

Schwermetalle aus der Flugasche zurückgewinnen «Saure Flugaschewäsche – FLUWA-Verfahren» ein zukunftsweisendes Verfahren in der Abfallverbrennung

Anton Bühler, Dr. Stefan Schlumberger^{*}

BSH Umweltservice AG, Allmendstrasse 6, 6210 Sursee, Schweiz

Zusammenfassung

Flugaschen aus der thermischen Abfallbehandlung können durch eine saure Flugaschewäsche (FLUWA) von Schwermetallen entfrachtet und anschliessend einer gemeinsamen Verwertung mit der Rostschlacke zugeführt werden. Enthaltene Wertstoffe können auf diese Weise durch eine gezielte Aufbereitung des resultierenden schwermetallhaltigen Filtrates dem Stoffkreislauf wieder zugeführt werden.

Das FLUWA-Verfahren wird derzeit vor allem in der Schweiz angewendet. Bereits ein Drittel der Schweizer Kehrichtverbrennungsanlagen sind damit ausgerüstet. Auch im europäischen Raum konnte das Verfahren etabliert werden. Es wurden bereits Anlagen in Liberec (CZ) und Ingolstadt (D) realisiert. Die FLUWA-Technologie hat sich an diesen unterschiedlichen Standorten seit vielen Betriebsjahren bewährt und stellt in der Schweiz den gegenwärtigen Stand der Technik zur Reststoffaufbereitung an Kehrichtverbrennungsanlagen dar.

Der FLUWA-Prozess nutzt die Synergien der Rückstände, die bei einer nassen Rauchgasreinigung anfallen. Bei der sauren Flugascheextraktion werden Schwermetalle, die in der Flugasche enthalten sind, durch die Säure des Quenchwassers extrahiert. Gleichzeitig wird der überschüssige Säuregehalt des Quenchwassers mit der Alkalinität der Flugasche neutralisiert. Das toxische Quecksilber des sauren Wäscherabstosses wird in einer vorgeschalteten Stufe sehr effizient durch selektive Ionenaustauscher abgetrennt und anschliessend einer nachhaltigen Verwertung bzw. Entsorgung zugeführt. Nach der Flugascheextraktion wird der schwermetallarme Filteraschekuchen von der schwermetallhaltigen Filtratphase in einer Filtrationsstufe abgetrennt. Der sauer extrahierte Filteraschekuchen weist Reststoffqualität gemäss Schweizerischer Verordnung für Abfälle (TVA) auf und kann in der Schweiz gemeinsam mit der Rostschlacke auf Reststoffdeponien abgelagert werden. Das schwermetallhaltige Filtrat wird in einer Abwasserbehandlungsanlage (ABA) mit Kalkmilch neutralisiert, filtriert und über selektive Schwermetall-Ionenaustauscher von verbliebenen Schwermetallspuren befreit. Das so gereinigte, saubere Abwasser entspricht der Schweizerischen Gewässerschutzverordnung (GSchV 98) und kann anschliessend direkt in den Vorfluter eingeleitet werden. Der filtrierte und entwässerte schwermetallhaltige Hydroxidschlamm kann als Zwischenprodukt der Zinkverhüttung im Ausland zugeführt werden. Die Reststoffe des FLUWA-Verfahrens können zu deutlich günstigeren Konditionen als die unbehandelten Reststoffe abgegeben werden. Somit ermöglicht dieses Verfahren neben den ökologischen Vorteilen auch Betriebsmittel- und Deponiekosteneinsparungen.

Verfahrensoptimierungen und Weiterentwicklungen zur nachhaltigen Wertstoffnutzung zeigen vielversprechende Möglichkeiten, basierend auf dem FLUWA-Verfahren weitere Stoffkreisläufe schliessen zu können und somit ökologisch wie auch ökonomisch neue Perspektiven zu ermöglichen. Durch diese Verfahrensschritte können die wesentlichen Ziele Nachhaltigkeit und Entsorgungsautonomie der Schweizer Abfallpolitik erreicht werden. Der Grundsatz – Verwertung vor Deponierung – wird bereits durch das FLUWA-Verfahren erfolgreich umgesetzt.

Keywords: Saure Flugaschewäsche, FLUWA-Verfahren, Ascheextraktion, Quecksilberabscheidung

^{*} Kontakt: Tel +41 41 925 70 25
E-mail: bsh@bsh.ch

Dabei wird die Flugasche mit saurem und basischem Wäscherabstoss der nassen Abgaswäsche in einem mehrstufigen Prozess extrahiert. Quecksilber, das im sauren Wäscherabstoss gelöst ist, wird vor der Flugascheextraktion mit einem selektiven Ionenaustauscher abgetrennt und separat verwertet bzw. entsorgt. In der Extraktionsstufe wird unter oxidativen Bedingungen einerseits zweiwertiges Eisen in die dreiwertige Form überführt und ausgefällt und andererseits werden höhere Kupfer- und Bleifrachten extrahiert. Nach ausreichender Verweilzeit in der Extraktionskaskade wird die Flugaschesuspension in flüssige und feste Teile getrennt. Dies geschieht mittels Filtration auf einem Vakuumbandfilter. Es entstehen ein stichfester, metallarmer Filteraschekuchen und ein schwermetallhaltiges Filtrat.

Tabelle 1
Typische chemische Zusammensetzung des Wäscherabstosses bei gemeinsamer Abschlammung.

Element	Einheit	Konzentration
Chlorid	g/L	30 – 70
Fluorid	mg/L	0.1 - 2
Sulfat	g/L	1 – 15
Kupfer	mg/L	2 – 9
Blei	mg/L	10 – 100
Cadmium	mg/L	0.5 – 4
Chrom	mg/L	0.1 – 2
Nickel	mg/L	0.5 – 10
Quecksilber	mg/L	2 – 10
Zink	mg/L	50 – 400

Die gelösten Schwermetalle werden in der nachfolgenden Abwasserbehandlung unter Zugabe von Kalkmilch oder Natronlauge neutralisiert und ausgefällt. Die dafür benötigte Menge Neutralisationsmittel ist trotz der in den Flugaschen enthaltenen Alkalinität erheblich. So werden beispielsweise pro Tonne Abfall ca. 4 kg Kalk benötigt. Dies stellt in der thermischen Abfallverwertung eine zusätzliche ökologische und ökonomische Belastung dar (Transporte, CO₂-Emissionen, Chemikalienverbrauch etc.). Eine Reduktion der Neutralisationschemikalien kann durch die Integration weitergreifender Verfahrensstufen ermöglicht werden. Details dazu sind dem Artikel „Neue Technologien und Möglichkeiten der Behandlung von Rauchgasreinigungsrückständen im Sinne eines nachhaltigen Ressourcenmanagements“ dieses Tagungsbandes zu entnehmen.

Tabelle 2
Typische chemische Zusammensetzung der Flugasche (Mittelwerte der Anlagen KVA Trimmis und TRIDEL Lausanne)

Element	Einheit	Konzentration
Wasserlöslicher Anteil	g/kg	260 – 300
Blei	mg/kgTS	15'000 – 18'000
Cadmium	mg/kgTS	550 – 650
Chrom	mg/kgTS	270 – 300
Kupfer	mg/kgTS	1'200 – 1'350
Nickel	mg/kgTS	80 – 90
Quecksilber	mg/kgTS	0.5 – 0.9
Zink	mg/kgTS	40'000 – 44'000

3. Die einzelnen Verfahrensschritte im Detail

3.1. Quecksilberabtrennung aus dem Wäscherabstoss

Mit dem BSH-Mercury-Ion-Verfahren kann das in ionischer Form vorliegende Quecksilber (Hg) sehr effizient aus dem Wäscherabstoss ausgeschieden und einem Recycling zugeführt bzw. dem Stoffkreislauf irreversibel entzogen werden. Etwa 90 Gew.-% des in die Kehrlichtverbrennung eingetragenen Quecksilbers können auf diese Weise entfernt werden. Ansonsten würde es über die Rauchgasreinigungsrückstände auf Deponien gelangen und dort zu ökologischen Risiken führen. Die verbleibenden 10 Gew.-% des eingetragenen Quecksilberinputs teilen sich auf die übrigen Reststoffströme Rostschlacke, Flugasche und Abluft auf.

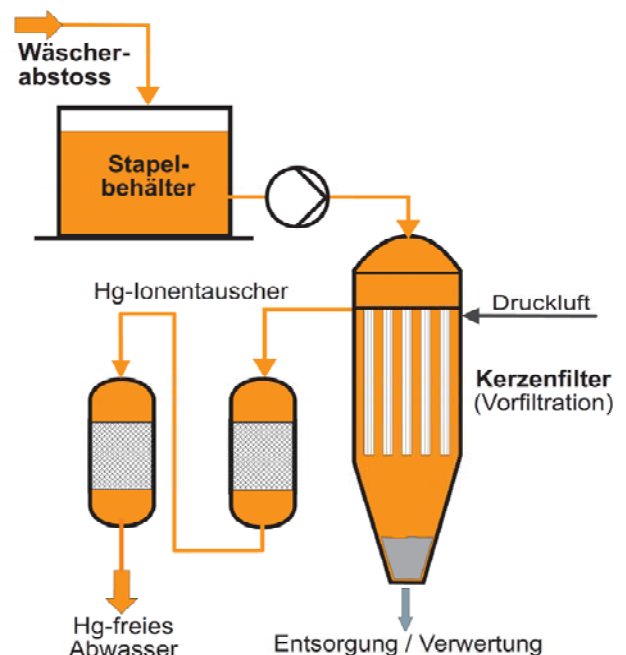


Abbildung 3: Grundkonzept des BSH-Mercury-Ion-Verfahrens

3.1.1. Vorfiltration

Der Wäscherabstoss weist Schwebstoffe aus dem Wäscherbetrieb auf. Die Filtration des Wäscherabstosses mittels Kerzenfiltration ist erforderlich, da die enthaltenen Feststoffe den nachfolgenden selektiven Hg-Ionenaustauscher kontaminieren und zu niedrigeren Abscheideraten führen würden. Des Weiteren lassen sich somit beim selektiven Ionenaustauscherharz höhere Beladungskapazitäten und längere Standzeiten realisieren. Beim Reinigungsvorgang der einzelnen Filterkerzen wird der Filterkuchen mit Druckluft abgesprengt, ausgelesen und entsorgt.



Abbildung 4: Kerzenfilter für die Vorfiltration in der KVA Limmattal (CH)

3.1.2. Quecksilberabscheidung über Ionenaustauscherkolonnen

Die Ionenaustauschanlage besteht aus zwei in Serie durchflossenen Kolonnen. Diese sind mit einem selektiven Hg-Ionenaustauscherharz gefüllt. Die harzeigenen H^+ -Ionen werden durch die Quecksilberionen verdrängt und im Harz eingelagert. Die als zweite Stufe durchströmte Kolonne nimmt solange kein Quecksilber auf, bis das Harzbett der ersten Kolonne nahezu vollständig beladen ist. Das verbrauchte Harz

wird durch neues ersetzt und anschliessend entsorgt. Der Betrieb der Quecksilberabscheidung wird in der Zwischenzeit mit der zweiten Kolonne aufrechterhalten. Der Zeitpunkt des Harzaustausches wird durch betriebsinterne oder -externe Quecksilberanalytik ermittelt.



Abbildung 5: Ionenaustauscherkolonnen für die Quecksilberabscheidung in der KVA Niederurnen (CH)

Die Quecksilberabscheidung erfolgt von anfänglichen Hg-Konzentrationen zwischen 1'000 und 10'000 $\mu\text{g/L}$ auf Werte $< 10 \mu\text{g/L}$ im gereinigten Wäscherabstoss. Der spezifische Abscheidegrad ist somit $> 1:1'000$. Die durchschnittlich erreichbare Beladungskapazität des Hg-Ionenaustauscherharzes beträgt ca. 40 g Quecksilber pro Liter Harz. Der durchschnittliche Harzverbrauch liegt bei ca. 0.02 Liter pro Tonne verbranntem Kehrlicht.

3.2. Saure Flugascheextraktion

In der sauren Flugascheextraktion wird die Flugasche aus dem Aschesilo mit dem säurehaltigen Wäscherabstoss in einer mehrstufigen Rührkesselkaskade zusammengebracht und intensiv vermischt. Die Extraktion beinhaltet die zwei wesentlichen Verfahrensschritte, Schwermetalleextraktion und Gipsausfällung. Der

Säuregehalt des Wäscherabstosses ermöglicht eine Extraktion der Schwermetalle Blei, Cadmium, Kupfer und Zink aus der Flugasche (Kesselasche und Elektrofilterasche). Im gewaschenen Filteraschekuchen können die Schwermetallkonzentrationen somit deutlich gesenkt werden.

Aus den durchschnittlichen Konzentrationen der Flugasche bzw. der gewaschenen Asche lässt sich die Extraktionsausbeute bezüglich der relevanten Schwermetalle Blei, Cadmium, Kupfer und Zink berechnen. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass bei der sauren Extraktion rund ein Drittel der Flugasche in Lösung geht. Je höher die oxidative Wirkung in der FLUWA ist, desto mehr Kupfer und Blei kann prozentual aus der Flugasche extrahiert werden.

Tabelle 3
Typische Extraktionsausbeuten bei sauer gewaschener Flugasche

Element	Einheit	Ausbeute
Blei	%	40 – 70
Cadmium	%	85 – 93
Kupfer	%	20 – 45
Zink	%	60 – 83

Aus der Flugasche gelöstes Calcium Ca^{2+} reagiert mit dem im Wäscherabstoss enthaltenen Sulfat SO_4^{2-} zu CaSO_4 , das als schwerlöslicher Gips ausfällt.



Abbildung 6: Saure Flugascheextraktion in der KVA Trimmis.

3.3. Flugaschefiltration und Flugaschewäsche

Die Suspension aus dem zweiten Extraktionsbehälter fließt direkt auf einen Vakuumbandfilter. Dieser Filter bewirkt eine mechanische Flüssigkeitsabtrennung aus der Suspensionsphase. Unter dem Einfluss von Vakuum trennt sich die Flüssigphase weitgehend von der Festphase.

Der entstehende stichfeste Filteraschekuchen (sauer gewaschene Flugasche) enthält in der Restfeuchte gelöste Salze und Schwermetalle, die durch eine Gegenstromwäsche ausgewaschen werden. Das anfallende Filtrat wird im Filtratabscheider gesammelt und zur Neutralisation und Schwermetallfällung in eine Abwasserbehandlungsanlage (ABA) geleitet.



Abbildung 7: Flugaschewäsche in der KVA Trimmis.

Die gewaschene und entwässerte Flugasche weist durch die Behandlung Reststoffqualität gemäss Schweizerischer Verordnung Abfälle (TVA) auf und kann somit gemeinsam mit der Schlacke abgelagert werden.

Tabelle 4
Typische chemische Zusammensetzung der sauer gewaschenen Flugasche (Durchschnittswerte aus den Leistungsmessungen der Anlagen KVA Thun, KVA Trimmis und TRIDEL Lausanne)

Element	Einheit	Konzentration
Wasserlöslicher Anteil	g/L	8 – 12
Säurebindungsvermögen	mol/kg	0.75
Organischer Kohlenstoff	%	0.4 – 0.6
Blei	mg/kgTS	5'000 – 12'000
Cadmium	mg/kgTS	40 – 70
Chrom	mg/kgTS	240 – 280
Kupfer	mg/kgTS	1'030 – 2'560
Nickel	mg/kgTS	50 – 70
Quecksilber	mg/kgTS	0.7 – 0.9
Zink	mg/kgTS	11'000 – 17'000

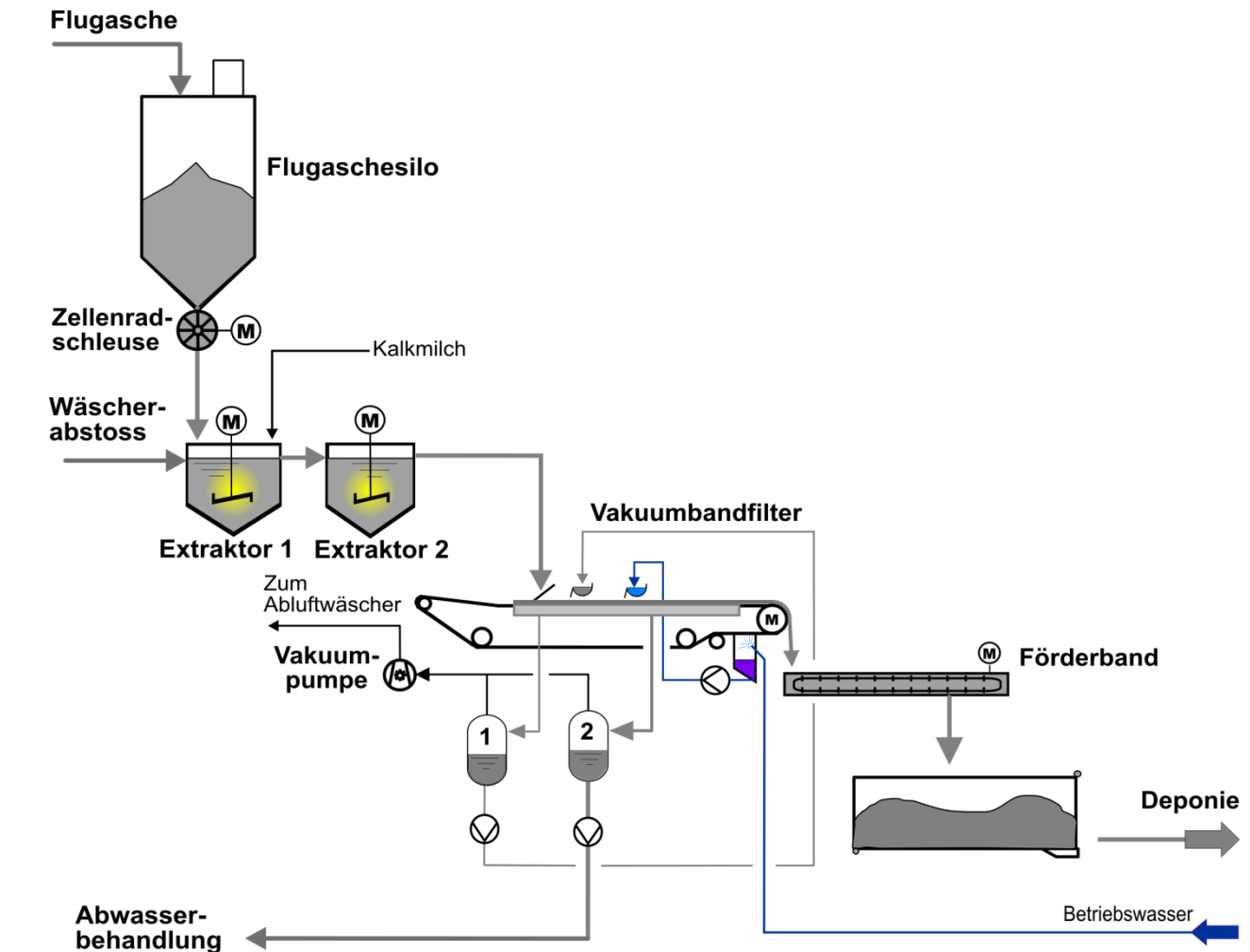


Abbildung 8: Grundkonzept der Flugascheextraktion und Flugaschewäsche.

Die Reststoffqualität der sauer gewaschenen Flugasche wird in der Schweiz gemäss TVA mit dem CO₂-Eluattest kontrolliert. Der sauer gewaschene Filteraschekuchen erfüllt auch diesbezüglich die erforderlichen Grenzwertvorgaben.

Tabelle 5
Typische Durchschnittswerte aus den Leistungsmessungen der Anlagen KVA Trimmis und TRIDEL Lausanne, angegeben als Mittelwerte aus den 24- und 48-Stundeneluat.

Element	Einheit	Konzentration im Eluat	Grenzwerte für Reststoffdeponie
Fluorid	mg/L	0.5 – 1.5	10
Sulfit	mg/L	< 1	1
Aluminium	mg/L	0.3 – 1	10.0
Blei	mg/L	0.1 – 0.5	1.0
Chrom gesamt	mg/L	0.02 – 0.05	2.0
Kobalt	mg/L	0.04 – 0.07	0.5
Kupfer	mg/L	0.15 – 0.25	0.5
Nickel	mg/L	0.15 – 0.25	2.0
Quecksilber	mg/L	0.0002 – 0.003	0.01
Zink	mg/L	5 – 6	10

3.4. Abwasserbehandlung

Das stark schwermetallhaltige Filtrat aus der Flugaschewäsche wird einer Abwasserbehandlungsanlage (ABA) zugeführt. Dort wird das Filtrat für die Abgabe in den Vorfluter gereinigt. Die Schwermetalle werden dabei als Metallhydroxide ausgefällt.

Tabelle 6
Typische chemische Zusammensetzung des zinkhaltigen Hydroxidschlammes (Durchschnittswerte aus den Leistungsmessungen der Anlage KVA Trimmis)

Element	Einheit	Konzentration
Chlor	g/kgTS	80 – 100
Blei	mg/kgTS	7'000 – 36'000
Cadmium	mg/kgTS	3'000 – 6'000
Chrom	mg/kgTS	30 – 70
Kupfer	mg/kgTS	200 – 1'000
Nickel	mg/kgTS	20 – 80
Quecksilber	mg/kgTS	0.7 – 0.9
Zink	mg/kgTS	150'000 – 300'000

Dazu wird dem Filtrat im Neutralisationsbehälter Kalkmilch bis zum optimalen Fällungs-pH-Wert von ca. 9.5 zugegeben. Anschliessend werden die Fällungsprodukte in einem Kerzenfilter vollständig filtriert und in einer Filterpresse zu einem stichfesten Filterkuchen entwässert. Dieser Filterkuchen weist neben anderen Begleitmetallen einen hohen Zinkanteil auf, der sich als Zwischenprodukt für die Zinkverhüttung im Ausland eignet.

Um möglichst geringe Emissionsgrenzwerte erreichen zu können, wird das filtrierte Abwasser über zwei in Serie geschaltete Ionenaustauscherkolonnen geführt. Diese Kolonnen sind mit einem Selektivionenaustauscherharz gefüllt, das die noch vorhandenen Schwermetallionen austauscht.

Die Emissionsgrenzwerte genügen den Vorgaben der Schweizerischen Gewässerschutzverordnung (GSchV 98).

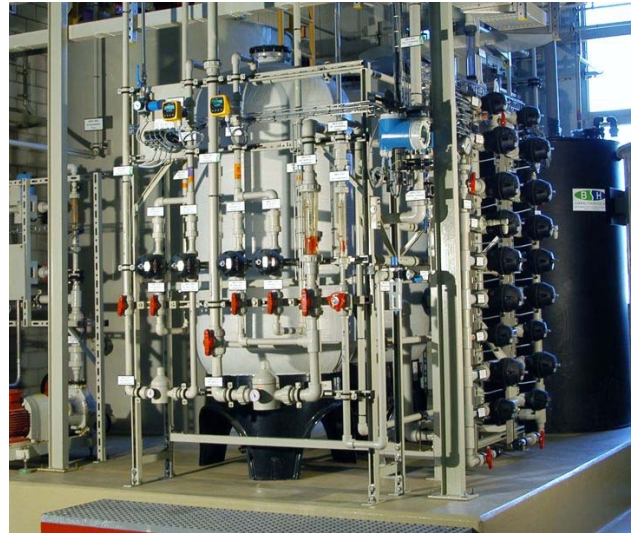


Abbildung 9: Schwermetall-Ionenaustauschanlage in der KVA Trimmis.

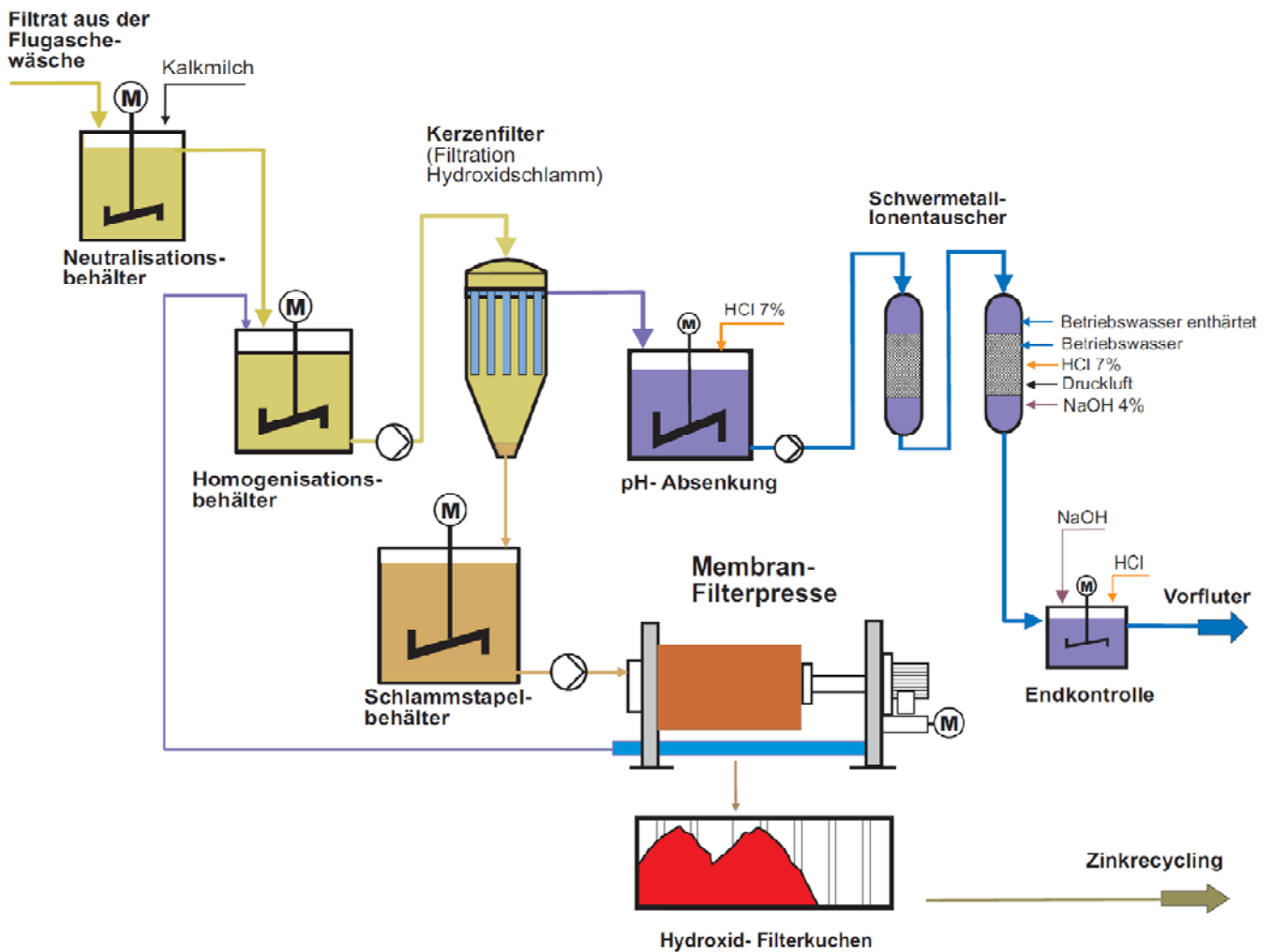


Abbildung 10: Grundkonzept der Abwasserbehandlung.

4. Ausgewählte Stoffströme

In der nachfolgenden Grafik sind die relevanten Stoffströme des FLUWA-Verfahrens angegeben. Die Daten beziehen sich auf die Verbrennung von 1'000 kg Abfall. Nach der thermischen Abfallverwertung stellt die resultierende Rostschlacke mit ca. 20 Gew.-% den Hauptanteil an festen Reststoffen dar. Gasförmige Bestandteile, die nach der Rauchgasreinigung über den Kamin abgegeben werden, sind in die Stoffstrombilanz nicht mit einbezogen. Die Flugaschen stellen die nächstgrössere Reststofffraktion mit ca. 2 Gew.-% des Abfallinputs dar. Nach der sauren Flugascheextraktion sind davon noch 1.5 Gew.-%, bzw. 15 kg/t Abfall vorhanden. Die Massendifferenz von 0.5 Gew.-% ist nicht mit einer Extraktionsleistung der FLUWA von 25 % gleichzusetzen, da das gelöste Calcium mit dem Sulfat des Wäscherabstosses spontan zu Gips reagiert und es somit zu einem zusätzlichen Feststoffeintrag kommt. Die im Hydroxidschlamm enthaltene Zinkfracht beträgt ca. 0.6 kg/t Abfall. An einer KVA mit einer verbrannten Abfallmenge von 100'000 t/a werden somit ca. 60 t Zink verwertet.

5. Fazit / Ausblick

Die saure Flugaschewäsche (FLUWA-Verfahren) wurde in den vergangenen Jahren in vielen Abfallverbrennungsanlagen erfolgreich realisiert. Das Verfahren wurde dabei kontinuierlich optimiert und verbessert und kann heute als etabliert und als Stand der Technik betrachtet werden. Wesentliche Ziele der Schweizerischen Abfallpolitik wie Entsorgungsautonomie und Nachhaltigkeit können damit nicht abschliessend erreicht, aber doch einen Schritt näher erreicht werden. Weitere Entwicklungs- und Ausbauschritte – unter anderem basierend auf den langjährigen Betriebserfahrungen – zeichnen sich bereits ab und werden bei Neuanlagen integriert. Somit kann unter Einsatz der Weiterentwicklungen das Ziel der Nachhaltigkeit vollständig realisiert und die Entsorgungsautonomie maximiert werden. Für Details dazu sei auf die Publikation „FLUREC - Neue Technologien und Möglichkeiten der Behandlung von Rauchgasreinigungsrückständen im Sinne eines nachhaltigen Ressourcenmanagements“ verwiesen.

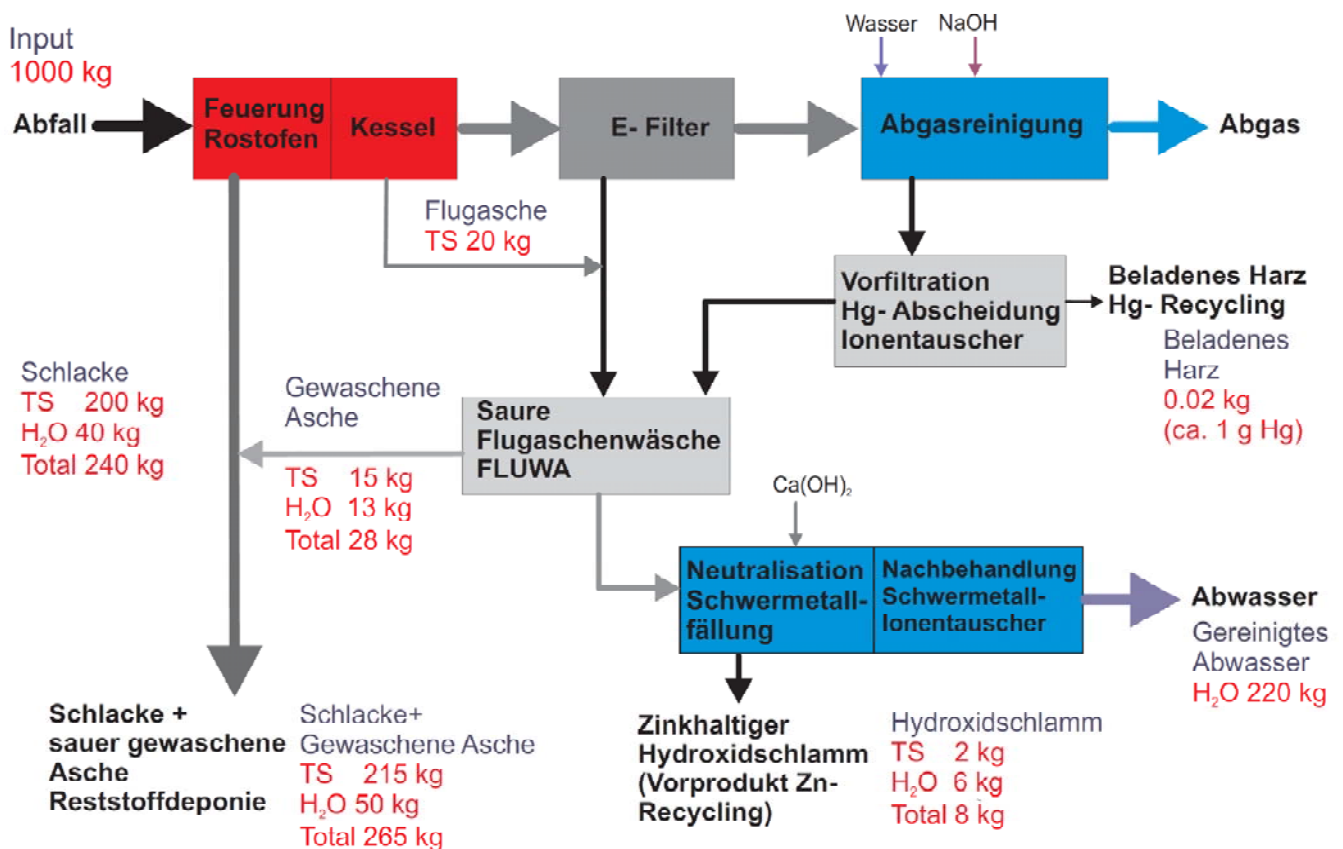


Abbildung 11: Ausgewählte Stoffströme des FLUWA-Verfahrens.