

Wasserstoffbildungspotential von MVA-Flugstäuben (L24)

Dr. Gabriele Magel, Dr. Wolfgang Spiegel

CheMin GmbH, Am Mittleren Moos 48, 86167 Augsburg, www.chemin.de; Email: chemin@chemin.de



Einführung

Müll beinhaltet einen hohen Anteil metallischen Aluminiums, welches im Zuge der Müllverbrennung aufgeschmolzen wird. Das Aluminium wird zum Teil ins Rauchgas gerissen und liegt in den Flugstäuben vor. Durch Anfeuchten der Flugstäube wird das metallische Aluminium hydratisiert, dabei wird Wasserstoff gebildet. Die Entstehung von Wasserstoff kann zu Verpuffungsreaktionen führen, welche die Arbeitssicherheit beim Transport und der Entsorgung in Frage stellen.

Fragestellungen

- Welche Rauchgasrückstände weisen das höchste Wasserstoffbildungspotential und die höchste spontane Wasserstoffgasbildung auf?
- Welche Feuerungssituationen verursachen das höchste Wasserstoffbildungspotential und die höchste spontane Wasserstoffgasbildung der Rückstände?
- Gibt es entlang des Rauchgaswegs eine Veränderung des Wasserstoffbildungspotentials und bzw. oder des chemischen Milieus in den ausgeschleusten Rückständen?
- Wird bei der Entsorgung durch die Vermischung der chemischen Milieus verschiedener Rückstände (Kesselaschen, Filteraschen etc.) eine Erhöhung der spontanen Wasserstoffgasbildung verursacht und wie lange ist in den entsorgten Flugstäuben Wasserstoffgasbildung zu beobachten?

Materialien

Es wurden exemplarisch alle in Bayern anfallenden Stoffströme von Flugstäuben untersucht. Dabei wurden Materialien aus 5 verschiedenen bayerischen Anlagen entnommen. Zu den Flugstäuben zählen Kesselasche, E-Filterstäube, Gewebefilterstäube, Rückstände vor dem Reaktor, Rückstände aus dem Sprühabsorber und Zyklonstäube. Zusätzlich wurden Schweißkoks aus der Müllpyrolyseanlage und Salz-Asche-Beläge aus verschiedenen Bereichen des Kessels untersucht. Die Schwerpunkte lagen auf den Anlagen Schwandorf (Untersuchung unterschiedlicher Betriebsituationen) und Augsburg (Veränderung der Wasserstoffbildungspotentials und des chemischen Milieus mit dem Rauchgasweg).

Ergebnisse und Interpretation

Wasserstoffbildungspotential (WBP)

In den Anlagen wurden Flugstäube mit unterschiedlich hohem Wasserstoffbildungspotential untersucht. Die Ursache für die Wasserstoffbildung ist die Hydratation von Partikeln aus metallischem Aluminium in den Flugstäuben (Abb. 1). Diese Partikel weisen unterschiedliche Formen auf, wobei die runden Partikel aufgeschmolzen, die länglichen Partikel nicht aufgeschmolzen im Rauchgas vorliegen. Die Schmelzkugeln sind besonders in Kesselasche mit einem Durchmesser von bis zu 400µm vertreten. Diese Partikel sind Teil des „Nichtsalz-Anteils“, der im Laufe des Rauchgasweges der Schwerkraft folgend nach unten abgesondert wird. Aus Abb. 2 wird ersichtlich, dass das WBP in den Kesselaschen aller untersuchten Anlagen und in der Reaktorasche aus Schwandorf am höchsten liegt (durchschnittlich bei ca. 18 000 H₂/t). Die Höchstwerte wurden in der Reaktorasche aus Schwandorf mit über 32 000 H₂/t gemessen. Die niedrigsten WBP sind in den Gewebefilteraschen nachzuweisen. Dies ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass die zugegebenen Additive die noch im Rauchgas vorhandenen Al-Partikel weiter verdünnen.

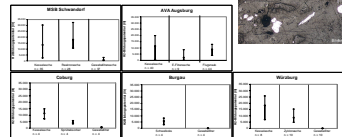
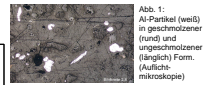


Abb. 2: WBP von verschiedenen Flugstäuben der untersuchten Anlagen



Auswirkungen der Feuerungssituationen auf das WBP

In Schwandorf wurden durch veränderte Fahrweisen der Anlage unterschiedliche Betriebsituationen erwirkt. Wenn die einzelnen Feuerungssituationen beprobt wurden, ist in Abb. 3 dargestellt. In den Diagrammen 4a bis 4c ist zu erkennen, dass der Einfluss der jeweiligen Feuerungssituation auf das WBP der verschiedenen Flugstäube nur gering ist. Im Vergleich dazu zeigen jahreszeitliche Veränderungen, die sich in verschiedenen Mülleigenschaften (Zusammensetzung, Feuchte, Stückigkeit) widerspiegeln, großen Einfluss auf das WBP. Dies ist besonders deutlich bei den Kesselaschen (Abb. 4a) zu erkennen.



Abb. 3: Zeitplan der unterschiedlich eingestellten Feuerungssituationen

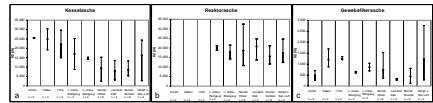


Abb. 4: WBP von a) Kesselasche, b) Reaktorasche und c) Gewebefilterasche bei verschiedenen Betriebsituationen.

Veränderung der chemischen Zusammensetzung mit dem Rauchgasweg

Die getrennt beprobten Kesselasche-Trichter der Anlage Augsburg zeigen deutlich höhere Gehalte an Nichtsalz-Elementen in der Kesselasche, während in der E-Filterasche hohe Gehalte an Salz-Elementen auffallen (Abb. 5). Dies zeigt, dass in den Kesselaschen bevorzugt Schmelzkugeln vorliegen, die aus dem Rauchgas in fester oder flüssiger Form ausgetragen werden. Die Salze, die sich erst durch Abkühlung des Rauchgases bilden, bleiben bis zum Erreichen des E-Filterasche und werden dort vermehrt ausgetragen. Zudem ist am Beginn des 4. Zugs (Tailend) eine auffallend hohe SO₂-Konzentration in den Rückständen zu erkennen, was auf Desublimation / Kondensation von Sulfaten aus dem Rauchgas in diesem Bereich schließen lässt. Mit der vermehrten Bildung von (neutral reagierenden) Chloriden im E-Filter ändert sich auch der pH-Wert nach dem Austritt aus dem Kessel von alkalisch (pH 10 – 12) zu neutral bzw. schwach alkalisch (pH 7 – 9) (Abb. 6). Nachdem die Partikel aus metallischem Aluminium zum Nichtsalz-Anteil zählen, ändert sich auch das WBP im Laufe des Rauchgasweges: Die Kesselaschen zeigen tendenziell hohe WBP, während die Aluminium-Partikel am Beginn des 4. Zugs durch die sich bildenden Sulfate stark verdünnt werden und demnach ein niedrigeres WBP vorgeben. Im E-Filter ist ein niedriges WBP zu verzeichnen.



Abb. 5: Chemische Zusammensetzung der Kessel- und E-Filterasche aufgetragen entlang des Rauchgasweges.

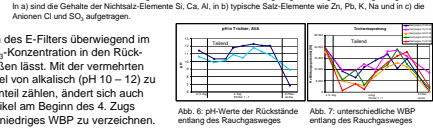


Abb. 6: pH-Werte der Rückstände entlang des Rauchgasweges

H₂-Bildung auf dem Weg der Entsorgung

Bei der Beladung von Lkw's bzw. Bahnwaggons mit Flugstäuben sind z.T. hohe Unterschiede in den untersuchten WBP festzustellen (Abb. 7). Die unterschiedlichen Verarbeitungstechniken in den Untertage-Entsorgungsbetrieben spiegeln sich in der differierenden H₂-Freisetzung wieder: Der Dickstoffansatz setzt das WBP vollständig über mehrere Monate frei. Der oberägige Ansatz mit Wasser setzt nur ca. 20% des WBP frei und ist nach wenigen Tagen beendet (Abb. 8).

Spontane H₂-Bildung

Werden Flugstaub-Mischungen mit Wasser versetzt, so ist innerhalb weniger Tage eine H₂-Freisetzung von meist zwischen 5 – 20% des WBP zu beobachten. Um den Einfluss verschiedener Faktoren auf die H₂-Freisetzung zu testen wurden bei einer Probe mit einer Umsetzung von 5 % des WBP mehrere Versuche durchgeführt: Eine allmähliche Erhöhung auf pH 14 führt zur vollständigen Umsetzung des WBP (Abb. 9). Eine Erhöhung der Cl-Ionen-Konzentration bewirkt maximal eine Verdoppelung der H₂-Freisetzung (Abb. 10). Die Erhöhung der Hg-Konzentration auf über 1µg/l trägt zur deutlichen Erhöhung der H₂-Freisetzung bei (Abb. 11), was jedoch keine realistischen Hg-Gehalte widerspiegelt. Eine Temperatur-Erhöhung zeigt dagegen bereits in geringen Größen eine deutliche Anhebung der H₂-Freisetzung (Abb. 12). Messtechnisch waren nur Versuche bis 40°C möglich. Es können jedoch – vor allem in BigBags – auch Temperaturen von bis zu 70°C entstehen, wodurch eine stark erhöhte H₂-Freisetzung verursacht werden kann.

Schnelltest zur Ermittlung des WBP

Der homogenisierte und gemörserte Flugstaub wird mit NaOH (10% versetzt (s/w = 1/15) und in einem gasdichten Gefäß verschlossen. Mit einem Magnetrührer wird die Suspension in Bewegung gehalten, ein Ventilator wälzt die Luft permanent um. Ein H₂-Messgerät mit Datalogger zeichnet die entstehende H₂-Konzentration auf. Über das Volumen des Gefäßes und die Einwaage des Flugstaubs kann das WBP errechnet werden.

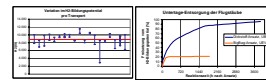


Abb. 7: Hohe Variationsbreite des WBP in einer Lkw-Ladung

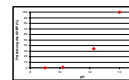


Abb. 8: Unterschiedlich hohe und andauernde H₂-Freisetzung des WBP

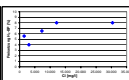


Abb. 9: Abhängigkeit der H₂-Freisetzung von der pH-Wert

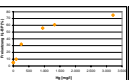


Abb. 10: Abhängigkeit der H₂-Freisetzung von der Cl-Konzentration

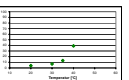


Abb. 11: Abhängigkeit der H₂-Freisetzung von der Hg-Konzentration



Abb. 12: Abhängigkeit der H₂-Freisetzung von der Temperatur



Abb. 13: Aufbau der Methode zur Bestimmung des WBP

Schlussfolgerungen

- Das WBP stellt – im Vergleich zur spontanen H₂-Bildung bei Zugabe von Wasser – ein aussagekräftiges Kriterium für die Beurteilung des Gefahrenpotentials der Flugstäube dar.
- Anhand optischer Merkmale ist das WBP nicht zu bewerten.
- Die tatsächliche H₂-Bildung ist neben dem WBP v. a. abhängig vom pH-Wert und der entstehenden Temperatur.
- Verschiedene Stoffströme der Flugstäube zeigen stark unterschiedliche WBP: durch betriebsbedingte Fraktionierung treten in Kesselaschen hohe und in den Stoffströmen der Rauchgasreinigung niedrige Gehalte von Aluminium auf.
- Der Einfluss unterschiedlicher Betriebsfahrweisen auf das Wasserstoffbildungspotential der Flugstäube ist geringer als die Verbrennungsbedingungen, die sich während des Winter- bzw. Sommerbetriebs ergeben.
- Zu entsorgende Chargen an Flugstäuben zeigen eine hohe Variation des WBP.
- Je nach Entsorgungsansatz ist eine unterschiedlich starke Umsetzung des WBP mit unterschiedlicher Dauer zu beobachten.

Handlungsempfehlung

- Die Optimierung der Feuerungsregelung im Bezug auf ein Minimum der Frachten an met. Aluminium ist zu empfehlen.
- Eine intensive Durchmischung der Flugstäube vor dem Eintrag in Flugstaublos vergleichmäßig das WBP der verschiedenen Stoffströme der Flugstäube.
- Vor dem Einsatz neuer Brennstoffe sind Testverbrennungen zur Überprüfung der entstehenden WBP zu empfehlen.
- Bei Ansatz mit Wasser ist eine Ausreaktion nach wenigen Tagen erfolgt. Danach kann unter gute eingelagert werden. Bei Dickstoffansatz ist über mehrere Monate H₂-Bildung zu beobachten. Es muss auf gute Bewetterung geachtet werden.

