

Diss. ETH Nr. 12200

Chemische Charakterisierung des Kohlenstoffes in Rückständen von Müllverbrennungsanlagen: Methoden und Anwendungen

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

STEFANO FERRARI
dipl. chem. Universität Basel
geboren am 2. Juni 1967
von Pratteln (BL) und Bergamo (Italien)

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. P. Baccini, Referent
Dr. H. Belevi, Korreferent
Prof. Dr. S.H. Eberle, Korreferent

Zürich und Dübendorf 1997

Zusammenfassung

Bei der Verbrennung von Siedlungsabfällen in Kehrrechtverbrennungsanlagen mit konventionellem Rostofen werden die organischen Bestandteile unvollständig mineralisiert. Die festen Rückstände (Schlacke und Rückstände der Rauchgasreinigung) enthalten Kohlenstoff, der als Summenparameter TOC (Totaler Organischer Kohlenstoff) bestimmt wird. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Zusammensetzung des TOC und dessen Rolle bei der Genese und Diagenese der festen Rückstände. Es wurde ein Vorgehen entwickelt, um den TOC mit Hilfe von chemischen und mikroskopischen Analysemethoden vom Groben ins Feine zu charakterisieren. Dieses Vorgehen wurde auf die festen Rückstände Schlacke, Kesselstaub, Elektrofilterstaub und Rückstand der weitergehenden Rauchgasreinigung von vier verschiedenen Kehrrechtverbrennungsanlagen angewendet. Die Resultate der qualitativen und quantitativen Charakterisierung des TOC ermöglichten es, das Prozessverständnis bei der Verbrennung von Siedlungsabfällen zu erweitern sowie Abschätzungen über das Langzeitverhalten der festen Rückstände durchzuführen.

Im ersten Schritt der Charakterisierung wurde der TOC in die vier Fraktionen elementarer Kohlenstoff (EC), nicht extrahierbarer organischer Kohlenstoff (NEOC), mit Wasser extrahierbarer organischer Kohlenstoff (EOCH_2O) und mit Methylenechlorid extrahierbarer organischer Kohlenstoff ($\text{EOCCH}_2\text{Cl}_2$) eingeteilt. Dies erlaubte es, in Kombination mit den thermogravimetrischen Untersuchungen eine erste Übersicht über die Zusammensetzung des TOC zu gewinnen und die wesentlichen Unterschiede zwischen der Schlacke und den Rückständen der Rauchgasreinigung festzustellen. Für die quantitative Bestimmung von elementarem Kohlenstoff wurde eine speziell zu diesem Zweck entwickelte Apparatur aufgebaut, optimiert und eingesetzt. Basierend auf der im ersten Schritt erhaltenen Übersicht erfolgte eine weitergehende Untersuchung einzelner TOC-Fraktionen. Bei der Schlacke wurden dazu die Infrarotspektroskopie (Charakterisierung der wässrigen und organischen Extrakte), die Ausschlusschromatographie (Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung der wässrigen Extrakte), die Ionenausschluss- und die Ionenpaarchromatographie (quantitative Bestimmung aliphatischer und aromatischer Karbonsäuren) sowie die Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Untersuchung des nicht extrahierbaren organischen Kohlenstoffes) eingesetzt. Bei den Rückständen der Rauchgasreinigung wurden die in den Rohproben des Kessel- und Elektrofilterstaubes enthaltenen Russpartikel mittels Rasterelektronen- und optischer Mikroskopie morphologisch charakterisiert.

Der TOC der Schlacke unterscheidet sich vom TOC der Rückstände der Rauchgasreinigung durch eine vielfältigere und stärker variierende Zusammensetzung und durch einen höheren Anteil an organischem Kohlenstoff. Für die einzelnen Fraktionen wurde im Mittel ein prozentualer Anteil an TOC von 57-86% (EC), 4-32% (NEOC), 1-12% (EOCH_2O) und 0,2-7% ($\text{EOCCH}_2\text{Cl}_2$) bestimmt. Die Fraktion EOCH_2O besteht hauptsächlich aus niedermolekularen und sehr polaren Pyrolyseprodukten. Typische Vertreter sind aliphatische und aromatische Karbonsäuren wie z.B. Acetat oder Phtalat. Mit Methylenechlorid lassen sich mehrheitlich unpolare Kohlenwasserstoffe mit wenigen funktionellen Gruppen extrahieren. Das C/H-Verhältnis der organischen

Extrakte beträgt im Mittel 0,6 und weist auf einen eher aliphatischen Charakter hin. Mengenmässig sind die polaren Pyrolyseprodukte der Fraktion EOCH_2O bedeutender als die unpolaren Verbindungen. Die Fraktion NEOC umfasst im Mittel zwei Drittel des organischen Kohlenstoffes der Schlacke. Sie besteht teilweise aus unlöslichen Polymeren des Siedlungsabfalls (z.B. Cellulose), die auf dem Rost keine Umwandlungsprozesse eingegangen sind. Die Rückstände der Rauchgasreinigung zeigen bezüglich der Zusammensetzung des TOC keine signifikanten Unterschiede. Der Anteil des elementaren Kohlenstoffes am TOC ist im Vergleich zur Schlacke höher und beträgt bei allen untersuchten Proben rund 90%. Der nicht extrahierbare organische Kohlenstoff stellt nach dem elementaren Kohlenstoff die zweitgrösste Fraktion des TOC dar. Die Fraktionen EOCH_2O und $\text{EOCCH}_2\text{Cl}_2$ sind mengenmässig von geringer Bedeutung. Ihr prozentualer Anteil am TOC beträgt insgesamt zwei Prozent oder weniger. Die in den Rohproben des Kessel- und Elektrofilterstaubes enthaltenen Russpartikel mit einer Korngrösse $>1\text{mm}$ konnten aufgrund der morphologischen Untersuchung zu über 90% als pyrolysiertes Papier und Holz identifiziert werden.

Der Gehalt und die relative Verteilung der vier Kohlenstoffspezien liefern Hinweise bezüglich den bei der Kehrichtverbrennung ablaufenden Prozessen. Die thermische Zersetzung des Siedlungsabfalls ist für die Bildung des TOC der Schlacke von zentraler Bedeutung. Sowohl der elementare Kohlenstoff als auch die Mehrheit des extrahierbaren organischen Kohlenstoffes werden in diesem Prozess gebildet. Die Abscheidung der kondensierbaren Pyrolyseprodukte und die Oxidation bzw. Vergasung des Pyrolyserückstandes im Rostbett stellen weitere wichtige Prozesse für den TOC der Schlacke dar. Der Mechanismus der Abscheidung ist nicht bekannt und sollte im Rahmen weiterer Arbeiten untersucht werden. Unterschiede im Gehalt und in der relativen Verteilung der Kohlenstoffspezien zwischen verschiedenen Schlackeproben können mit unterschiedlichen physikalisch-chemischen Bedingungen im Rostbett erklärt werden. Für den TOC der Rückstände der Rauchgasreinigung sind die Aufwirbelung von pyrolysierten Siedlungsabfallgütern vom Rostbett in den Feuerraum und die Oxidation der primären und sekundären Pyrolyseprodukte im Feuerraum die entscheidenden Prozesse. Von den diversen im Siedlungsabfall enthaltenen organischen Gütern sind diejenigen, die Cellulose, Hemicellulose und/oder Lignin enthalten (z.B. Papier, Karton, Holz oder Baumwolle) an der Bildung des TOC der festen Rückstände am stärksten beteiligt. Die in dieser Arbeit formulierten Hypothesen bezüglich den Verbrennungsprozessen sollten im Rahmen weiterer Untersuchungen anhand von gezielten Experimenten in einer Kehrichtverbrennungsanlage unter definierten verfahrenstechnischen Parametern überprüft werden.

Die Resultate der Charakterisierung des TOC ermöglichen, Abschätzungen bezüglich dem Langzeitverhalten der festen Rückstände in der Deponie durchzuführen. Es wurde das Potential für die Freisetzung von CO_2 durch mikrobiellen Abbau von organischem Kohlenstoff mit der Pufferkapazität der festen Rückstände verglichen sowie der Einfluss von organischen Liganden auf die Mobilisierung von Metallen beurteilt. Die Abschätzung des Langzeitverhaltens aufgrund von gemittelten Werten ist jedoch wegen der hohen Inhomogenität - insbesondere bei der Schlacke - grundsätzlich schwierig. Um die Frage des Langzeitverhaltens zu klären müssen Untersuchungen im Feld durchgeführt werden.

Abstract

The incineration of municipal solid waste in incinerators with grate type combusters does not achieve a complete mineralization of the organic components. The solid residues (bottom ash and flue gas cleaning residues) contain carbon, which is determined as TOC (total organic carbon). The present work focuses on the TOC composition and its significance to the genesis and diagenesis of the solid residues. A procedure has been developed to characterize TOC from rough to fine with the help of chemical and microscopic methods of analysis. This procedure has been applied to the solid residues bottom ash, boiler ash, electrostatic precipitator dust and sludge of the flue gas cleaning device of four different incinerators. The results of the qualitative and quantitative characterization of TOC allowed to improve the comprehension of the physical and chemical processes occurring in waste incineration and to carry out estimations about the long term behaviour of the solid residues.

The first step of the characterization was to classify TOC into the following four fractions: elemental carbon (EC), nonextractable organic carbon (NEOC), water extractable organic carbon (EOCH_2O) and dichloromethane extractable organic carbon ($\text{EOCCH}_2\text{Cl}_2$). This allowed in combination with the thermogravimetric investigations to obtain a first survey about the composition of TOC and to determine the main differences between the bottom ash and the flue gas cleaning residues. The quantitative determination of elemental carbon has been accomplished by an equipment which was constructed and optimized specially for this purpose. Based on the survey obtained with the first step, a further analysis of individual fractions of TOC followed. In the case of bottom ash the following analytical methods were used: infrared spectroscopy (characterization of the extractable organic carbon), size exclusion chromatography (determination of the molecular weight distribution in water extracts), ion-exclusion and ion-pair liquid chromatography (quantitative determination of aliphatic and aromatic acids) as well as pyrolysis-gaschromatography-mass spectrometry (investigation of the nonextractable organic carbon). The soot particles in the raw samples of the boiler ash and electrostatic precipitator dust were characterized morphologically with the help of optical and screening electron microscopy.

The TOC of the bottom ash differs from the TOC of the flue gas cleaning residues by means of a more manifold and varying composition and a higher percentage of organic carbon. The different fractions have been determined as 57-86% (EC), 4-32% (NEOC), 1-12% (EOCH_2O), and 0.2-7% ($\text{EOCCH}_2\text{Cl}_2$) relative to TOC. The fraction EOCH_2O consists mainly of low molecular and very polar pyrolysis products. Typical examples are aliphatic and aromatic acids (e.g. acetic and phthalic acid). With dichloromethane as eluent mainly unipolar hydrocarbons with few functional groups can be extracted. The carbon to hydrogen ratio of the organic extracts amounts to 0.6 and therefore points to a rather aliphatic character. Quantitatively, the polar pyrolysis products are more important than the unipolar compounds. The nonextractable organic carbon includes on average two thirds of the organic carbon in the bottom ash. It consists partly of insoluble waste polymers (e.g. cellulose) which have not chemically altered during the incineration. In opposition to the bottom ash, the flue gas cleaning

residues show no significant difference regarding TOC composition. The percentage of elemental carbon is higher than in the bottom ash and amounts for all investigated samples to about 90%. The nonextractable organic carbon represents the second most important fraction of TOC following elemental carbon. The fractions EOCH_2O and $\text{EOCCH}_2\text{Cl}_2$ are quantitatively of little importance. Their part of TOC amount all together to two percent or less. The soot particles in the raw samples of the boiler ash and electrostatic precipitator dust with a particle size $>1\mu\text{m}$ could be morphologically identified to more than 90% as pyrolysed paper and wood pieces.

The content and the relative distribution of the four carbon species provide indications concerning the physical and chemical processes in municipal solid waste incineration. The thermal decomposition of organic goods is of crucial importance for the TOC formation in bottom ash. Not only elemental carbon but also the majority of extractable organic carbon are formed in this process. The deposition of condensable pyrolysis products and the oxidation or gasification of char in the furnace bed represent further important processes for the TOC of bottom ash. The mechanism of deposition is not known and should be investigated in future studies. Differences in content and relative distribution of the carbon species between individual bottom ash samples have their origin in varying physical and chemical conditions in the furnace bed. The most important processes for the TOC of flue gas cleaning residues are the whirl up of pyrolysed waste goods from the furnace bed to the combustion chamber and the oxidation of primary and secondary pyrolysis products in the combustion chamber. From the different organic goods in municipal solid waste, those containing cellulose, hemicellulose and/or lignin (e.g. paper, cardboard, wood or cotton) are most involved in TOC formation of solid residues. The hypotheses concerning the incineration processes postulated in this work should be examined by future investigations with aimed experiments in an incinerator under defined process engineering parameters.

The results of TOC characterization made possible evaluations about the long term behaviour of the solid residues in monofills. A comparison of the potential for CO_2 production from microbiological decomposition of organic carbon with the acid neutralizing capacity of the solid residues as well as an estimation of the influence of organic ligands on the mobilization of metals has been carried out. However, because of the high inhomogeneity of the solid residues, especially in the case of bottom ash, the evaluation of the long term behaviour on the basis of average values is basically difficult. In order to answer the question of long term behaviour, field experiments need to be realized.