich Hg-Gesamtgehalte mittels nasschemischer Behandlung nicht reduzieren lassen. Durch die oben beschriebenen Behandlungen lässt sich Zink kaum von der Flugasche abtrennen und damit auch nicht rückgewinnen. Dazu wäre jedenfalls der Säuregehalt des Extraktionsmittels zu erhöhen.

5 DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit ist Teil eines groß angelegten Forschungsinitiative zu anthropogenen Ressourcen (Christian Doppler Labor für Anthropogene Ressourcen). Die Autoren danken für die finanzielle Unterstützung dieser Forschungsinitiative durch das Bundesministeriums für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft und der Nationalstiftung für Forschung, Technologie und Entwicklung.

LITERATUR

- BAWP (2011) *Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2011*. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft 1010 Wien, Österreich
- Linz (2012) *www.linzag.at*. LINZ AG für Energie, Telekommunikation, Verkehr und Kommunale Dienste, abgerufen am 23.06.2014.
- AVVO (2003). Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über ein Abfallverzeichnis (AbfallverzeichnisVO) StF: BGBl. II Nr. 570/200, Österreich
- DVO (2008). Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Deponien, StF: BGBl. II Nr. 39/2008, Österreich
- Böhmer S., Kügler I., Stoiber H. und Walter B. (2007) *Abfallverbrennung in Österreich Statusbericht 2006* Umweltbundesamt GmbH, Wien, Österreich
- Purgar A., Fellner J., Lederer J. and Winter F. (2013). *Effect of Combustion Technology and Waste on Fly Ash properties*. Proceedings, ISWA World Congress, Oktober 2013, Wien, Österreich
- Astrup T. (2008) *Management of APC residues from W-t-E Plants*, Department of Environmental Engineering Technical University of Denmark, ISWA General Secretariat, Kopenhagen, Denmark
- IAWG, Chandler J, T. T. E. J. H. O. H. (1997). *Municipal solid waste incinerator residues*, Studies in environmental science, Volume 67. ELSEVIER. ISBN 978-0-444-82563-6, Amsterdam, Niederlande
- FestVO (1997). Verordnung des Bundesministers für Umwelt, Jugend und Familie über die Festsetzung von gefährlichen Abfällen und Problemstoffen StF: BGBl. II Nr. 227/1997, Österreich
- Schlumberger S. und Bühler J. (2013), *Metallrückgewinnung aus Filterstäuben der thermischen Abfallbehandlung nach dem FLUREC-Verfahren*, Aschen, Schlacken, Stäube Karl J. Thomé-Kozmiensky.
- Boesch M., Vadenbo C., Saner D, Huter C., Hellweg S. (2013) *LCA model f. waste incineration enhanced with new technologies f. metal recovery a. application t. t. case o. Switzerland*, Waste Management