

Künstliche Alterung von Rostaschen aus der thermischen Abfallbehandlung - Ein Test im großtechnischen Maßstab zur Immobilisierung von Schwermetallen durch Behandlung mit Kohlendioxid

T. Marzi¹, S. Palitzsch¹, K. Keldenich¹, J. Pellens², P. Bleeker³

¹Fraunhofer Institut Umwelt-, Sicherheits-, Energietechnik UMSICHT, Oberhausen;

²Essent Milieu Bouwstoffen, Halen NL, ³Insulinde Recycling en Milieu, Amsterdam NL

Rapid Aging of Bottom Ashes from Municipal Solid Waste Incineration - a Large-Scale Test for the immobilisation of heavy metals caused by treatment with carbon dioxide

Abstract

Natural aging processes of MSWI bottom ashes are leading to a decrease of the leachable content of heavy metals. Two aging mechanisms were identified in different layers of an ash heap. The aging process at the surface layer is determined by the reaction of carbon dioxide with calcium hydroxide to calcium carbonate. In deeper layers the formation of ettringite causes a definite reduction of the leachable amounts of sulphate. Therefore, the carbonisation process may be accelerated by carbon dioxide. The paper describes a large-scale test for the treatment of bottom ashes with carbon dioxide. A compost tunnel was used as reaction chamber. The methods chosen for the leaching procedure were the NEN 7343 test and the German DEV S4 test. The results show that the large-scale carbonisation can be completed within one day by using carbon dioxide concentrations of 8% in the treatment gas mixture. The treatment results in a decrease of the leachable concentration of lead, molybdenum and copper compounds.

Abstract deutsch

Natürliche Alterungsprozesse in Verbrennungsrückständen führen zu einer Abnahme des löslichen Anteils an Schwermetallverbindungen. Dabei können zwei unterschiedliche Alterungsmechanismen in den verschiedenen Schichten einer Rostascheschüttung identifiziert werden. So wird der Alterungsprozess an der Oberfläche durch Reaktion von Kohlendioxid mit Calciumhydroxid zu Calciumcarbonat bestimmt. In tieferen Schichten setzt die Bildung von Ettringit die löslichen Sulfatanteile herab. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, die gesamte Aschefracht durch Einsatz eines kohlendioxidhaltigen Gases zu carbonatisieren. Der Beitrag beschreibt einen Großversuch, in dem Rostasche in einem Komposttunnel mit einem kohlendioxidhaltigen Gas behandelt wurde. Als Elutionstests wurden die niederländische Methode NEN 7343 und die deutsche DEV S4 Methode eingesetzt. Die Ergebnisse zeigen, dass die großtechnische Carbonatisierung innerhalb eines Tages abgeschlossen werden kann, wenn Kohlendioxidkonzentrationen von 8 Vol% als Reaktionsmedium eingesetzt werden. Die Behandlung führt zu einer Verminderung der löslichen Anteile von Blei-, Molybdän- und Kupferverbindungen.

Keywords

municipal waste incineration, bottom ash, aging, elution, heavy metals, large scale test, ettringite, carbon dioxide

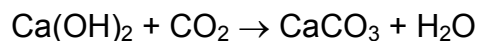
Müllverbrennung, Rostaschen, Alterung, Auslaugverhalten, Schwermetalle, Großversuch, Ettringit, Kohlendioxid

1 Hintergrund

1.1 Alterung von Rostaschen

Gängige Praxis bei der Verwertung von Rostaschen aus der thermischen Abfallbehandlung ist eine mechanische Aufarbeitung durch die Unverbranntes sowie Eisen- und Nichtmetalle abgetrennt werden und das Material in unterschiedliche Kornfraktionen separiert wird. Diese Aufbereitung wird in Deutschland mit einer mindestens dreimonatigen Alterung kombiniert, bei der die Aschen in hohen Halden aufgeschüttet werden. In den Niederlanden ist eine sechswöchige Alterung vorgeschrieben.

Grundlegende Untersuchungen zur Alterung von Rostaschen wurden u.a. Anfang der neunziger Jahre von Lahl [LAHL, 1992] durchgeführt. Bei Lagerung der Rostasche in einer dünnen Schicht wurde im Eluat innerhalb eines Zeitraumes von 7-8 Tagen eine deutliche Verringerung des pH-Wertes festgestellt. Diese Effekte sind im Wesentlichen auf die Reaktion des in den Aschen enthaltenen Calciumhydroxids mit dem Kohlendioxid der Luft zu Calciumcarbonat zurückzuführen.



Durch die Carbonatbildung liegt im wässrigen Milieu ein pH-Wert vor, bei dem amphotere Schwermetallverbindungen, wie die des Bleis und des Zinks ein Löslichkeitsminimum aufweisen, so dass die Löslichkeit dieser Komponenten herabgesetzt wird.

Ende der neunziger Jahre am Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik durchgeführte Arbeiten zeigten, dass bei natürlichen Alterungsprozessen, die in meterhohen Halden durchgeführt werden, zwei unterschiedliche Alterungsmechanismen relevant sind [MARZI ET AL., 1998; PALITZSCH; 2003]:

- An der Haldenoberfläche dominiert die bereits von Lahl beschriebene Carbonatbildung. Durch die Bildung des schwerlöslichen Calciumcarbonats nehmen der pH-Wert und der Calciumgehalt in Eluaten ab. Beobachtet wurde eine Verringerung der löslichen Zink-, Blei- und Kupferkonzentrationen.

- In tieferen Schichten ist die Carbonatbildung aufgrund des limitierten Transports von Kohlendioxid ohne Bedeutung. Stattdessen dominiert die Bildung schwerlöslicher Sulfatverbindungen, was zu einer deutlichen Abnahme der Sulfatkonzentration im Eluat nach DEV S4 führt. Bei den schwerlöslichen Sulfatverbindungen handelt es sich um Ettringit ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$), das auch beim Aushärten von Zement gebildet wird. Ettringit wurde von Gallenkämper [GALLENKÄMPER ET AL., 1993] und Damm [DAMM ET AL., 1999/1] durch mineralogische Untersuchungen in gealterten Rostaschen nachgewiesen. Khorasani und Konert [DAMM ET AL., 1999/2] führen die Abnahme des löslichen Sulfatanteils in tieferen Haldenschichten dagegen nicht auf die Bildung schwerlöslicher Sulfatverbindungen, sondern auf den Transport von Sulfat durch aufsteigendes Porenwasser an die Haldenoberfläche zurück. Die im vorliegenden Beitrag dargestellten Ergebnisse zeigen jedoch, dass die Bildung schwerlöslicher Sulfatphasen der maßgebliche Mechanismus in den tieferen Schichten einer Halde ist. Die Konzentration von Blei- und Zinkverbindungen im Eluat nimmt auch in tieferen Schichten ab, was vermutlich auf den Einbau von Metallionen in ettringitähnliche Strukturen zurückzuführen ist [KERSTEN, 1994].

2 Künstliche Alterung durch Behandlung mit Kohlendioxid

Bei der konventionellen Alterung von Aschen, bei der Diffusionsprozesse den Transport von Kohlendioxid in die Halde bestimmen, steht nur die Asche, die sich unmittelbar an der Haldenoberfläche befindet, für die Reaktion mit Kohlendioxid zur Verfügung. Somit werden nur in einem kleinen Teil der gesamten Rostaschefracht Schwermetallverbindungen durch die Carbonatbildung immobilisiert. Die in den tieferen Schichten einer Halde ablaufenden Reaktionen bewirken eine deutlich geringere Immobilisierung von Schwermetallen.

Damit die gesamte Aschefracht carbonatisiert wird, ist es sinnvoll, die Rostaschen künstlich durch Reaktion mit kohlendioxidhaltigen Gasen zu altern. Überlegungen hierzu wurden beispielsweise von Jaros und Huber [JAROS ET AL., 1997] durchgeführt. Hierbei wurde die Rostasche in geschlossenen Behältern gelagert und Kohlendioxid mittels perforierter Rohre eingeleitet. Fraunhofer UMSICHT führte 1998 Versuche zur Behandlung von Rostaschen mit Kohlendioxid im halbtechnischen Maßstab durch [PALITZSCH, 2003; PALITZSCH ET AL., 1999]. Ziel war es, eine Begasung der Rostaschen entweder prozessintegriert im Entascher, auf den Transportbändern einer Abfallverbrennungsanlage sowie im Aschebunker oder nachgeschaltet in einem separaten Reaktor durchzuführen.

In den Niederlanden wurden ebenfalls Versuche zur Behandlung von Rostaschen mit Kohlendioxid durchgeführt [COMANS ET AL. 1993]. Untersucht wurde u.a. der Einfluss

des pH-Wertes auf die Löslichkeit unterschiedlicher Schwermetallverbindungen. Es wurden thermodynamische Berechnungen und experimentelle Untersuchungen durchgeführt.

Die Kosten für die künstliche Alterung werden maßgeblich durch die Kosten, die für das Reaktionsmittel Kohlendioxid aufzubringen sind, bestimmt. Da Rauchgase, u.a. auch aus logistischen und genehmigungstechnischen Gründen nur sehr schwer einsetzbar sind, bietet es sich an, Gase einzusetzen, die kostenlos zur Verfügung stehen und die einen höheren Kohlendioxidgehalt als Luft haben. Dies können beispielsweise Deponie- und Biogase oder die Prozessluft aus Kompostierungsprozessen sein.

Im Folgenden wird die großtechnische Umsetzung einer Behandlung mit einem kohlendioxidhaltigen Gas beschrieben.

3 Großversuch im Komposttunnel

Ein Komposttunnel eignet sich besonders für die Durchführung der Reaktion, da er bereits über ein integriertes System für die Kreislaufführung des Gases verfügt. Das Gas kann dabei über das Lochsystem des Bodens in eine Rostascheschüttung eingebracht werden. Abbildung 1 zeigt den schematischen Versuchsaufbau. Insgesamt wurden 167 t Rostasche auf einer Fläche von 150 m² zu einer Höhe von etwa 1 m aufgeschüttet. Das aus der Schüttung austretende Gas wurde durch ein Ventilationssystem in den Kreislauf zurückgeführt und verbrauchtes Kohlendioxid aus einem Gastank ersetzt. Die Regelung der Zudosierung erfolgte über die Messung der Kohlendioxidkonzentration in der Gaszuführung des Tunnels. Die eingestellte Soll-Konzentration im Reaktionsgas betrug 8 Vol% Kohlendioxid.

Der Versuch wurde in Anpassung an niederländische Vorgaben mit aufbereiteter Rostasche durchgeführt. Das Alter der Rostaschen betrug etwa vier Monate. Die Aufbereitung bestand in einer Siebung auf Korngrößen ≤ 4 cm und einer Metallabscheidung. Die Kohlendioxidbehandlung erfolgte über einen Zeitraum von zwei Wochen.

Zu Beginn des Versuches wurden an drei unterschiedlichen Stellen der Rostascheschüttung jeweils eine Probemenge von etwa 20 kg entnommen, die zu einer „Mischprobe“ von 10 kg vereinigt wurden. Zu Versuchsbeginn wurden auf diese Weise drei und zu Versuchsende wurde eine Mischprobe hergestellt.

Für die Beprobung während des Versuchs wurde der Komposttunnel belüftet. Da Informationen zum Fortgang der Reaktion in unterschiedlichen Schichttiefen von Interesse waren, wurden Proben von der Oberfläche (0-10 cm), einer mittleren Tiefe (25-40 cm) und aus der Bodenschicht (80-100 cm) entnommen. Die Beprobung wurde an drei

unterschiedlichen Stellen durchgeführt und die einzelnen Proben zu einer Probe für jede Schichttiefe vereinigt.

Mit den Kornfraktionen $\leq 1\text{cm}$ Proben wurden der niederländische Elutionstest NEN 7343 [NEDERLANDSE NORMALLISATIE INSTITUUT, 1995] und der deutsche Elutionstest DEV S4 [DEV S4 1984] durchgeführt.

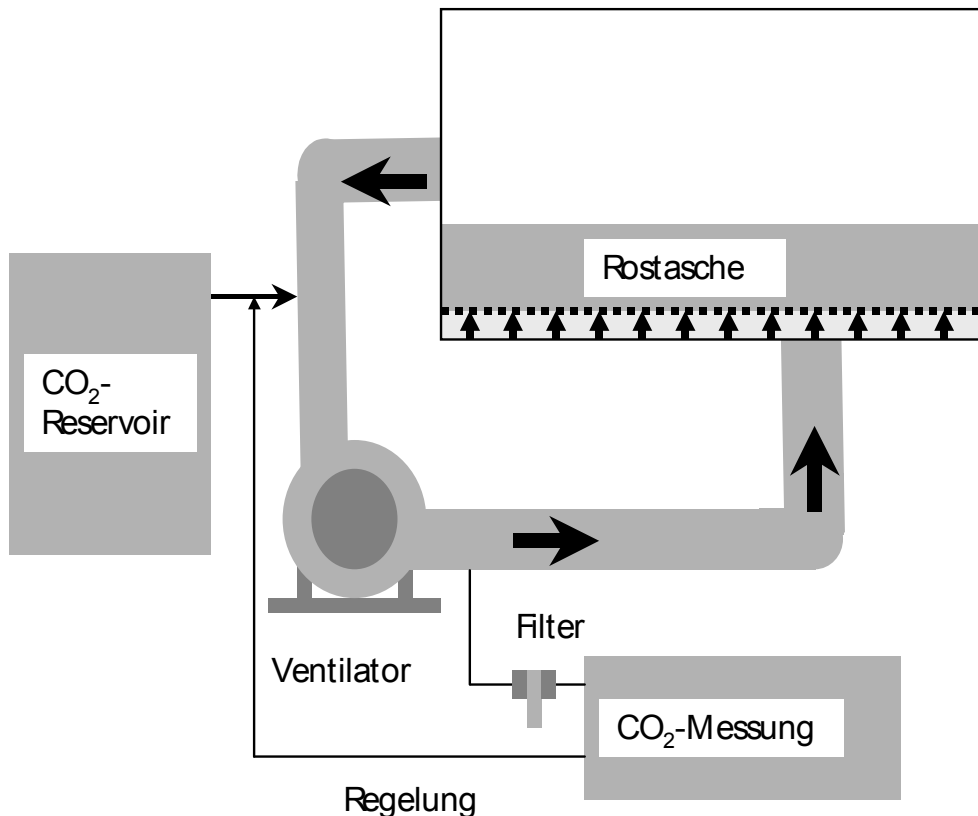


Abbildung 1 Behandlung mit Kohlendioxid im Komposttunnel

4 Ergebnisse

4.1 Alterungsmechanismen

In Abbildung 2 ist die gemessene Konzentration von Kohlendioxid im Reaktionsgas für die ersten beiden Versuchstage dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der Zeitpunkt, an dem für die Probenahme die Kohlendioxidversorgung unterbrochen und der Tunnel mit Luft gespült wurde. Es wird deutlich, dass die Kohlendioxidkonzentration nur sehr langsam steigt und erst nach 17 Stunden den eingestellten Sollwert von 8 Vol% erreicht. Dieser Wert bleibt danach, bis auf die Beprobungsphasen, konstant. Der Verlauf der Kohlendioxidkonzentration deutet darauf hin, dass das zudosierte Kohlendioxid sofort mit den Aschen reagiert. Nach etwa 17 Stunden war die Hauptreaktion von Kohlendioxid mit Calciumhydroxid abgeschlossen.

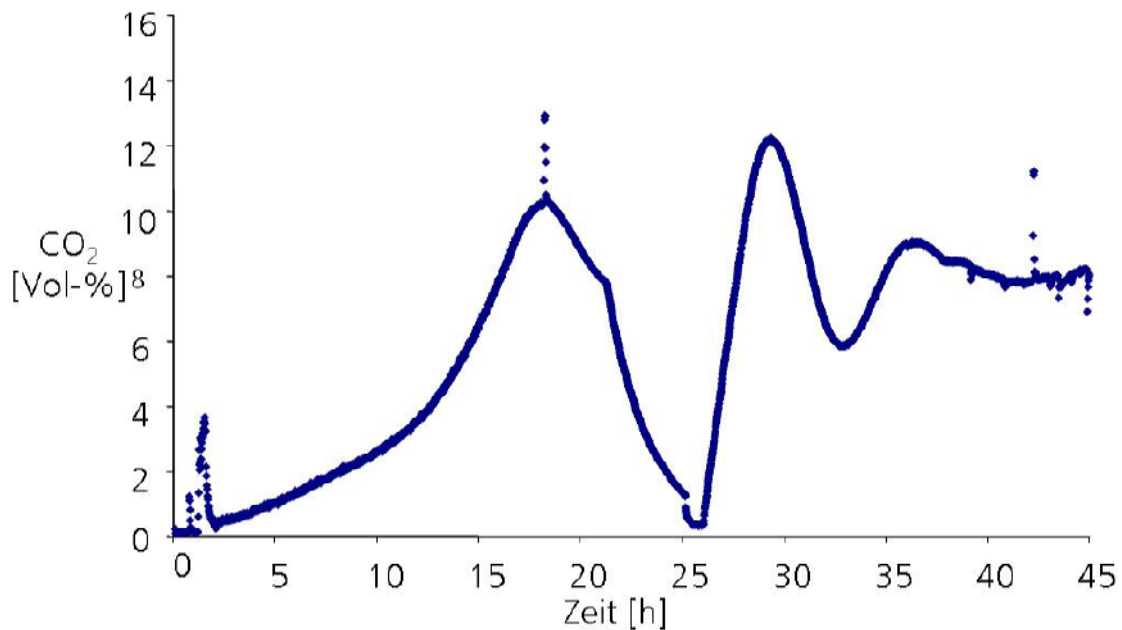


Abbildung 2 Kohlendioxidkonzentration an den ersten Versuchstagen

In Abbildung 3 ist der pH-Wert der Rostaschen im Elutionsversuch nach DEV S4 dargestellt. Zu Beginn des Versuchs hatten die Aschen bereits einen relativ niedrigen pH-Wert von 11,5. Nach der Behandlung mit Kohlendioxid lag der pH-Wert bei Werten von 8 bis 9. Dieser Wert wurde bereits nach einem Versuchstag erreicht, was zeigt, dass die Carbonatisierung des Calciumhydroxids bereits nach einem Tag abgeschlossen war.

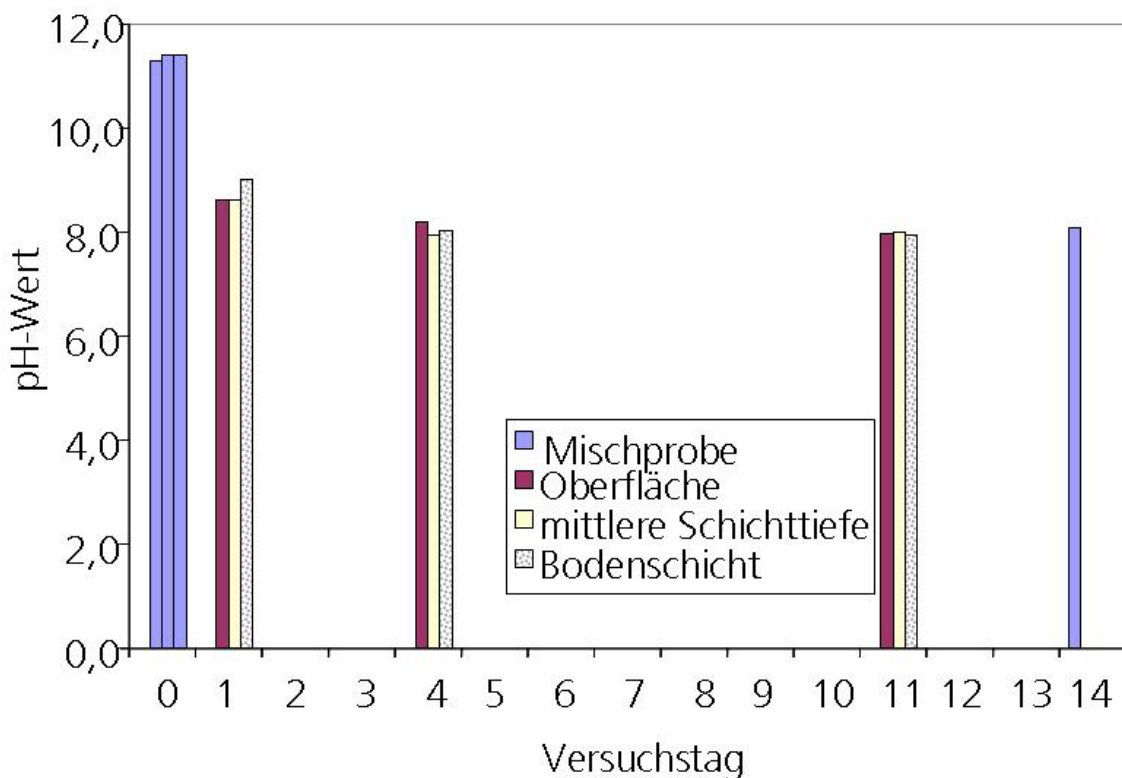


Abbildung 3 pH-Werte der Rostaschen im Elutionsversuch nach DEV S4

Abbildung 4 zeigt die Sulfat- und Calciumionenkonzentrationen im Eluat nach DEV S4. Vor der Behandlung liegen mit Werten <100 mg/l nur geringe Sulfationenkonzentrationen vor. Diese geringen Werte sind typisch für Aschen, die unter Luftabschluss gealtert wurden. Bei der Alterung unter Luftabschluss in den tieferen Schichten einer Rostascheschüttung werden schwerlösliche Sulfatphasen gebildet, wodurch der Gehalt löslicher Sulfate im Eluat sinkt.

Der Calciumanteil im Eluat wird in diesem Fall zu Beginn nahezu ausschließlich durch gelöstes Calciumhydroxid hervorgerufen. Nach der Behandlung mit Kohlendioxid steigt der Anteil löslicher Sulfatverbindungen wieder auf Werte an, die den Sulfatkonzentrationen in Eluaten frischer Rostaschen entsprechen. Dies zeigt, dass schwerlösliche Sulfatphasen durch die Behandlung mit Kohlendioxid und die damit verbundene pH-Wert-Änderung zersetzt werden. Die Annahme von Khorasani und Konert [DAMM ET AL. 1999/2], die die Abnahme des löslichen Sulfatanteils in tieferen Haldenschichten auf den Transport von Sulfat durch aufsteigendes Porenwasser an die Haldenoberfläche zurückführten, trifft damit nicht zu.

Nach der Behandlung mit Kohlendioxid wird der im Eluat enthaltene Calciumanteil im Wesentlichen durch gelöste Calciumsulfate bestimmt, da das ursprünglich vorhandene Calciumhydroxid zu Calciumcarbonat reagiert hat.

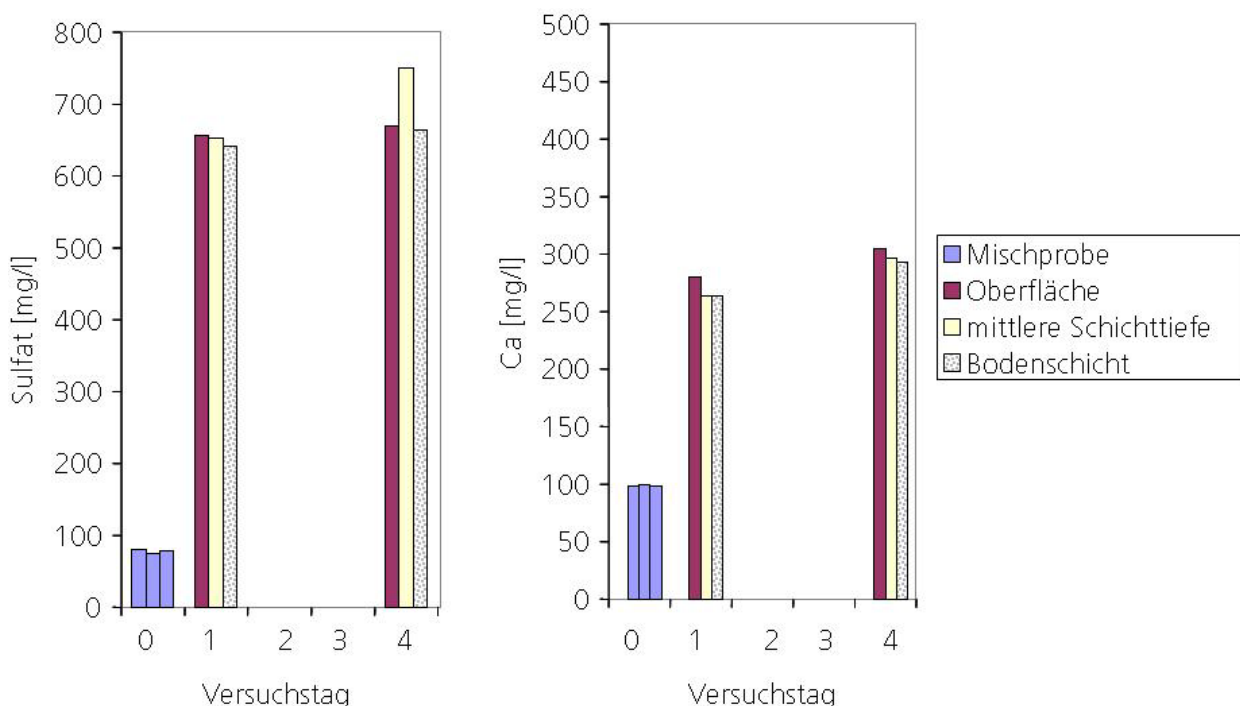


Abbildung 4 Sulfat- und Calciumkonzentrationen im Elutionsversuch nach DEV S4

4.2 Schwermetalle

4.2.1 Bleiverbindungen

Vor Beginn der Behandlung mit Kohlendioxid betrug der arithmetische Mittelwert für Bleiverbindungen $60\mu\text{g/l}$ im Eluat nach DEV S4 und lag damit etwas über dem Zuordnungswert der LAGA [LAGA 1996] und des NRW-Erlasses [NRW 2001] von $50\mu\text{g/l}$. Nach dem Begasungsversuch waren noch Konzentrationen von $35\mu\text{g/l}$ Blei im Eluat festzustellen, so dass die Zuordnungswerte von LAGA und NRW-Erlass unterschritten werden.

Bei konventionell gealterten Rostaschen können jedoch auch höhere Bleikonzentrationen im Eluat nach DEV S4 gemessen werden, als zu Beginn des Versuchs vorlagen [MARZI ET AL., 1998]. Maßgebliche Einflussgröße hierbei ist der pH-Wert des Eluates. Die Abhängigkeit der Konzentration an Bleiverbindungen im Eluat nach DEV S4 vom pH-Wert ist in Abbildung 5 dargestellt.

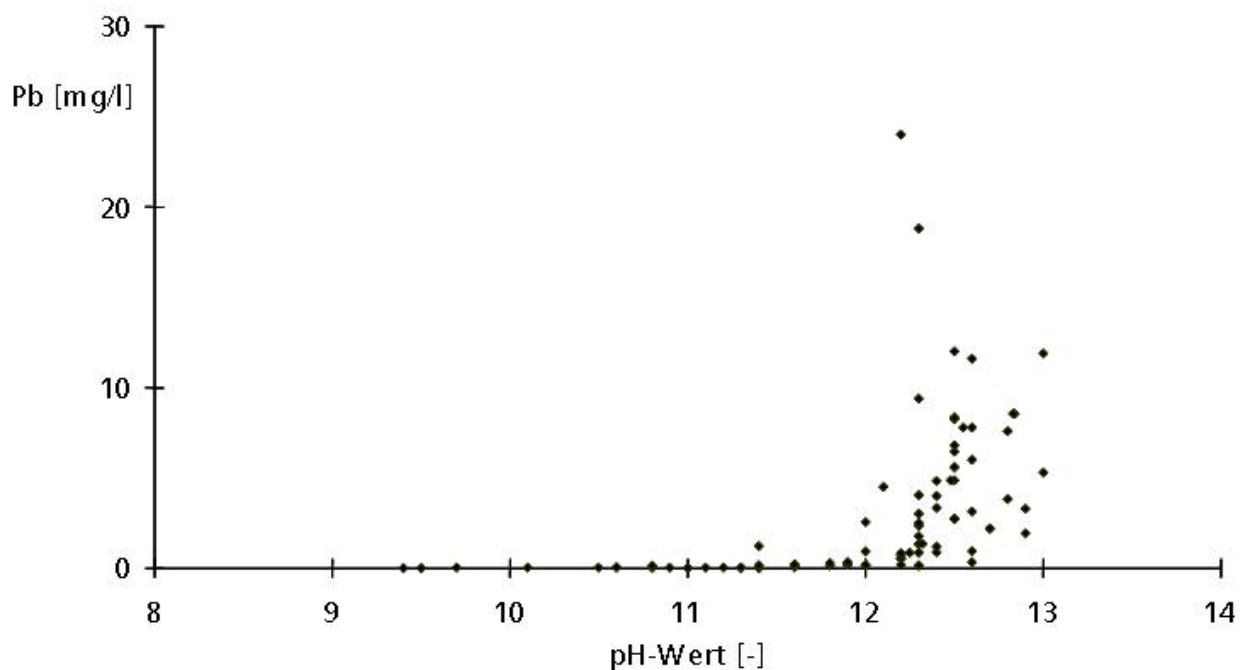


Abbildung 5 Abhängigkeit der Bleikonzentration im Eluat nach DEV S4 vom pH-Wert [PALITZSCH, 2003]

4.2.2 Molybdänverbindungen

In Abbildung 6 ist die Konzentration löslicher Molybdänverbindungen im Elutionsversuch NEN 7343 und DEV S4 dargestellt. Bereits nach einem Tag war die Konzentration löslicher Molybdänverbindungen in allen Schichttiefen geringer als vor der Behandlung mit Kohlendioxid. Im weiteren Versuchsverlauf nahm sie weiter ab. Nach Beendigung des Versuchs (14 Tage) betrug die Konzentration etwa 25% des Ausgangswertes. Dies lässt sich qualitativ mit Arbeiten von Comans et al. [COMAND ET AL., 1993] in Übereinstimmung bringen. Bei diesen Arbeiten wurde ein Gleichgewicht zwischen MoO_4^{2-} -Ionen und einer festen CaMoO_4 -Phase angenommen.

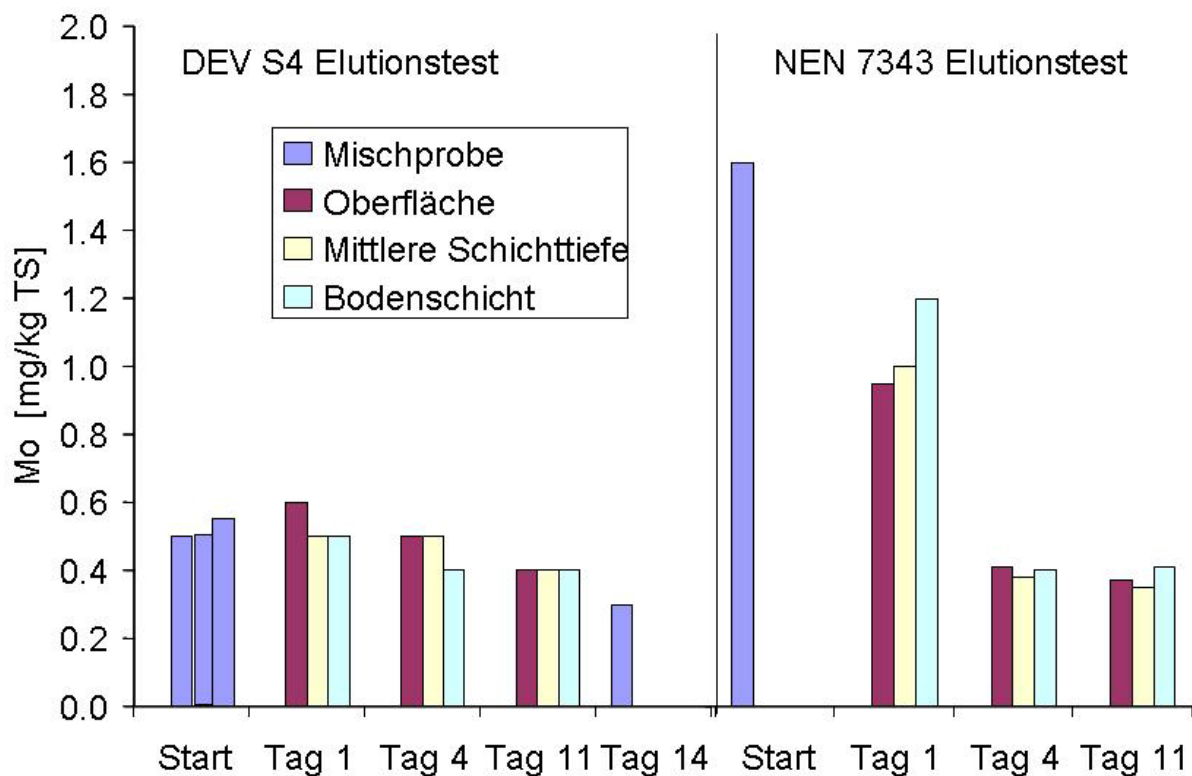


Abbildung 6 Eluierbare Molybdänkonzentrationen

4.2.3 Kupferverbindungen

Abbildung 7 zeigt die Konzentration löslicher Kupferverbindungen im Elutionsversuch NEN 7343 und DEV S4. Die vergleichsweise hohen Kupferkonzentrationen lassen auf erhebliche Anteile komplexierten Kupfers schließen. Zu Beginn des Versuchs liegen die Messwerte deutlich über den Grenzwerten. Die lösliche Kupferkonzentration nimmt in beiden Fällen mit zunehmender Versuchszeit ab und liegt am Ende des Versuchs unterhalb der Grenzwerte. Wie auch bei Molybdän zeigen die Ergebnisse, dass nach vollständiger Reaktion des in der Asche enthaltenen Calciumhydroxids noch weitere Prozesse ablaufen, die zur Immobilisierung von Kupfer beitragen können.

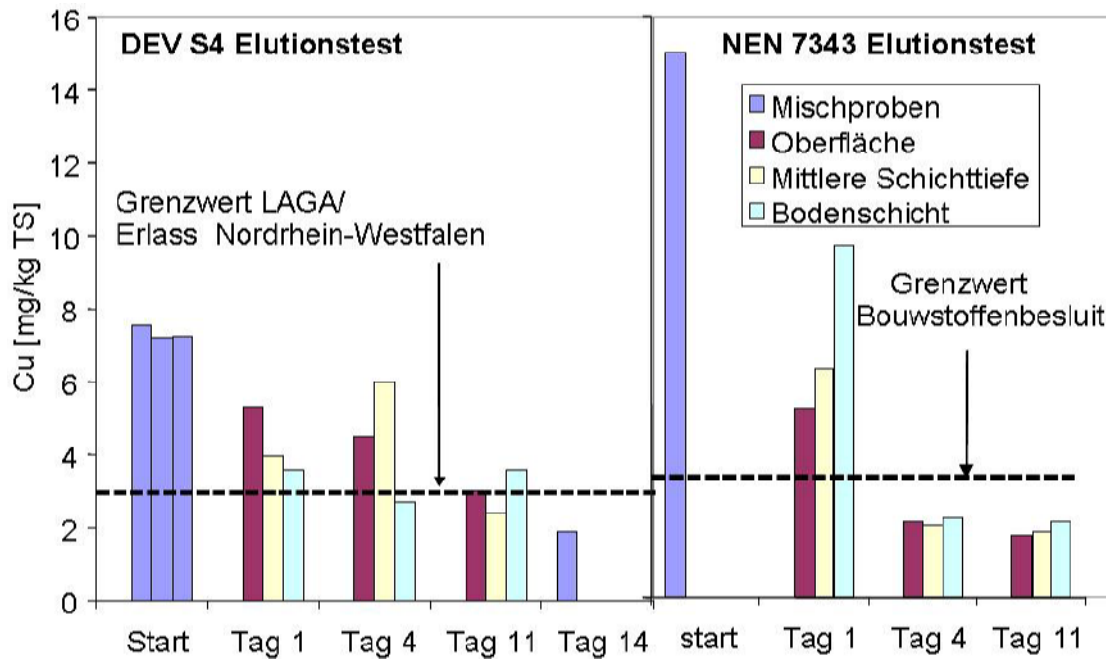


Abbildung 7 Eluierbare Kupferkonzentrationen

4.2.4 Antimonverbindungen

Nach der Behandlung mit Kohlendioxid ist der lösliche Anteil Antimonverbindungen um den Faktor 3 höher als zu Beginn des Versuchs. Die Werte liegen jedoch immer noch unterhalb des Grenzwertes aus dem niederländischen Baustofferrlass [BOUWSTOFFENBESLUIT 2005]. In Deutschland wird der Anteil löslicher Antimonverbindungen in Rostaschen normalerweise nicht reguliert.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die künstliche Alterung von Rostaschen mit Kohlendioxid ist eine sinnvoll einsetzbare Technik zur Qualitätsverbesserung von Rostaschen. Der vorgestellte Großversuch hat gezeigt, dass bereits bei relativ geringen Kohlendioxidkonzentrationen die Behandlung in wenigen Tagen technisch durchgeführt werden kann. Die Technik lässt sich sowohl für den niederländischen als auch für den deutschen Rostaschemarkt einsetzen.

Der nächste Schritt muss nun in einer ökonomischen Optimierung der Begasungstechnik bestehen. Da die Wirtschaftlichkeit des gesamten Verfahrens hauptsächlich durch die Kosten bestimmt wird, die für das Kohlendioxid aufzubringen sind, sollen Versuche mit kostenlos zur Verfügung stehenden kohlendioxidhaltigen Medien durchgeführt werden. Dabei kann es sich z.B. um Deponie- und Biogase sowie Prozessluft aus Kompostierungsprozessen oder Verbrennungsgase handeln. Durch die geschickte Kombination unterschiedlicher abfallwirtschaftlicher Elemente wie z.B. Abfallverbrennung und Kompostierung lässt sich so ein sinnvolles Konzept zur kostengünstigen Qualitätsverbesserung von Rostaschen aufbauen.

- 1994Mitteilung 19
- Lahl, U. 1992 Verwertung von MVA-Schlacken nach konventioneller Aufarbeitung (I), Müll und Abfall, 9/92, s. 619 ff
- Marzi, T.; Palitzsch, S.; Beckmann, R.; Kümmel, R.; Keldenich, K. 1998 Wirkungsmechanismen bei der Alterung von Müllverbrennungsrückständen, Müll und Abfall, 5/98, S.316 ff
- Nederlands Normalisatie-instituut Nederlandse norm NEN 7343 , Leaching characteristics of solid earthy and stony buildings and waste materials. Leaching tests: Determination of the leaching of inorganic components from granular materials with the column test. 1st edition, February 1995
- NRW 2001 Anforderungen an die Güteüberwachung und den Einsatz von Hausmüllverbrennungsrückständen im Straßen- und Erdbau, Gem. RdErl. d. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, IV - 3 - 953-26308 - IV - 8 - 1573-30052 - und des Ministeriums für Wirtschaft und Mittelstand, Energie und Verkehr - VI A 3 - 32-40/45 -v. 9.10.2001
- Palitzsch, S.; Marzi, T.; Beckmann, R.; Kümmel, R.; Dohmann, J. 1999 Künstliche Alterung- ein wirtschaftlicher Weg zur Verringerung der Schwermetallfreisetzung aus Müllverbrennungsrückständen, Müll und Abfall, 3/99, S.129 ff
- Palitzsch, S. 2003 Einfluss der Alterung auf die wasserwirtschaftliche Qualität von Rostaschen der thermischen Abfallbehandlung, Dissertation Universität Mainz 2002, erschienen in „UMSICHT Schriftenreihe“, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart 2003 ISBN 3-8167-6292-1

Anschrift der Verfasser

Dr. Thomas Marzi; Dr. Sylke Palitzsch, Dr. Kai Keldenich
 Fraunhofer Institut Umwelt-, Sicherheits-, Energietechnik UMSICHT
 Osterfelderstraße 3
 46047 Oberhausen
 Tel.: +49 (0)208/8598-1230 Fax: +49 (0)208/8598-1424
 www.umsicht.fraunhofer.de

Joost Pellens
 Milieu Bouwstoffen
 Roermondseweg 53,
 NI-6080 NT Halen
 Tel.: ++31-43/8551119,
 E-mail: joost.pellens@essent.nl

Peter Bleeker
 Insulinde Recycling en Milieu
 Deccaweg 38
 NI-1042 At Amsterdam
 Tel.: ++31-20/6149007,
 E-mail: bleeker@insulinde.nl
 Abfallforschungstage 2006 www.wasteconsult.de