

# Ortsaufgelöste Dioxin- und Furan Gehalte in Kessel- und Elektrofilteraschen aus Schweizer KVAs

Mirjam Wolfers\*

## Ausgangslage

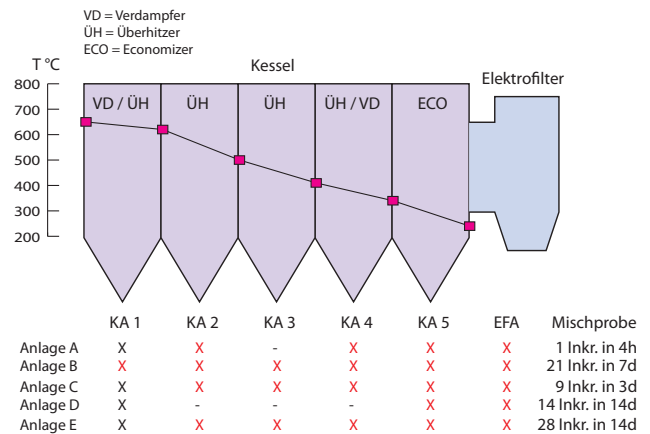
Im Zuge der Erarbeitung des Vollzugshilfemoduls für die Metallrückgewinnung aus den Flugaschen der Kehrlichtverbrennungsanlage stellt sich die Frage, welche Kesselaschefraktionen im Sinne der VVEA analog der Filterasche «behandlungspflichtig» sind. Um dies zu beurteilen, braucht es u.a. Kenntnisse über die Gehalte an polychlorierten Dibenz-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF – im Weiteren kurz «Dioxine» genannt) in den Kesselaschen, um zu vermeiden, dass zukünftig Kesselaschefraktionen mit potenziell hohen Dioxingehalten zusammen mit der Schlacke deponiert werden. Bisher liegen kaum repräsentative Daten über den Entstehungsort von Dioxinverbindungen im Kessel vor, vorwiegend wegen der erschwerten Probenahme und des hohen finanziellen Aufwandes für die Analytik.

Die Dioxine sind eine Gruppe von 210 organischen, chlorierten Mikroschadstoffen, die eine hohe Toxizität aufweisen und sehr persistent sind. Die Bildungsprozesse von Dioxinen sind komplex und noch nicht vollständig verstanden. In der Gasphase können sich Dioxine bereits bei Temperaturen von ca. 600° bilden und z.B. an Aschepartikel adsorbieren. Ein weiterer wichtiger Mechanismus bei der Dioxinbildung ist die sogenannte «de novo» Synthese, welche bereits ab ca. 300°C auftritt, also im «kälteren» Bereich des KVA-Kessels. Werden die Aschen in der sauren Wäsche behandelt, verbleiben sie in den Filterkuchen aufgrund ihrer geringen Mobilität.

## Ziele

Das Ziel der Studie ist, an Mischproben von 5 Schweizer KVAs ortsaufgelöst über die verschiedenen Kesselaschefraktionen bis zur Elektrofilterasche die Verteilung der Dioxinwerte aufzuzeigen, um Aussagen zum Bildungsort der Dioxine treffen zu können. Die Grafik rechts zeigt mit roten X markiert, an welchen Aschefraktionen der unterschiedlichen Anlagen Dioxinmessungen vorgenommen wurden. Weiter sind Angaben über die Probenahme ersichtlich (Anzahl Inkremente pro Probenahmedauer), sowie ein Verlauf über die Rauchgastemperatur in den verschiedenen Kesselbereichen.

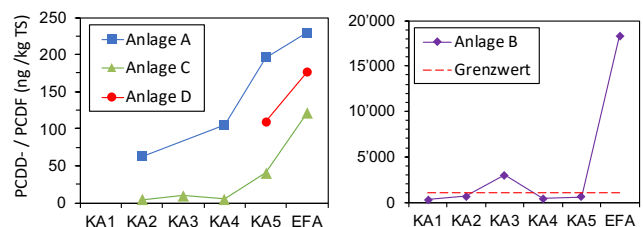
Es soll ermittelt werden, ob es bei ausgewählten Anlagen bereits im Verdampfer und im Bereich des



Economisers zu erhöhter Dioxinbildung kommt, oder ob diese erst in der Elektrofilterasche auftritt. Die gewonnenen Daten über die Dioxingehalte in den verschiedenen Kesselaschefraktionen bilden, zusammen mit der mineralogischen und chemischen Charakterisierung der parallel laufenden Dissertation, eine wertvolle Datengrundlage zur Entscheidung über den Entsorgungspfad von Kesselaschen. Zusätzlich zu den Dioxingehalten müssen die Schwermetallgehalte und deren Rückgewinnung sowie der Einfluss auf den Säure- und Oxidationsmittelverbrauch berücksichtigt werden.

## Analyseresultate

Es zeigt sich in allen Anlagen ein klarer Trend zur Zunahme gegen Ende des Kessels hin zur Elektrofilterasche. Die Messwerte der Anlage E liegen noch nicht vor.

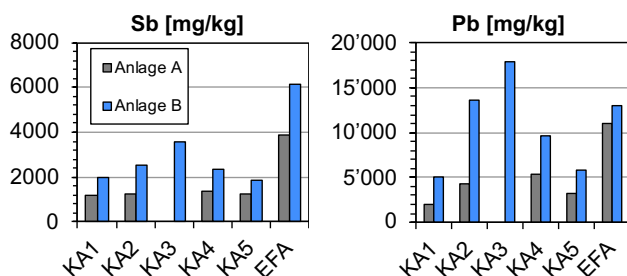


Jedoch unterscheiden sich die Anlagen A, C, D von der Anlage B in der Grössenordnung der Konzentrationen: Die Konzentrationen der Anlagen A, C, D liegen selbst in der Elektrofilterasche unter dem Grenzwert von 1'000 ng/kg. Die Konzentrationen der Anlage B liegen weit (fast Faktor 10) über den Konzentrationen in den anderen Anlagen. Während die Konzentrationen am Anfang und am Ende

des Kessels unter dem Grenzwert liegen, übersteigen die Konzentrationen in der Mitte des Kessels (KA 3) sowie jene der Elektrofilterasche den Grenzwert um ein Mehrfaches. Ein solcher Peak in der Dioxinkonzentration in der Mitte des Kessels kann auch in Anlage C beobachtet werden.

## Diskussion

Die Dioxinkonzentrationen in den Kesselaschen zeigen zwei Tendenzen über die verschiedenen Anlagen, aber in unterschiedlichen Grössenordnungen. So ist die Konzentration in der Elektrofilterasche etwa um mind. Faktor 2 höher als im Bereich des Verdampfers im Kessel (KA4). Weiter kann zumindest in Anlage B und C auch ein Peak in der Dioxinkonzentration in der Mitte des Kessels - im Überhitzerbereich - ausgemacht werden. Dieser Peak in der Mitte des Kessels wurde indes auch für einige Schwermetalle wie Pb, Sb, Cd beobachtet, wie in der Grafik unten gezeigt.



Im Überhitzerbereich des Kessels scheinen die Temperaturbedingungen an den Kesselrohroberflächen ideal für die Kondensation von leichtflüchtigen Elementen an den Rohrkruften, die sonst vermehrt in der Elektrofilterasche anfallen. Dieses Kältefenster könnte sich auch positiv auf die Dioxinbildung auswirken. Als weiterer Faktor ist die Verweilzeit der Aschepartikel zu beachten. In den Rohrkruften im Kesselbereich kann eine Verweilzeit von wenigen Stunden (z.B. zwischen zwei Klopfzyklen) erreicht werden - was eine Akkumulation von Dioxinpartikeln ermöglicht -, während im Rauchgasstrom beförderte Partikel sich oft höchstens einige Minuten im Kesselbereich befinden.

Ein Vergleich mit der TOC Konzentration in den Kesselasche fraktionen steht noch aus. Die makroskopische Beobachtung, dass die Kesselasche deutlich mehr Russpartikel aufweist im Vergleich zur Elektrofilterasche, deutet aber daraufhin, dass eine Korrelation von TOC-Gehalt und Dioxinkonzentration höchstens für die Kesselasche eintreten könnte. Weiter konnte auch keine Korrelation zwischen Chlor- oder Kupfergehalt mit den Dioxinwerten ausgemacht werden. Ob diese Elemente überhaupt einen messbaren Einfluss auf die Dioxinbildung haben ist fraglich, da ihre Konzentrationsbereiche mehrere Grössenordnungen höher sind und somit immer in einem sehr grossen Überschuss vorhanden sind.

Erstaunlich ist, dass die Werte der Anlagen A, C, D deutlich tiefer liegen als erwartet, während es bei den Messwerten der Anlage B zu deutlich höheren Messwerten kommt als erwartet. Die Tatsache, dass die Proben der Anlagen A, C, D zusammen in einer Messserie gemessen wurden, während die Proben der Anlage B in einer separaten Messung erfolgten wirft Fragen auf, wie aussagekräftig ein Vergleich von unabhängig voneinander gemessenen Daten ist.

Eine weitere Möglichkeit für die unterschiedlichen Grössenordnungen der Daten könnte in einer zu kurzen Probenahmedauer liegen. So würde sich der Verdacht erhärten, dass die Dioxinkonzentrationen je nach Brennbedingungen und Abfallinput stark schwanken, sogar im Bereich verschiedener Grössenordnungen. Da die ortsaufgelöste Beprobung von Kesselasche aber nur sehr aufwändig realisierbar ist, konnte bisher keine länger dauernde Probenahme aufgegleist werden. Als Vergleich wären die Daten einer ortsaufgelösten halb jährlichen Mischprobe aber wertvoll.

Ein weiter wichtiger Punkt ist die Tatsache, dass unklar ist, ob die in der Elektrofilterasche gemessenen Dioxinwerte jene Dioxinfracht abbildet, die in der Elektrofilterasche gebildet wird, oder ob auch Anteile an der gemessenen Konzentration bereits im Kessel gebildet wurde, aber mit dem Rauchgasstrom in den Elektrofilter befördert wurde.

## Fazit / Ausblick

Es zeigt sich, dass die Dioxinkonzentrationen bereits ab Mitte des Kessels stark zunehmen können im Vergleich zu den Konzentrationen am Kesselanfang. Es wurde sowohl ein kontinuierlicher wie ein stufenartiger Konzentrationsanstieg hin zur Elektrofilterasche beobachtet. Aufgrund der nur wenigen Wochen dauernden Probenahme könnte es sich bei den Werten eher um Stichproben handeln und eine längere Probenahmedauer wäre von Vorteil, um die Werte vergleichen zu können. Die Tendenzen deuten aber stark darauf hin, dass schon im mittleren bis hinteren Teil des Kessels die Dioxinwerte überschritten werden können in Zusammenhang mit der Verbrennung von Kunststoff oder Resh.

Eine weitere Fehlerquelle könnte die Analytik inkl. Probenaufbereitung (v.a. Extraktion) und verwendete Probenmenge darstellen. Ein systematischer Vergleich oder Ringversuche mit Asche ähnlichen Proben sind den Autoren nicht bekannt. Vergleichende Messungen derselben Proben an einem weiteren Messinstitut wären wünschenswert.