



Faktenblatt ReFire

August 2019

Thermische Zerstörung von Dioxinen und Furanen in sauer gewaschenen KVA-Flugaschen (ReFire)

Projektstatus	Abschluss Pilotierung
Projektentwicklung	ZAR, Uni Bern
Beteiligte Anlagen	KEBAG, KEZO
Projektdauer	07/2018 – 10/2019
Finanzierung	KEBAG, KEZO, BAFU, Kantone Bern, Solothurn und Zürich

1 Hintergrund

KVA-Flugaschen enthalten neben Metallen, die gemäss der Abfallverordnung (VVEA) ab 2021 nach dem Stand der Technik zurück gewonnen werden müssen, auch diverse organische Verbindungen, insbesondere polychlorierte Dibenz-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF), die nachfolgend stellvertretend als «Dioxine» bezeichnet werden. Dioxine bilden sich beim Abkühlvorgang des KVA-Abgases – im kälteren Bereich des Kessels – gemäss der De-Novo-Synthese und reichern sich somit in den Flugaschen an. Es ist aus umfangreichen Arbeiten bekannt, dass die Dioxingehalte durch den Abfallinput, die Verbrennungsbedingungen sowie durch Prozessbedingungen bei der Abgasreinigung hohen Konzentrationsschwankungen unterliegen. Der Temperaturverlauf und die Schwermetallgehalte in der Gasphase können die Synthese begünstigen und die Dioxingehalte erhöhen.

Flugaschen, aus denen heute bereits Metalle durch den Prozess der sauren Flugaschenwäsche (FLUWA bzw. FLUREC) zurückgewonnen werden, dürfen als «sauer gewaschene Filteraschen» auf Deponien oder Kompartimenten des Typs D abgelagert werden, sofern die Dioxingesamtgehalte den Vorgaben von maximal 1 µg pro kg TS entsprechen (VVEA Anhang 5 Ziff. 4.1 Buchstabe e und Ziffer 4.2).

Mit der FLUWA ist eine Massenreduktion der Flugaschen verbunden (30 – 50%), da einerseits Metalle und andererseits auch lösliche Salze abgetrennt werden. Dioxine sind unter diesen Bedingungen nicht löslich und verbleiben in der sauer gewaschenen Asche. Dort liegen sie auf-

grund der Massenreduktion angereichert vor. Die zu deponierende Fracht bleibt hingegen konstant. In der Praxis wird daher der seit 1. Januar 2016 geltende Dioxingrenzwert von einigen Anlagen überschritten. Bis 2016 wurden während 20 Jahren sauer gewaschene Aschen auf den Deponietypen C und D abgelagert, ohne dass es dabei zu schädlichen Auswirkungen – insbesondere zu keiner Dioxinbelastung im Sickerwasser – gekommen ist. Zur Minderung der Dioxinfrachten in sauer gewaschenen Aschen stehen derzeit neben der externen thermischen Behandlung zwei mögliche Verfahren zur Verfügung:

- ExDiox-Verfahren zur Flotation (mechanisches Trennverfahren) der dioxinhaltigen Russpartikel und nachfolgender thermischer Zerstörung durch Rückführung in die Feuerung der KVA.
- Rückführung der gesamten sauer gewaschenen Asche in die Feuerung der KVA zur kompletten thermischen Zerstörung der Dioxinfracht (ReFire).

Nachfolgend wird hier nur das ReFire-Verfahren näher vorgestellt, welches in den letzten 15 Jahren in mehreren Versuchskampagnen getestet wurde und in einer deutschen MVA bereits seit 2010 grosstechnisch betrieben wird. ExDiox wurde 2005 für 2 Wochen bei der KEBAG in Zuchwil erfolgreich getestet. Ergebnisse der Versuche sind dem UMTEC-Abschlussbericht^[1] zu entnehmen. Weiterführende Untersuchungen, deren Ergebnisse anschliessend publiziert werden, sind für 2019-2021 geplant.

2 Technische Machbarkeit erwiesen

ReFire-Versuche mit den sauer gewaschenen Aschen aus dem FLUREC-Prozess wurden bei der KEBAG und KEZO (2018-2019) durchgeführt. Dadurch wurden Anlagen mit trockener und nasser Abgas- sowie Rostaschenbehandlung untersucht, was Aussagen über alle derzeit in der Schweiz angewendeten Anlagekonfigurationen zulässt. Die Rostaschen werden nachfolgend vereinfacht als «Schlacken» bezeichnet.

Während den ReFire-Versuchen konnte bei der KEBAG die vollautomatische Rückführung der sauer gewaschenen Asche an einer der vier Ofenlinien umgesetzt werden. Eine der anderen Ofenlinien diente jeweils als Referenzlinie ohne Rückführung, so dass ein direkter Vergleich über die gesamte Versuchsdauer gewährleistet war. Die rückgeführte Menge an gewaschener Asche entsprach anteilig der anfallenden Flugaschenmenge der jeweiligen Ofenlinie (ca. 2% des Abfallinputs).

Die sauer gewaschene Asche wurde direkt von einem Förderband in einen Vorlagebehälter dosiert, dort durch Wasserzugabe (+10 Gew.-% Wasser) pumpfähig gemacht und über eine Ringleitung der Ofenlinie kontinuierlich zugegeben. Die Dosierung erfolgte zeitlich getaktet und gleichmässig über die gesamte Breite des Einfülltrichters. Diese Anordnung erlaubte eine konstante, vollautomatische und wartungsarme Dosierung der sauer gewaschenen Asche.



Abbildung 1: Zugabe der sauer gewaschenen Asche durch 4 Rohrleitungen über die gesamte Breite des Einfülltrichters der ReFire-Ofenlinie.

Bei der KEZO erfolgte die Rückführung durch die Zugabe einer entsprechenden Menge gewaschener Asche direkt in den Müllbunker, mit anschliessender Vermischung mit dem Abfall über den Bunkerkran.

3 Thermische Zerstörung der Dioxine nachgewiesen

Im Zuge einer mehrwöchigen Schlackenbeprobung der ReFire- und Referenzofenlinien der KEBAG und KEZO wurden die unaufbereiteten Schlacken nach 3 Monaten Lagerung bei der KEWU in Krauchthal aufbereitet und die mineralische Restfraktion auf Dioxine hin untersucht. Da die KEZO-Schlacken trocken ausgetragen werden, mussten sie vor der Verarbeitung befeuchtet und vorgebrochen werden.



Abbildung 2: Teilung und Reduktion der jeweiligen mineralischen Restfraktionen zur Laborprobe A und B.

Pro Ofenlinie wurden 9 Tonnen (KEBAG) und 5 Tonnen (KEZO) Schlacke aufbereitet und daraus je 700 kg der mineralischen Fraktion repräsentativ entnommen und zu 2 Laborproben (A und B) à 30 kg heruntergeteilt.

Während der Rückführung lagen die Dioxingehalte der sauer gewaschenen Aschen bei 560 ng/kg TS (KEZO) und 580 ng/kg TS (KEBAG). Die resultierenden Dioxingehalte in der ReFire-Schlacke unterschieden sich nicht von denjenigen der Referenzlinie. Sie lagen zwischen 4 und 9 ng/kg TS (Tab. 1). Wäre bei der Verbrennung keine Dioxinzerstörung eingetreten, müsste die zugegebene Dioxinfracht in der Schlacke der ReFire-Linien wiederzufinden sein und – bei einem Verhältnis der zugegebenen, sauer gewaschenen Asche zur anfallenden Schlackenmenge von 1:18 – die Dioxinkonzentration in der Schlacke um ca. 30 ng/kg TS erhöht sein. Eine dementsprechende Zunahme der Dioxinkonzentration wurde in keiner der ReFire-Schlacken festgestellt. Die geringen Konzentrationsschwankungen der Proben A und B verdeutlichen die repräsentative Probenaufbereitung und zeigen darüber hinaus den geringen analytischen Messfehler der Dioxinbestimmung. Eine Zunahme der Dioxingehalte in den Flugaschen wurde während der ReFire-Kampagnen ebenfalls nicht beobachtet. Es war weder eine Verschleppung der Dioxine in die Flugasche noch in die Schlacke erkennbar. Eine vollständige thermische Zerstörung der Dioxinfracht der sauer gewaschenen Aschen konnte somit nachgewiesen werden. Dieses Erkenntnis wird durch frühere Versuchskampagnen unterstützt^[1-3].

Tabelle 1: Dioxingehalte der ReFire- und Referenzschlackeproben. Die Proben A und B sind die beiden unabhängig voneinander geteilten und aufbereiteten Laborproben.

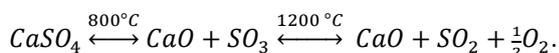
	Dioxingehalt [ng/kg TS]	
	Schlacke A	Schlacke B
KEBAG «ReFire»	6.6	9.0
KEBAG «Referenz»	8.7	5.8
KEZO «ReFire»	5.9	3.7
KEZO «Referenz»	6.0	3.9

4 Auswirkungen auf die Feuerung

Der ReFire-Betrieb ergab keine negativen Auswirkungen auf die Feuerung, die Dampfproduktion und den Abfalldurchsatz. Da der Anteil der gewaschenen Asche im Bereich von 2% des Abfallinputs liegt, war der Effekt auf die feuerungsrelevanten Parameter vernachlässigbar. Tendenziell wurde bei der KEBAG mit längerer ReFire-Betriebszeit eine höhere Temperatur im vorderen Kesselbereich festgestellt, welche mit der dort vermehrt auftretenden Verschmutzung (Gipsablagerungen) erklärt werden kann. Dieser Effekt konnte im Rahmen der Versuchskampagnen allerdings nicht eindeutig der Rückführung zugeordnet werden, da auch ohne ReFire-Betrieb immer wieder sehr hohe Schwefelfrachten im Abgas festgestellt wurden, die zur gleichen «Gipsproblematik» führen können.

5 Auswirkungen auf die Abgasreinigung

Wird der FLUWA-Prozess mit saurem und neutralem Abwasser der Wäscher durchgeführt, so reagiert die gesamte, aus dem Abgas ausgewaschene Schwefelfracht mit dem aus den Flugaschen gelösten Calcium. Es entsteht dabei schwerlöslicher Gips. In den sauer gewaschenen Aschen der KEBAG liegt der Gipsanteil zwischen 60 – 70 Gew.%. Bei ReFire kommt es in der Feuerung zu einer anteiligen, temperaturabhängigen Spaltung des Gipses:



In Gegenwart von aluminiumhaltigen Phasen, wie sie in der gewaschenen Asche vorhanden sind, erfolgt die SO₂-Freisetzung bereits bei deutlich tieferer Temperatur (>800°C). Höhere Feuerungstemperaturen verstärken die SO₂-Freisetzung. Die steigende SO₂-Fracht im Abgas hat einen höheren Natronlauge- bzw. Bicarbonatverbrauch in der Abgasreinigung zur Folge.

Bei der KEBAG wurde während der ReFire-Kampagnen ein Natronlaugeverbrauch von 30-50% festgestellt. Bei der KEZO lag der Mehrverbrauch an Bicarbonat bei etwa. 30%. Betriebswirtschaftlich stehen dem Mehrverbrauch an Neutralisationschemikalien Einsparungen bei der Deponierung der sauer gewaschenen Flugasche gegenüber (siehe. Kap.9), die in einer ähnlichen Grössenordnung liegen.

6 Auswirkungen auf die Staubabscheidung und Flugaschequalität

Ein Anstieg der Flugaschenmenge konnte während den Versuchskampagnen nicht beobachtet werden. Dies lag aber auch daran, dass der ReFire-Betrieb bei der KEBAG nur an einer von vier Ofenlinien durchgeführt wurde und ein linienabhängiger Anstieg der Flugaschenmenge bauartbedingt nicht ermittelt werden kann. Analoges

galt für die Kampagnen bei der KEZO, wo ReFire an einer von drei Ofenlinien getestet wurde.

In der Flugasche stieg bei ReFire der Gehalt an flüchtigen Metallen an, die beim FLUWA-Prozess nur in sehr geringem Umfang extrahiert werden. Dies sind insbesondere die Elemente Antimon und Zinn. Beide Metalle waren in der Flugasche der ReFire-Ofenlinie um 50% - 100% gegenüber der Referenzlinie erhöht. Der Anstieg erfolgte innerhalb von 2-3 Tagen und blieb dann auf einem gleichbleibend hohem Niveau. Es kam somit zu keiner geschlossenen Kreislaufführung, sondern zur Einstellung eines neuen Gleichgewichtes. Bei Zink kam es zu einer geringeren Konzentrationszunahme von ca. 10%. Da die Metallgehalte in den Flugaschen der vier KEBAG Ofenlinien grösseren Schwankungen unterliegen (±30%), war der Zinkanstieg aber statistisch gesehen nicht signifikant.

7 Auswirkungen auf die Metallrückgewinnung aus Flugaschen

Durch den ReFire-Betrieb kam es abgesehen von einer reduzierten Bleirückgewinnbarkeit zu keiner weiteren negativen Auswirkungen auf die Metallrückgewinnung. Ein geringer Anstieg der Zinkrückgewinnung war erkennbar, der aber statistisch nicht signifikant war. Bei Blei hingegen war die Auswirkung sehr deutlich. Durch die gestiegene Sulfatfracht im Wäscherabwasser stieg bei der FLUWA die Sulfatkonzentration an, sobald das «verfügbare Calcium» als Gips ausgefallen war. Sobald dies eintrat, fiel schwerlösliches Bleisulfat aus. Blei gelangte dabei wieder in die gewaschene Asche und konnte nur noch in geringerem Umfang einer Rückgewinnung zugeführt werden. Im Durchschnitt sank die Bleirückgewinnung während ReFire von >60% auf unter 30% ab. Dieser Effekt tritt bei der KEBAG besonders deutlich auf, da die hier verarbeiteten Flugaschen der KEBAG und KEZO einen sehr tiefen Calciumgehalt aufweisen und somit das für die Sulfatausfällung verfügbare Calcium stark limitiert ist.

8 Auswirkungen auf die Schlacke

Der Stoffstrom «sauer gewaschene Filterasche» verbleibt bei ReFire innerhalb der KVA, zur Deponierung gelangt nur noch Schlacke, die einen entsprechenden Anteil an gewaschenen Aschen enthält. Nachdem gemäss VVEA beide Stoffströme ohnehin auf dem Deponietyp D abgelagert werden, bleibt die Deponiebelastung – im Sinne einer Frachtbetrachtung – identisch.

Bei der Metallrückgewinnung konnte keine negative Auswirkung durch die gemeinsam mit der Schlacke ausgetragene gewaschene Asche beobachtet werden, weder für nass noch für trocken ausgetragenes Material.

Die Qualität der ReFire- und Referenzschlacke war im Hinblick auf die Dioxine identisch (vgl. Kap. 3, Tab. 1). Es kam zu keinem Transfer der Dioxine in die ReFire-Schlacke. Bei anderen Elementen kam es – bedingt durch die unterschiedliche thermische Stabilität der Verbindungen dieser Elemente – zu einer Anreicherung in der ReFire-Schlacke gegenüber der Referenzschlacke. Insbesondere betraf dies die drei Elemente Antimon, Blei und Zinn (Tab. 2).

Tabelle 2: Spezifische Elementan- bzw. -abreicherung in den ReFire-Schlacken im Vergleich zur Referenzschlacke. Zahlenwerte > 100% entsprechen einer Zunahme, Zahlenwerte < 100% einer Abnahme. Standardabweichung $\pm 10\%$; Statistisch signifikante Änderungen sind somit erst bei <90% oder grösser 110% zu erkennen.

	ReFire-Schlacke			ReFire-Schlacke	
	KEBAG	KEZO		KEBAG	KEZO
Al	100%	101%	Ni	118%	102%
Ba	101%	93%	P	110%	99%
Ca	105%	102%	Pb	129%	115%
Cr	93%	109%	S	99%	112%
Cu	94%	89%	Sb	153%	133%
Fe	104%	101%	Si	99%	98%
K	102%	97%	Sn	108%	124%
Mg	99%	105%	Ti	103%	102%
Mn	97%	98%	Zn	98%	96%
Na	95%	97%			

Bei Schwefel konnte lediglich in der KEZO-ReFire-Schlacke ein statistisch signifikanter Anstieg beobachtet werden. Dies deckt sich bei KEZO mit dem spezifisch geringeren Mehrverbrauch an Neutralisationschemikalien im Vergleich zu KEBAG (Kap. 5), da Schwefel dort weniger stark ins Abgas transferiert wurde.

Der Anstieg von Blei in der ReFire-Schlacke war durch die geringere Mobilisierbarkeit im FLUREC-Prozess bzw. die Ausfällung als Bleisulfat gegeben. Eine separate Behandlung der neutralen, sulfathaltigen Wäscherabschlammung ist daher zu empfehlen (siehe Kap. 10).

9 Zusammenfassung

Durch die Rückführung der sauer gewaschenen Flugasche in die Feuerung der KVA – dem sogenannten ReFire-Verfahren – können die darin enthaltenen Dioxine vollständig zerstört werden. Der Stoffstrom der gewaschenen Asche entfällt, da nur noch Schlacke als zu deponierenden Verbrennungsrückstand verbleibt. Negativ wirkt sich hingegen die erhöhte SO_2 -Fracht im Abgasstrom aus, die einen deutlichen Mehrverbrauch an Neutralisationschemikalien verursacht. Ökonomisch ge-

sehen wird dieser Effekt weitgehend durch Einsparungen bei der Deponierung kompensiert. Dies ist durch den höheren Trockensubstanzgehalt der Schlacken im Vergleich mit den sauer gewaschenen Flugaschen möglich. Eine optimierte Auslegung der Abgasreinigung der KVA sollte in Zukunft weitere Verbesserungen ermöglichen und – bei «ReFire 2.0» – einen deutlich geringeren SO_2 -Anstieg sicherstellen.

10 Empfehlungen und Ausblick

Heute ist die SO_2 -Freisetzung der limitierende Faktor bei ReFire. Die Tatsache, dass derzeit der Hauptteil der Schwefelfracht des Abgases in Form von Gips in die gewaschene Asche überführt wird, bietet einen Lösungsansatz für die Zukunft. Bei ReFire-Anlagen mit FLUWA wäre eine Trennung und separate Behandlung der sauren und neutralen Wäscherabschlammung ein zielführender Weg. Die Sulfatfracht würde hierdurch nicht in die FLUWA und somit nicht in die gewaschene Asche transferiert werden, sondern als technisch reiner Gips in einer nachgeschalteten Gipsfällung rückgewonnen («ReFire 2.0», Abb. 3). Negative Auswirkungen bei der Metallrückgewinnung gemäss VVEA könnten im Falle des Elementes Blei vermieden werden. Gips würde nicht mehr wie bisher gemeinsam mit der gewaschenen Asche deponiert, sondern einer stofflichen Verwertung zugeführt werden. Damit können neben den ökologischen Vorteilen auch Deponievolumina geschont und Stoffkreisläufe nachhaltig geschlossen werden. Weitergehende Versuche zu ReFire 2.0 sind derzeit in Planung, mit Erkenntnissen wird in den nächsten 2 Jahren gerechnet.

Auskunft für weitere Informationen:

BAFU, Abteilung Abfall und Rohstoffe: Kaarina Schenk
 Tel. 058 464 46 03; kaarina.schenk@bafu.admin.ch

Experten:

Universität Bern, Fachstelle für Sekundärrohstoffe:
 Urs Eggenberger
 Tel. 031 631 87 98; urs.eggenberger@geo.unibe.ch

Stiftung ZAR: Stefan Schlumberger

Tel. 032 686 54 30; stefan.schlumberger@kebag.ch

Literatur

- [1] R. Fierz, R. Bunge (2006): Schlussbericht exDIOX - Dioxinentfernung aus sauer gewaschener KVA-Filterasche, UMTEC.
- [2] J. Vehlow, H. Braun, K. Horch, A. Merz, J. Schneider, L. Stieglitz, H. Vogg (1990): Semi-Technical Demonstration of the 3R Process 3R, Waste Management & Research, 8, 461-472.
- [3] C. Marb, T. Bogner, M. Schindler, M. Schuller (2004): Aufgabe eines sauer extrahierten Kessel-/Elektrofilterasche-Gemischs am MHKW Kempten, Bayer. Landesamt für Umweltschutz (Hrsg.).

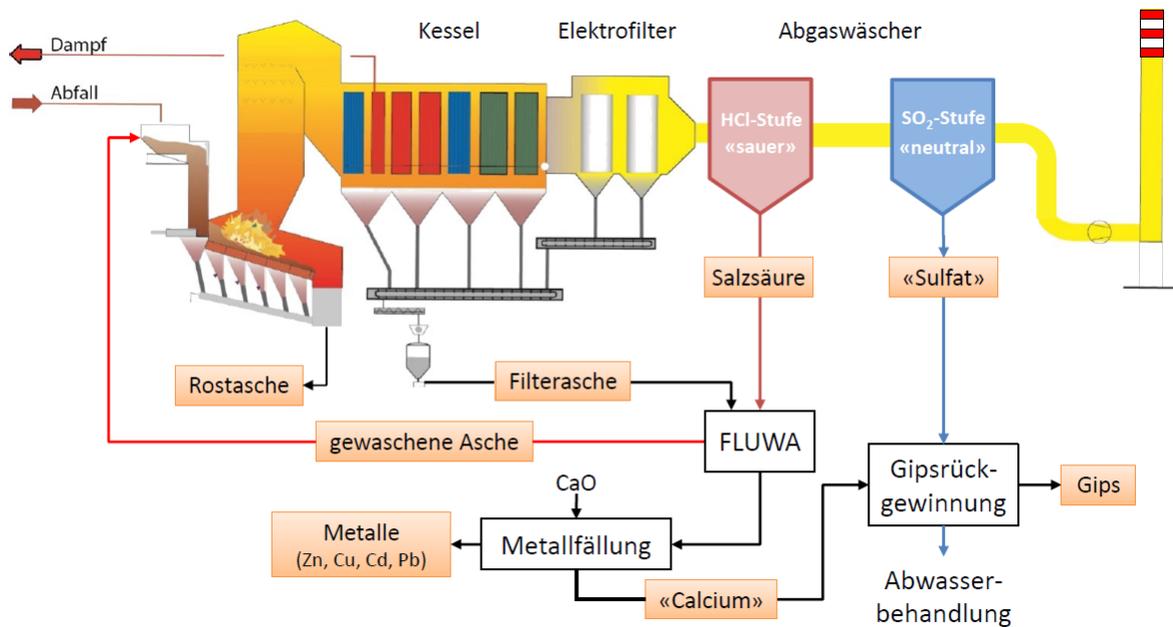


Abbildung 3: «ReFire 2.0» zur Dioxinzerstörung mit getrennter Wäscherabschlammung, Gips- und Metallrückgewinnung.