

Rückgewinnung von Schwermetallen aus Flugaschen der Müllverbrennung

Chemisch-physikalische Behandlung der Rückstände als integraler Bestandteil der thermischen Abfallbehandlung

Ruedi Frey und Martin Brunner

1.	Prinzip des Verfahrens	668
2.	Beispiel: KVA Emmenspitz in Zuchwil im Kanton Solothurn, Schweiz	670
3.	Bilanzen der thermischen Abfallbehandlung mit integrierter Reststoffbehandlung	674
3.1.	Massenbilanz	675
3.2.	Stoffbilanz der Schwermetalle Quecksilber, Zink und Cadmium	676
4.	Vergleich mit anderen Konzepten zur Reststoffbehandlung	678
5.	Quellen	680

Trotz intensiver Bemühungen zur Separatsammlung von besonders schadstoffbelasteten Abfallfraktionen wie Batterien, alten Quecksilberthermometern oder Farbbrechen gelangen immer noch erhebliche Mengen an Schwermetallen in den Abfall zur thermischen Verwertung und Beseitigung. Nationale Vorschriften zur Produktion und Verwendung von schädlichen Stoffen sind im Einzelfall und vor allem bei internationaler Abstimmung erfolgreich, z.B. *Bann* von PCB, Einschränkung der Verwendung von Quecksilber in Kleinbatterien. Durch die Globalisierung des Warenaustauschs sind der Lenkung der Stoffströme jedoch Grenzen gesetzt.

Daher und auch aufgrund der *mittleren Verweilzeit* – Gebrauch/Zwischenlager – der Konsumgüter gelangen Schwermetalle mit den brennbaren Abfällen in die Feuerung. Aufgrund der Flüchtigkeit etlicher Metalle reichern sich diese an den aus der Feuerung ausgetragenen Flugaschen an. Für die direkte Rückgewinnung von Metallen in den üblichen Recycling-Prozessen ist der Metallgehalt zu gering; für eine unbedenkliche Verwertung oder Deponierung der Aschen ist der Gehalt dennoch hoch und zu stark mit störenden Begleitstoffen belastet. *Naturgemäß* werden Anstrengungen zur Behandlung der Reststoffe aber erst

unternommen, wenn die prioritären Probleme – Abwasser/Grundwasser/Luftverschmutzung (Deponierung unbehandelten Mülls, Verbrennung ohne Abgasreinigung) – befriedigend gelöst sind und wenn der Wille zum nachhaltigen Umgang mit Stoffressourcen vorhanden ist.

Von Roll Inova hat bereits zu Beginn der neunziger Jahre ein Verfahren entwickelt, das optimal auf die nasse Abgasbehandlung abgestimmt ist, das Recycling von Schwermetallen ermöglicht und die zu deponierende Reststoffmenge minimiert. Die so genannte *saure Flugaschenwäsche* wurde unterdessen in sieben Anlagen mit Erfolg eingebaut; drei weitere Anlagen sind im Bau oder in Planung.

Ziel der Behandlung ist, einerseits die Schwermetallfraktion der Aschen soweit abzutrennen und aufzukonzentrieren, dass ein Recycling der Metalle wirtschaftlich interessant wird (*Marketing limit*); andererseits sollen die mineralischen Hauptbestandteile soweit entfrachtet werden, dass eine gefahrlose Deponierung (unterhalb der TVA-Grenzwerte = schweizerische Grenzwerte für Eluierbarkeit von Abfallstoffen) möglich ist und die Rückstände schlackeähnlich sind (Bild 1).

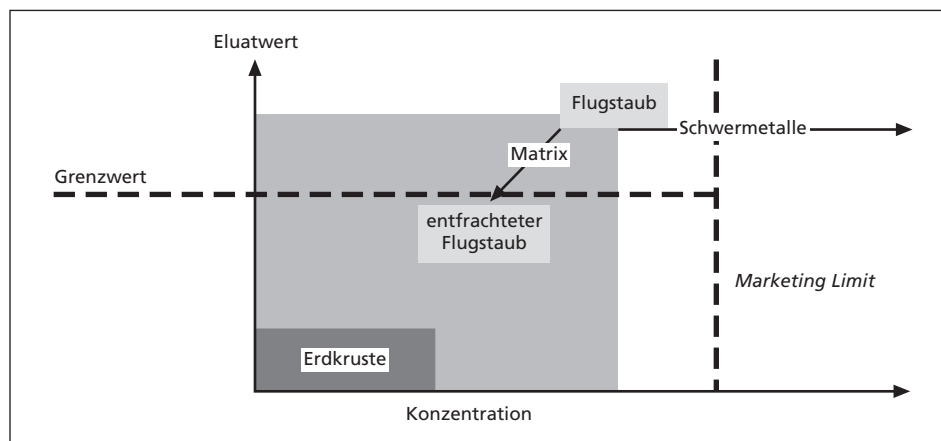


Bild 1: Schema der Stoff- und -abreicherung und des Eluatverhaltens bei der Flugstaubbearbeitung – Entfrachtung der mineralischen Bestandteile durch Abtrennung und Aufkonzentrierung der Schwermetalle

Kap. 1.

Prinzip des Verfahrens

Das Verfahren der sauren Flugaschenwäsche (Bild 2) nutzt die in der Abschläm- mung der nassen Abgasreinigung vorhandene Säure, um die mobilisierbaren Metalle aus den Aschen zu extrahieren. In einem ersten Schritt wird das im Wä- scherwasser enthaltene Quecksilber durch eine Adsorption an Kohle – Herd- ofenkoks oder Aktivkoks – und/oder Selektiv-Ionentausch abgetrennt und gleich- zeitig aufkonzentriert.

Rückgewinnung von Schwermetallen aus Flugaschen der Müllverbrennung

Die Schwermetalle werden in einer Rührkesselkaskade extrahiert – *saure FLUWA* –, wobei die Flugasche im Waschwasser suspendiert werden. Der pH-Wert wird auf 3,5 eingestellt; bei diesem pH-Wert gehen die Schwermetalle weitgehend in Lösung, während Matrixelemente – Aluminiumoxid, Eisenoxid, Siliciumoxid – überwiegend im Feststoff verbleiben. Zudem wird durch die Reaktion des sulfathaltigen Wäscherwassers mit dem Calcium der Flugasche und der zur pH-Korrektur zugesetzten Kalkmilch Gips gebildet und ausgefällt.

Die entfrachteten Feststoffe werden auf einem Vakuumbandfilter entwässert, im Kreuz-Gegenstrom nachgespült und bei Bedarf mit einem Additiv – Kalkhydrat und/oder sulfidische Komponenten – zur zusätzlichen Stabilisierung versetzt. Dieser Rückstand erfüllt in der Schweiz die Richtlinie zur Ablagerung von Reststoffen (Eluattest) und kann – gegebenenfalls zusammen mit Schlacke – deponiert werden.

Die schwermetallhaltige Lösung wird der Abwasserbehandlung – Hydroxidfällung mit Kalkmilch – zugeführt; im Hydroxidschlamm wird eine Konzentration von über 25 % Zink erreicht. Der Hydroxidschlamm wird in einer Filterpresse oder auf einem Vakuumbandfilter entwässert, gespült und eventuell thermisch nachgetrocknet. Dank der hohen Konzentration an Zink und der weitgehenden (Vor-)Abtrennung von störenden Begleitstoffen – Calciumsulfat, Quecksilber, Chloride – eignet sich dieses Material als Sekundärrohstoff der Zinkgewinnung z.B. in einem Wälzrohfen.

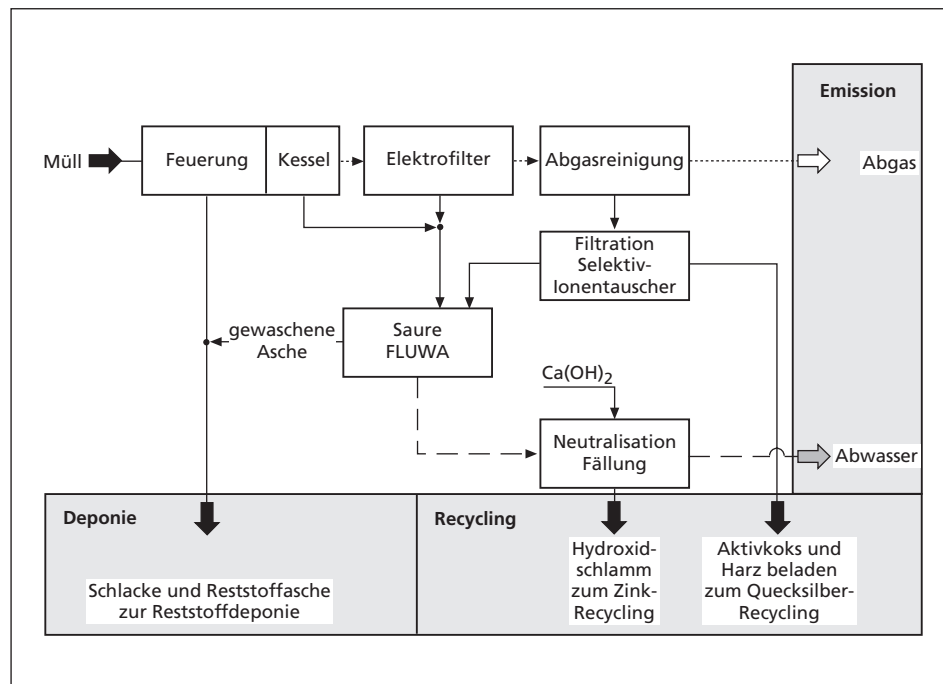


Bild 2: Verfahrensprinzip der thermischen Abfallbehandlung mit integrierter Reststoffbehandlung

Kap. 2.

Beispiel: KVA Emmenspitz in Zuchwil im Kanton Solothurn, Schweiz

Das Verfahrensfließbild der gesamten Verfahrenskette (Bild 4) zeigt die Integration der Reststoffbehandlung in eine Gesamtanlage zur thermischen Abfallbehandlung. Wie für viele Anlagen in der Schweiz typisch, werden die Abgase mit einem SNCR-Verfahren entstickt und in einem Nasswäscher gereinigt. Die Entstickung auf $< 80 \text{ mg/m}^3_{\text{N}} \text{ NO}_x$ erfordert eine Rückgewinnung von NH_3 aus dem Abwasser; die Strippkolonnen sind dabei zwischen der Aschenwäsche und der eigentlichen Abwasserbehandlung angeordnet. Die Eindüsung von Aktivkoks stromaufwärts der nassen Abgasreinigung erlaubt sowohl die sehr effektive Abtrennung von Quecksilber aus den Abgasen als auch die Reduktion der Dioxine auf $< 0,1 \text{ ng/m}^3_{\text{N}} \text{ TEQ}$.

Weitere Informationen zur Anlage können der Homepage des Betreibers [1] entnommen werden.

Das Verfahren ist in vier Schritte untergliedert:

- selektive Quecksilberabscheidung,
- Extraktion der Flugstäube in einer Rührkesselkaskade,
- Entwässerung und Nachbehandlung der entfrachteten Rückstände,
- Abwasserreinigung und Abtrennung des Hydroxidschlammes.

Schritt 1: Selektive Quecksilberabscheidung

Der in der Wäscherabschlammung enthaltene Aktivkoks und andere Feststoffe werden mit einem Kerzenfilter (Bild 3 a) abgetrennt; das nicht bereits an der Kohle adsorbierte Quecksilber wird in seriell geschalteten Selektiv-Ionenaustauschern abgetrennt (Bild 3 b).



Bild 3 a: Kerzenfilter zur Abtrennung von Feststoffen (Kohlepartikel, Staub) aus der Abschlammung der nassen Abgasreinigung



Bild 3 b: Selektiv-Ionenaustauscher zur Bindung von Quecksilber

Anmerkung: Die Bilder 3 und 5 bis 7 stammen z.T. aus anderen Anlagen mit demselben System.

Rückgewinnung von Schwermetallen aus Flugaschen der Müllverbrennung

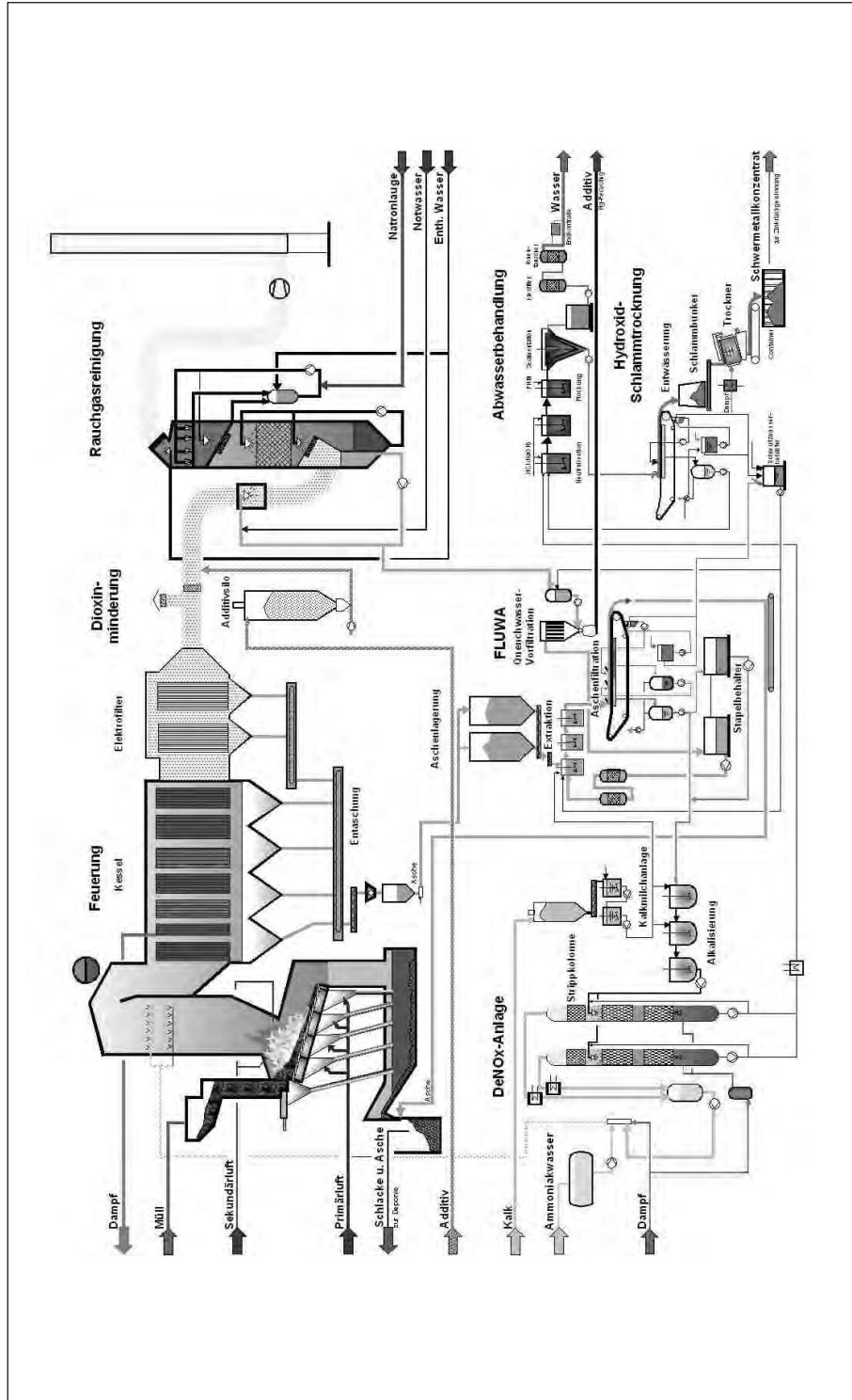


Bild 4: Verfahrensfliessbild der KVA EmmenspitZ/Zuchwil – thermische Abfallbehandlung mit integrierter Rückgewinnung von Schwermetallen

Schritt 2: Extraktion der Flugstäube in einer Rührkesselkaskade

Die Auslegung der Mengenströme für Flugasche und – vorgereinigtes – saures Wäscherwasser wird entsprechend dem durchschnittlichen Anfall gewählt; überschüssige Säure (Sollwert = pH 3,5) wird durch die Zugabe von Kalkmilch neutralisiert (Bild 5).



Bild 5: Rührkesselkaskade zur Extraktion der Flugstäube

Schritt 3: Entwässerung und Nachbehandlung der entfrachteten Rückstände

Nach der Abtrennung der Flüssigkeit – Mutterfiltrat – wird der Filterkuchen auf dem Vakuumband in zwei Waschzonen mit sauberem Wasser, das im Gegenstrom geführt wird, nachgespült. Um die hydraulische Erhärtungsreaktion des Reststoffes auf der Deponie zu beschleunigen und die mit der sauren Wäsche entzogene Alkalität zu ersetzen, kann der Filterkuchen mit Kalkhydrat (Bild 6: Zudosierung von Kalkmilch auf den gereinigten Filterkuchen) versetzt werden. Bei gemeinsamer Ablagerung mit Rostasche ist die Kalkzugabe aufgrund der alkalischen Pufferkapazität der Schlacke nicht notwendig.

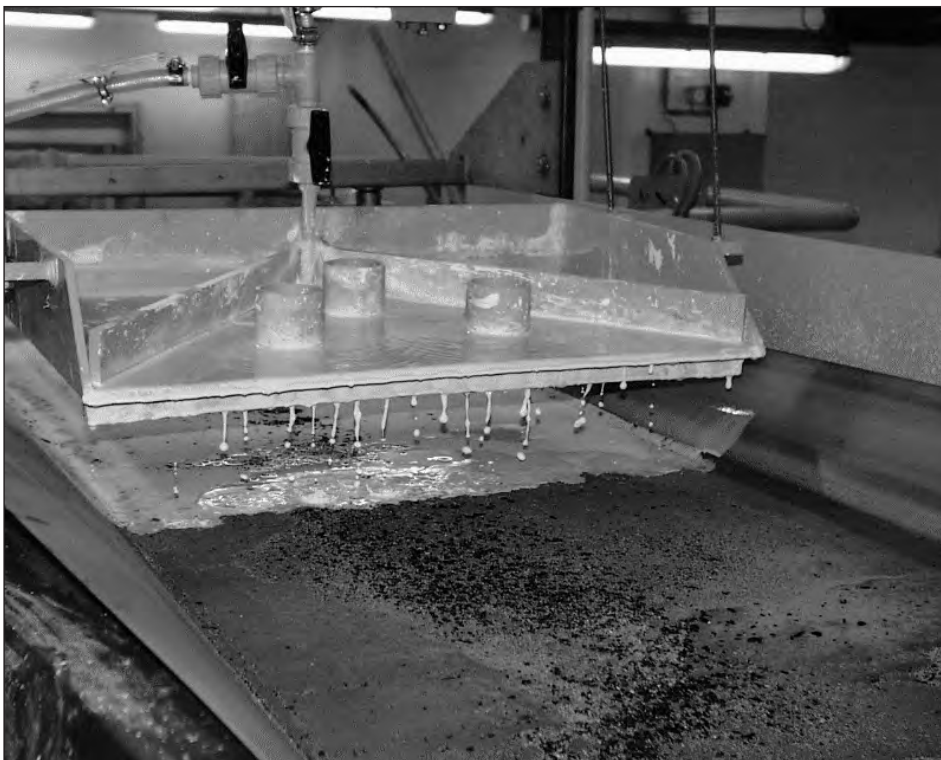


Bild 6: Fest-/Flüssigtrennung auf dem Vakuumbandfilter mit Nachwäsche und Zudosierung von Kalkmilch auf den gereinigten Filterkuchen

Schritt 4: Abwasserreinigung und Abtrennung des Hydroxidschlammes

Das schwermetallhaltige Abwasser wird durch eine Hydroxidfällung gereinigt. Letzte Spuren an Schwermetallen können durch nachgeschaltete Selektiv-Iontenaustauscher entfernt werden.

Der Hydroxidschlamm wird auf einem Vakuumbandfilter entwässert (Bild 7), nachgespült und thermisch nachgetrocknet. Alternativ kann der Schlamm auch mit einer Filterpresse entwässert werden.

Die Nachtrocknung ist wirtschaftlich interessant, um Transport- und Energiekosten – Transport und thermische Verwertung in einem Zinkrecycling-Prozess – zu sparen.



Bild 7: Zinkhydroxid-Schlamm mit über 25 % Zinkgehalt

Kap. 3.

Bilanzen der thermischen Abfallbehandlung mit integrierter Reststoffbehandlung

Im Folgenden werden Massen- und Stoffbilanzen vorgestellt, wobei die Daten der KVA Emmenspitz zugrunde gelegt werden.

Kap. 3.1.

Massenbilanz

Bild 8 zeigt die Massenbilanz der KVA Emmenspitz.

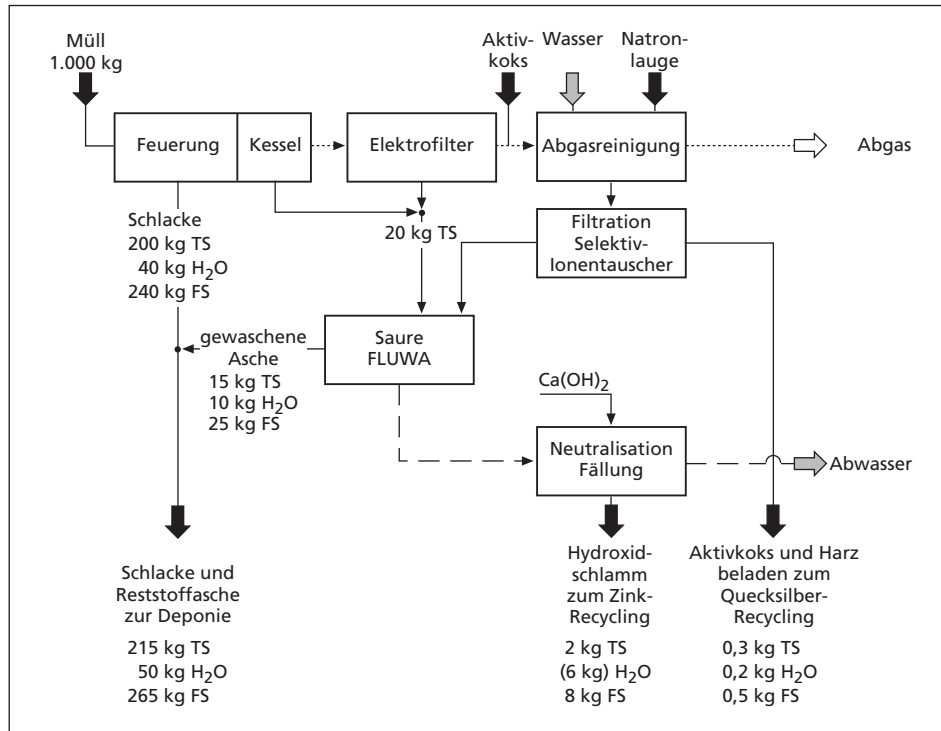


Bild 8: Massenbilanz der KVA Emmenspitz mit integrierter Reststoffbehandlung

Gewaschene Asche

Die Matrixelemente der Flugstäube (Oxide/Carbonate/Sulfate von Eisen, Aluminium, Silicium, Calcium usw.) werden mit der Schlacke deponiert. Durch die Abtrennung der wasserlöslichen Salze und der Schwermetalle wird die Menge (als Trockensubstanz) und das umweltgefährdende Potential reduziert.

Hydroxidschlamm

Da der Hydroxidschlamm zu über 25 % aus Zink besteht, ist die anfallende Menge – 2 kg TS pro Tonne Müll – vom Schwermetall- (Zink-) Gehalt der Flugstäube abhängig. Der angegebene Wassergehalt von 6 kg pro Tonne Müll bezieht sich auf den nicht getrockneten Schlamm.

Kohle/Ionentauscherharz

Die Menge ist abhängig von der Dosierung an Aktivkoks. In der Kohle wird ein Quecksilbergehalt von etwa 5 g/kg erreicht; der Selektiv-Ionentauscher kann bis etwa 150 g/kg beladen werden.

Abwasser

Mit dem gereinigten Abwasser werden sowohl die in der Asche enthaltenen Neutralsalze (überwiegend Kalium- und Natriumchloride) als auch das durch die Neutralisationsreaktion gebildete Calciumchlorid abgeführt. Pro 1.000 kg Müll gelangen so rund 5 kg Chloride in das Abwasser.

Kap. 3.2.

Stoffbilanz der Schwermetalle Quecksilber, Zink und Cadmium

Die Bilder 9 bis 11 basieren auf Datenmaterial aus den Jahren 1998 und 1999 der Anlage Emmenspitz mit rund 200.000 t Mülldurchsatz pro Jahr.

Lediglich rund 5 % des Quecksilbers gelangen durch den Kamin in die Umwelt; weitere rund 7 % gelangen auf die Deponie – 6 % mit der Schlacke und 1 % mit der gewaschenen Asche (Bild 9).

88 % des gesamten Input können der Wiederverwertung zugeführt werden.

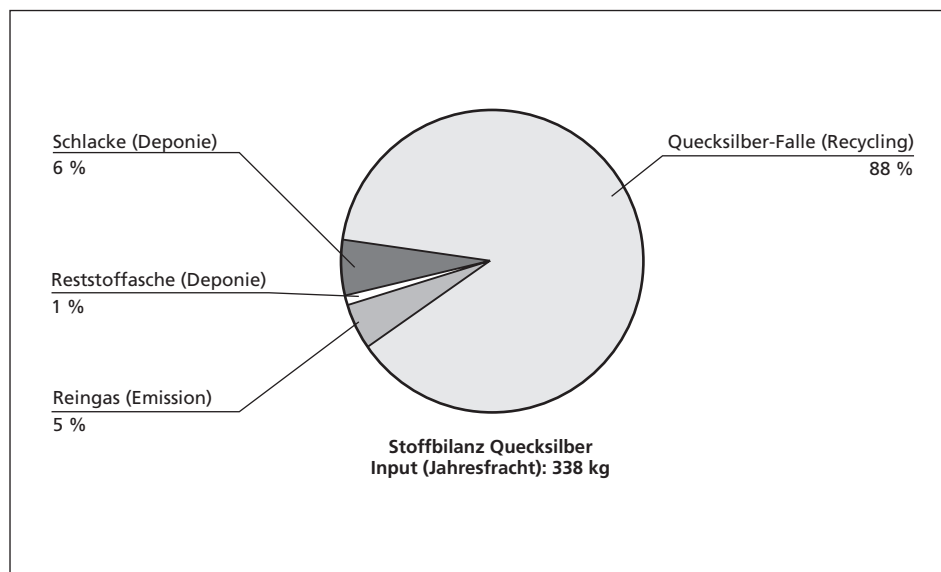


Bild 9: Verteilung des Schadstoff-Inputs (100 % = Input mit dem Müll) auf die Output-Stoffströme der KVA Emmenspitz für das Schwermetall Quecksilber

Die Emission von Zink in die Umwelt kann praktisch vernachlässigt werden; aus den Flugstäuben wird der überwiegende Teil extrahiert und der Wiederverwertung zugeführt. Der mengenmäßig größte Anteil verbleibt in der Schlacke (Bild 10).

Rückgewinnung von Schwermetallen aus Flugaschen der Müllverbrennung

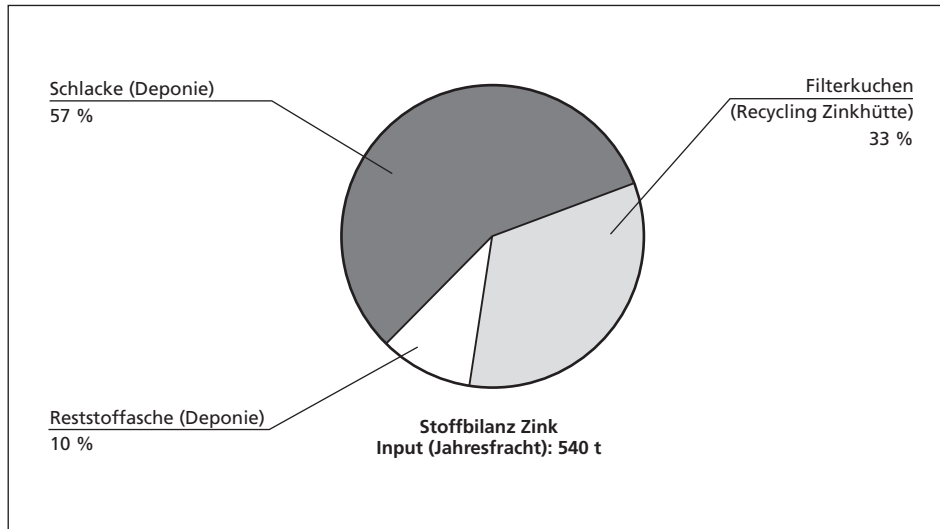


Bild 10: Verteilung des Schadstoff-Inputs (100 % = Input mit dem Müll) auf die Output-Stoffströme der KVA Emmenspitz für das Schwermetall Zink

Aufgrund der Flüchtigkeit sind rund drei Viertel des Cadmiums in den Flugaschen zu finden (Bild 11); davon kann der überwiegende Anteil zusammen mit dem Zink der Wiederverwertung zugeführt werden.

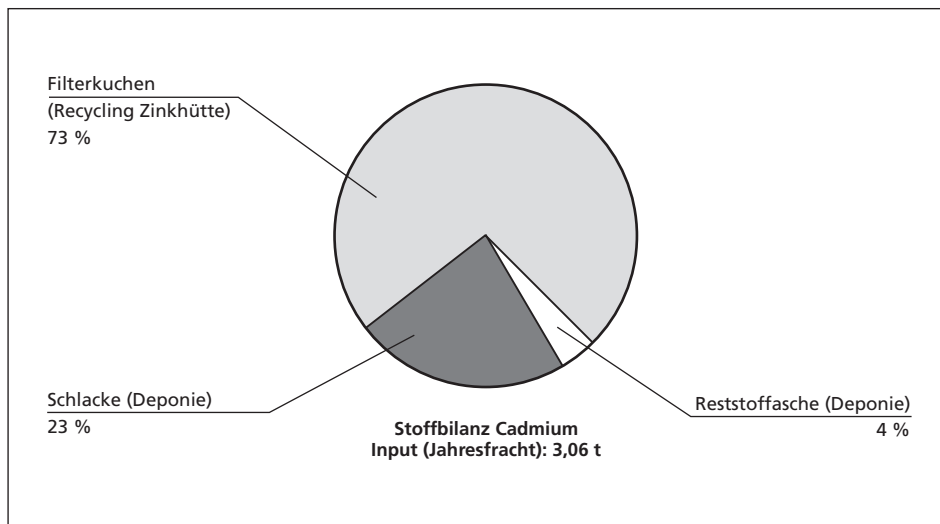


Bild 11: Verteilung des Schadstoff-Inputs (100 % = Input mit dem Müll) auf die Output-Stoffströme der KVA Emmenspitz für das Schwermetall Cadmium

Kap. 4.

Vergleich mit anderen Konzepten zur Reststoffbehandlung

Unzählige Untersuchungen und Studien sind schon veröffentlicht worden, um die Vor- und Nachteile der verschiedenen Verfahren zu bewerten, z.B. in den Umwelt-Materialien des Bundesamts für Umwelt, Wald und Landschaft [2]. Aus folgenden Gründen ist eine abschließende Bewertung jedoch schwierig:

- Verschiedene Eluatverfahren lassen sich schlecht vergleichen (länder-spezifische Normen, unterschiedliche Interpretationen).
- Das Langzeitverhalten (Zeithorizont der Betrachtung) wird unterschiedlich bewertet.
- Der Entwicklungsstand der Verfahren ist teilweise nicht vergleichbar (viele Angaben beruhen auf Angaben aus Labor- und Pilotversuchen).
- Die Methodik der Bewertung beeinflusst das Resultat (Bilanzgrenzen, Gewichtung des Energieeinsatzes usw.).

Wichtiger als detaillierte und quantifizierte Resultate sind hingegen die grundsätzlich unterschiedlichen Zielsetzungen der verschiedenen Verfahren. Berücksichtigt sind jedoch nur Verfahren zur Behandlung von Flugaschen, d.h. von Stäuben, die mit einem Elektro- oder Gewebefilter ohne Additivdosierung aus dem Abgasstrom entfernt wurden.

Saure Flugaschenwäsche

Mit dem Verfahren werden die drei Hauptkomponenten der Flugasche

- Schwermetalle (Ziel: → Recycling),
- Matrixelemente der entfrachteten, schlackeähnlichen Asche (→ Deponie),
- leicht wasserlösliche Salze (→ Emission in das Abwasser nach der Reinigung)

aufgetrennt (Bild 12).

Voraussetzung für die sinnvolle Integration in eine Gesamtanlage ist eine nasse Abgasbehandlung mit der Möglichkeit zur Abgabe von Abwasser.

Verglasung

Bei Temperaturen über rund 1.300 °C werden die Matrixelemente zu einer glasartigen Schmelze, deren Qualität nach der Abkühlung eigentlich zu gut für eine Deponie, jedoch zu schlecht für eine uneingeschränkte Verwendung ist.

Schwermetalle und Salze gelangen zusammen in den Staub der Abgasreinigung der Verglasung und müssen z.B. durch ein Waschverfahren getrennt werden (Bild 13).

Rückgewinnung von Schwermetallen aus Flugaschen der Müllverbrennung

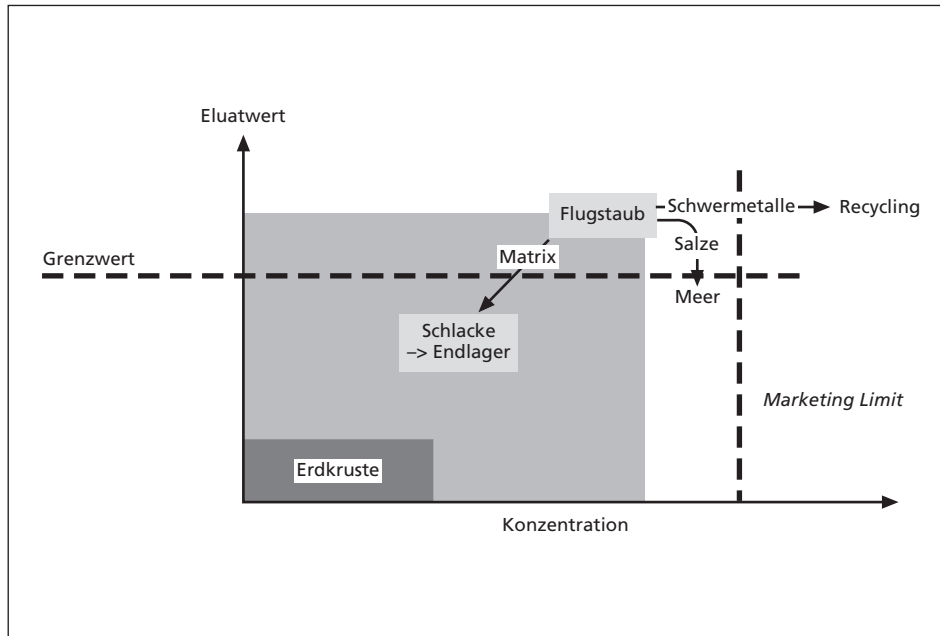


Bild 12: Schema der Stoff- und -abreicherung und des Eluatverhaltens bei der sauren Flugaschenwäsche

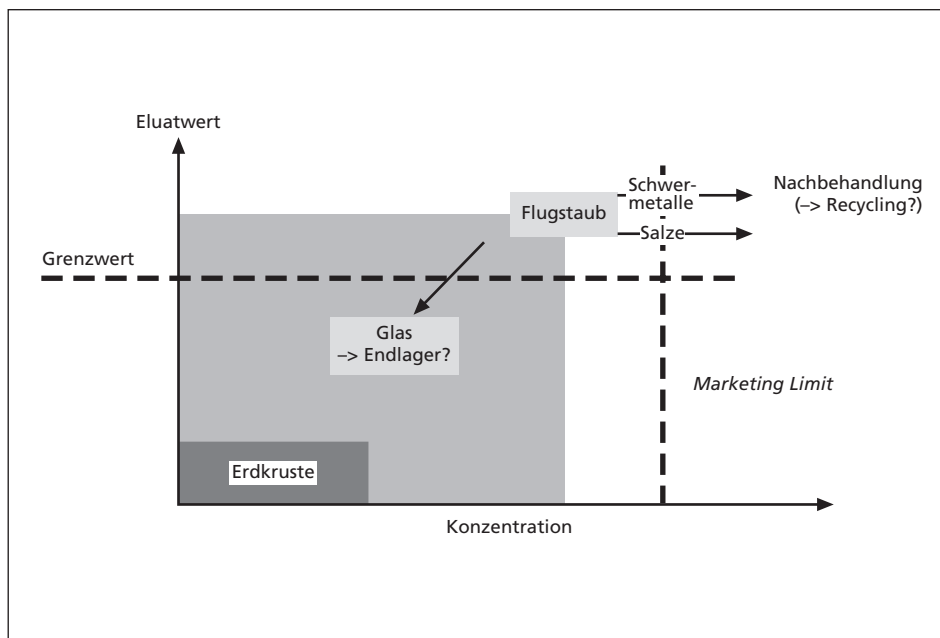


Bild 13: Schema der Stoff- und -abreicherung und des Eluatverhaltens bei der Verglasung von Flugstäuben

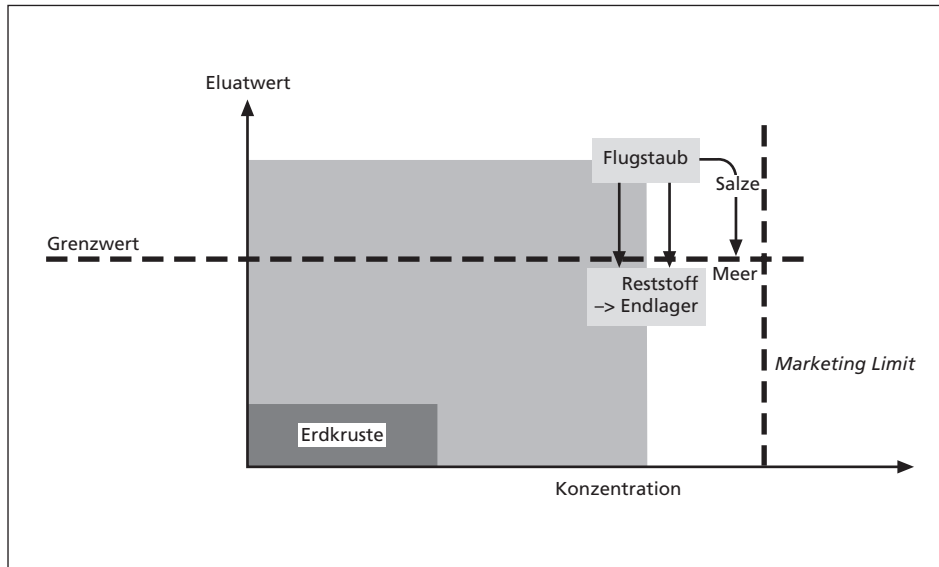


Bild 14: Schema der Stoff- und -abreicherung und des Eluatverhaltens bei der Stabilisierung von Flugstäuben

Stabilisierung

Bei der Stabilisierung – z.B. durch Zugabe von hydraulischen Bindemitteln – wird die Eluatbeständigkeit der Reststoffe soweit erhöht, dass die Anforderungen der Deponie erfüllt sind. Eine Stabilisierung kann auch ohne Abtrennung der Salze – durch Wäsche – erreicht werden; die Salze können jedoch nicht dauerhaft eingebunden werden (Bild 14).

Kap. 5.

Quellen

- [1] Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft: Umwelt-Materialien Nr. 100. Bern, www.buwal.ch
- [2] KEBAG Kehrlichbeseitigungs-AG: Homepage www.kebag.ch

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Optimierung der Abfallverbrennung 1

Karl J. Thomé-Kozmiensky.

– Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2004

ISBN 3-935317-16-6

ISBN 3-935317-16-6 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Copyright: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky

Alle Rechte vorbehalten

Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky • Neuruppin 2004

Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky und Dipl.-Ing. Stephanie Thiel

Erfassung und Layout: Petra Dittmann, Martina Ringgenberg und Cordula Müller

Druck: Mediengruppe Universal Grafische Betriebe Manz und Mühlthaler GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z. B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.