

Chemische und mineralogische Charakterisierung von Kessel- und Elektrofilterasche aus Schweizer KVAs

Mirjam Wolfers*

Ausgangslage

In der Schweiz ist heute der Entsorgungsweg der Kesselasche nicht eindeutig definiert. In den meisten Anlagen wird die Leerzugasche zusammen mit der Schlacke abgelagert, während die restlichen Kesselaschefraktionen zusammen mit der Elektrofilterasche als Flugasche in der FLUWA behandelt werden. Im Hinblick auf die in der VVEA geforderten Metallrückgewinnungspflicht aus KVA Flugaschen - verbunden mit zu erwartenden Kapazitätsengpässen und dem Ziel, die Schwermetallausbeute weiter zu erhöhen - stellt sich die Frage, ob eine saure Wäsche der Kesselasche zielführend ist. Dazu werden die Kesselaschen und Elektrofilteraschen detailliert chemisch und mineralogisch, mit Fokus auf die extraktionsrelevanten Eigenschaften untersucht. Dies soll zu einem besseren Verständnis der Bildungsprozesse beitragen, aber auch als Entscheidungsgrundlage für den zukünftigen Behandlungs- und Entsorgungsweg der Kesselasche dienen.

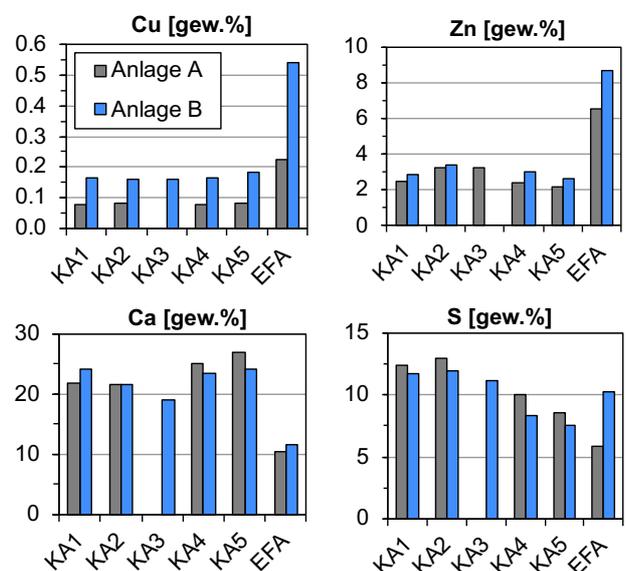
In 5 Schweizer KVAs wurde die Flugasche orts aufgelöst entlang des Rauchgasweges beprobt, d.h. pro Anlage bis zu 5 Kesselaschefraktionen (KA 1-5) sowie die Elektrofilterasche (EFA). Bereits makroskopisch ist die unterschiedliche Ausprägung von Kessel- zu Elektrofilterasche zu erkennen. Während die Kesselasche einen grobkörnigen Mix aus flugfähigen Asche- und Russpartikeln sowie Bruchstücken von Rohrkusten bildet, ist die Elektrofilterasche ein homogenes, feinstkörniges Aschematerial.



Chemische Zusammensetzung

Die Kesselasche unterscheidet sich chemisch stark von der Elektrofilterasche. Die chemischen Hauptbestandteile der Kesselasche sind Ca (20-25 gew.%) und S (7-13 gew.%), gefolgt von Cl, K Na, Si (2-7 gew.%). Die

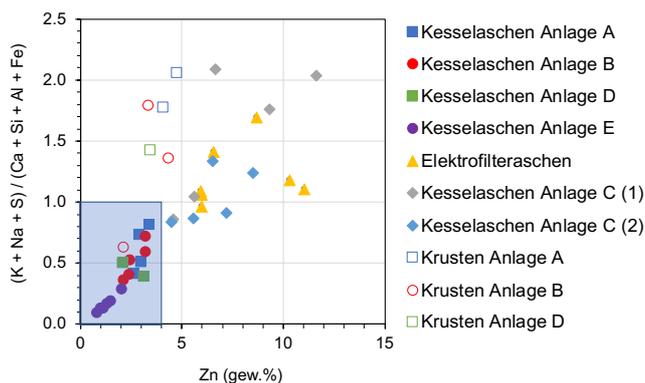
Schwermetallgehalte liegen im Vergleich zur Elektrofilterasche tief (Bsp. Zn: 2-4 gew.% vs. 6-11 gew.% in Elektrofilterasche). Die Elektrofilteraschen bestehen hauptsächlich aus Cl (10-20 gew.%), gefolgt von Ca, K, Na, S, Zn (5-12 gew.%)



Es zeigen sich 4 verschiedene Muster in der Elementverteilung in den Produkten entlang des Rauchgasweges (dargestellt anhand der Daten von Anlage A und B). Die Elemente Cu und Cl sind konstant tief in der Kesselasche und deren Konzentrationen steigen stark an in der Elektrofilterasche. Die Schwermetalle Zn, Cd, Sn, Pb sind in der Elektrofilterasche stark höher konzentriert als in der Kesselasche (Faktor 2-4) und zeigen zudem eine deutliche Anreicherung in der Mitte des Kessels. Weniger flüchtige Elemente wie Ca, Al, Fe und Si zeigen keine Fraktionierung über den Kessel und die Gehalte sind deutlich höher im Vergleich zur Elektrofilterasche. P und S zeigen über den gesamten Rauchgasweg relativ konstante Gehalte.

Die chemische Zusammensetzung und damit auch die Säurepufferkapazität wird stark durch den Anteil an Rohrkusten (durch das Klopfen gelöst) in der Kesselasche beeinflusst. Anfang bis Mitte Kessel kann der Anteil an Rohrkusten bis 30% ausmachen, im hinteren Teil des Kessels sind es ca. 1 bis max. 5%. Die Kesselaschen der Anlage C bestehen zu >90% aus Rohrkusten - entsprechend weicht deren chemische Zusammensetzung und Säurepufferkapazität von den restlichen Anlagen ab. Wie in der Grafik unten ersichtlich, unterscheidet sich die chemische

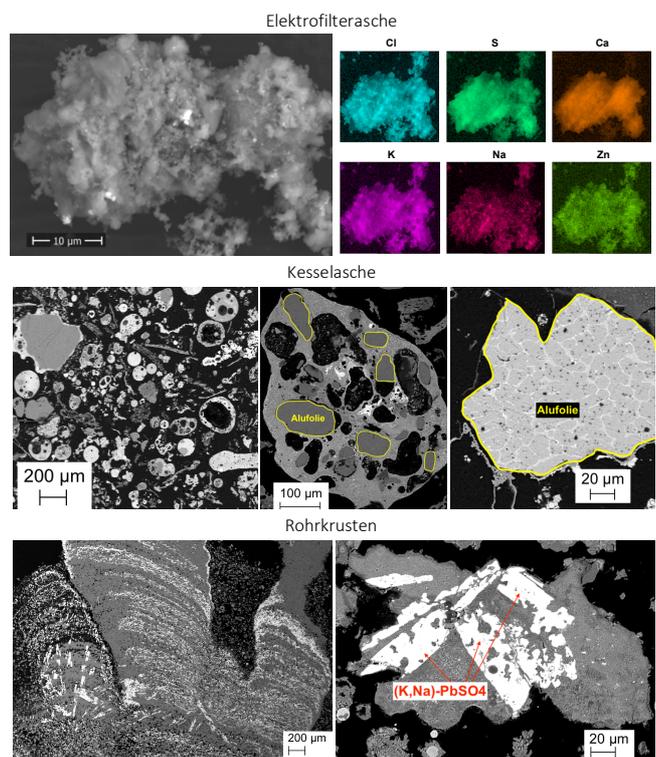
Signatur der Kesselaschen der Anlagen A, B, D, E (blau hinterlegte Fläche) stark von jenen der Rohrkrusten und Elektrofilteraschen, da die Gehalte der wenig flüchtigen Elemente (Ca, Si, Al, Fe) höher sind als jene der Sulfat Salzbildner (K, Na, S). Zudem weisen sie eine vergleichsweise tiefe Zn-Konzentration auf. Die Sulfat Salzbildner sind in den Rohrkrusten und in der Elektrofilterasche gegenüber den wenig flüchtigen Elementen stark angereichert. Gerade die Rohrkrusten im mittleren Bereich des Kessels können sehr hohe Schwermetallgehalte ähnlich jenen der Elektrofilterasche aufweisen, sie unterscheiden sich von der Elektrofilterasche aber hauptsächlich durch den deutlich tieferen Cl-Gehalt.



Mineralogie / Morphologie

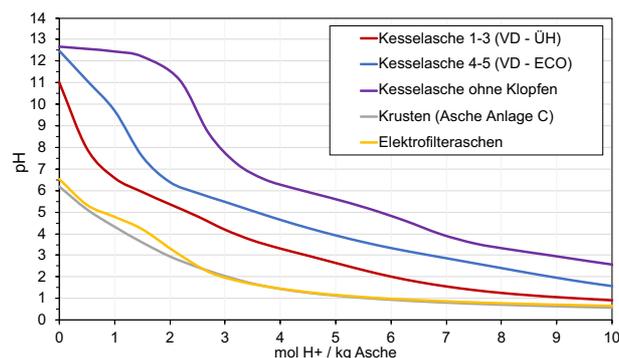
Die Kesselasche ist deutlich grobkörniger als die Elektrofilterasche und besteht zu 20-25% aus Durchläufermineralen (Quarz, Feldspäte). Neugebildete Phasen wie Anhydrite und z.T. Halite machen weitere 20-25% aus, während der Anteil an amorphen Phasen ca. 50% ausmacht. Die Elektrofilterasche besteht hauptsächlich aus feinkristallinen Mischsalzen (<1 µm) aus Na, K, Ca, Zn, Cl und S (z.B. K_2ZnCl_4 , 10-15%). Die feinen Partikel zeigen eine starke Tendenz zur Agglomeration und können auch Durchläuferminerale (z.B. Quarz, <5%) ummanteln. Die Rohrkrusten bilden sich in konzentrischen Lagen aus und bestehen hauptsächlich aus neugebildeten Na-, K-, Ca-Mischsulfaten, die auch Zn enthalten können. Auffällig sind die grossen (Na-, K-)PbSO₄ Kristalle, welche die z.T. sehr hohe Pb-Konzentration widerspiegeln.

Die im Rasterelektronenmikroskop (REM) deutlich erkennbaren Alufoliepartikel, welche relevant für den H₂O₂ Verbrauch während der Extraktion sind, liegen in der Kesselasche entweder frei, oder von amorphem Rand ummantelt vor. Dies erklärt, weshalb das Mahlen einen Einfluss auf den Peroxidverbrauch hat und die Al⁰ Bestimmungsmethode bei grobgemahlener Kesselasche tiefere Werte liefert. Mit der H₂-Gas-Methode konnte ein Anteil von bis zu 50% Al⁰ vom Totalgehalt an Al festgestellt werden (dies entspricht ca. 0.5 – 2 gew. % Al⁰) – Tendenz sinkend gegen Ende des Kessels. In der Elektrofilterasche wurden keine Alufoliepartikel im REM beobachtet, was konsistent ist mit einem deutlich tieferen H₂O₂ Konsum der Elektrofilterasche gegenüber der Kesselasche.



Säurepufferkapazität

Die Säurepufferkapazität der Kesselaschen ohne Rohrkrusten (violette Linie) ist deutlich höher als jene der Elektrofilterasche. Mit zunehmendem Gehalt an Rohrkrusten ist aber eine Verschiebung hin zu einer tiefen Säurepufferkapazität zu beobachten. So zeigen die Kesselaschen der Anlage E, welche nur aus Rohrkrusten bestehen, eine vergleichbar tiefe Säurepufferkapazität wie jene der Elektrofilteraschen - beide Materialien bestehen hauptsächlich aus neugebildeten Salzen, welche eine tiefe Säurepufferkapazität aufweisen.



Fazit / Ausblick

Die Kesselaschen unterscheiden sich – je nach Anlagentyp – stark von den Elektrofilteraschen. Variierende Anteile an Rohrkrusten führen zu Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung entlang des Kessels und wirken sich auf die Extraktionseigenschaften aus. Trotzdem weisen die Kesselaschen aufgrund des hohen Al⁰ Gehaltes und der erhöhten Säurepufferkapazität eine verminderte Extrahierbarkeit auf. Eine getrennte Behandlung sollte deshalb für jede Anlage individuell geprüft werden.