

Nanomaterialhaltige Abfälle in der Müllverbrennung – Was passiert mit dem Nanomaterial?

Dipl.-Ing. (FH) Julia Zach¹, Dr.-Ing. Michael Jakuttis¹, Dr.-Ing. Ragnar Warnecke², Prof. Dr. Andreas Hornung^{1,3}

1 Fraunhofer UMSICHT, Institutsteil Sulzbach-Rosenberg, An der Maxhütte 1, 92237 Sulzbach-Rosenberg

2 GKS – Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH, Hafenstraße 30, 97424 Schweinfurt

3 Chair in Bioenergy, School of Chemical Engineering, College of Engineering and Physical Sciences, University of Birmingham, UK

Motivation

Nanomaterialien werden in verschiedenen Bereichen wie z. B. in Textilien, Kosmetika oder Verpackungen eingesetzt. Infolgedessen ist davon auszugehen, dass Nanopartikel bzw. nanopartikelhaltige Materialien am Ende ihrer Lebenszyklen entlang der bestehenden Entsorgungspfade in zunehmendem Umfang in Müllverbrennungsanlagen gelangen. Weiterhin ist ein Eintrag von Nanopartikeln über den Abwasserweg in den Klärschlamm zu erwarten, der wiederum zu 55 % (2011) in Deutschland einer thermischen Verwertung zugeführt wird [1].

Dabei ist bisher wenig darüber bekannt wie sich nanopartikelhaltige Materialien in einem Verbrennungsprozess verhalten. Werden Nanopartikel bei der Verbrennung zerstört? Erfolgt eine Freisetzung ins Rauchgas oder bleiben die Partikel in den Verbrennungsrückständen zurück? Bilden sich Agglomerate? Wie effektiv reinigen bestehende Filteranlagen Nanopartikel ab?

Diese bislang ungeklärten Fragen bedürfen auf Grund der steigenden Expositionsmöglichkeit einer systematischen Untersuchung. Mögliche Gefahren müssen frühzeitig erkannt werden, um gegebenenfalls entsprechende Gegenmaßnahmen einleiten zu können. Besonders die Freisetzung in die Luft könnte auf Grund der hohen Mobilität von Nanopartikeln in Organismen Gesundheitsrisiken bergen. Nanopartikel sind alveolengängig und können Zellmembranen durchdringen [2].

Walser et al. befasst sich in Versuchsreihen in einer Abfallverbrennungsanlage in der Schweiz mit dem Verhalten von Nanoceroxid bei der thermischen Verwertung. Als Modellsubstanz wurde nanoskaliges Ceroxid mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 80 nm gewählt. Dies wurde einmalig als Suspension auf den Müll im Bunker aufgegeben oder direkt über dem Feuerraum der Anlage eingedüst. Der Großteil der Partikel wurde strukturell unverändert oder lose gebunden an den Verbrennungsrückständen nachgewiesen. Die Abgasreinigungsverfahren in einer Abfallverbrennungsanlage, deren Rauchgasreinigung dem Stand der Technik entspricht, lassen als Ergebnis dieser Studie keine relevanten Emissionen von inerten Ceroxidnanopartikeln erwarten [3].

Das Umweltbundesamt hat sich mit dem Projekt »Untersuchung möglicher Umweltauswirkungen bei der Entsorgung nanomaterialhaltiger Abfälle in Abfallbehandlungsanlagen« ebenfalls dieser Fragestellung angenommen. Allerdings

wurde hier ein anderes Nanomaterial ausgewählt, um bisherige Studien passend zu ergänzen. Das dreijährige Forschungsvorhaben begann im Oktober 2012 und endet im April 2015. Durch systematische Versuche in Kleinf Feuerungsanlagen im Technikumsmaßstab und Messkampagnen in einer Müllverbrennungs – und Klärschlammverbrennungsanlage soll das Verhalten von nanopartikelhaltigen Abfällen bei der Verbrennung untersucht werden. Dabei sollen Erkenntnisse über Verbleib und Verteilung der Nanopartikel gewonnen werden. Es wird der gesamte Weg vom Abfallstoff über Verbrennung, Filterung des Abgases bis hin zu einer möglichen Freisetzung in die Umwelt betrachtet. Aus den Experimenten sollen letztendlich die Verteilungspfade der untersuchten Nanopartikel in Schlacke und Flugstaub sowie im Abgas nach den Filteranlagen ermittelt und soweit realisierbar quantifiziert werden.

Im ersten Teil des Vorhabens wurden Nanomaterialien mit Holzpellets in einer Kleinf Feuerungsanlage im Technikum bei Fraunhofer UMSICHT verbrannt, um das Verhalten von Nanomaterialien während der Verbrennung zu verstehen und erste Hinweise über die möglichen Verteilungspfade von Nanopartikel zu erhalten. Anschließend wurden die Ergebnisse bei Messkampagnen im Müllteil des Gemeinschaftskraftwerks Schweinfurt validiert. Da eine weitere Exposition der Nanomaterialien durch den Abwasserpfad möglich ist, werden zukünftig weitere Messkampagnen an einer Klärschlammverbrennungsanlage durchgeführt.

Im Rahmen dieser Veranstaltung werden schwerpunktmäßig die Ergebnisse der Messkampagnen in Schweinfurt vorgestellt.

Wahl der Modellsubstanz Nanotitandioxid

Bei der Studie von *Walser et al.* wurde nanoskaliges Cerdioxid als Modellsubstanz verwendet, welches wegen seines hohen Schmelzpunkts, seines inerten Verhaltens und seines Preises ausgewählt wurde [3]. Dieses Schmelz- und Reaktionsverhalten findet man auch bei Titandioxid. Als Modellsubstanz für folgende Versuche wurde daher nanopartikuläres Titandioxid (Herstellerangabe Primärpartikelgröße ca. 10 nm) festgelegt.

Gründe für die Wahl sind das hohe Aufkommen in Konsumgütern und somit der zunehmende Anfall bei Abfallverbrennungsanlagen und Kläranlagen am Ende des Lebensweges der Produkte. Nach bisherigen Erkenntnissen bilden Silber und Titandioxid hinsichtlich ihrer Marktverbreitung die relevantesten synthetischen Nanomaterialien [4].

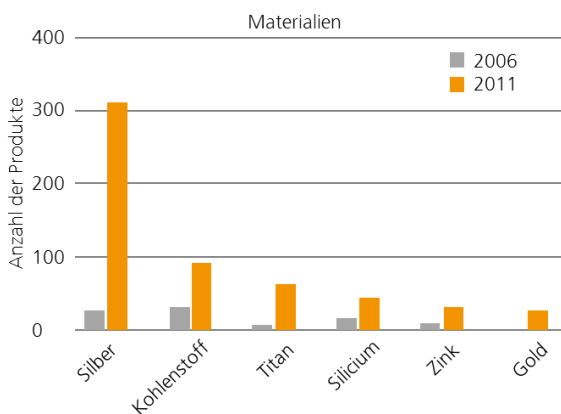


Abbildung 1: Anzahl von nanomaterialhaltigen Konsumprodukten, Zuwachs um 512 % seit 2006 [4]

Nanotitandioxid wird in vergleichbaren Mengen wie Nanosilber kommerziell eingesetzt, wobei der Anschaffungspreis von Nanotitandioxid im Vergleich zu Nanosilber deutlich günstiger ist. Nanotitandioxid wird vorwiegend als Zusatzstoff in Farben und Lacken und als UV-Schutz in Kosmetika, Textilien und Kunststoffen verwendet. Zudem kommt es in seiner photokatalytischen Modifikation als selbstreinigende Oberflächenbeschichtung von beispielsweise Glas zum Einsatz [5].

Messtechnik und Analytik

Bei den Verbrennungsversuchen wird die fraktionierte Partikelsammlung aus dem Rauchgas mittels eines 13-stufigen Kaskadenimpaktors der Firma Dekati realisiert.

Hierbei wird ein Teil des Rauchgases isokinetisch abgesaugt und die Partikel entsprechend ihres aerodynamischen Durchmessers von ca. 10 µm bis 30 nm auf den jeweiligen Impaktorplatten abgeschieden und somit der Gesamtstaub fraktioniert. Unter Zuhilfenahme eines Absolutfilters erweitert sich der Trennbereich bis nahezu 0 nm.

Alle Fraktionen werden mittels ICP-MS (Inductively Coupled Plasma mit mass spectroscopy) auf ihren Elementgehalt Titan analysiert. Das Nanomaterial wird als Titandioxid in allen Versuchen zugegeben, mittels ICP-MS wird der Gehalt an Titan erfasst. Daher wird in der weiteren Beschreibung einheitlich Titan als Referenzgröße herangezogen. Proben mit erhöhten Konzentrationen werden zusätzlich mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

Modellversuche im Technikumsmaßstab

Erste Ergebnisse aus Versuchen im Technikumsmaßstab (Feuerung 100 kW) haben gezeigt, dass Titan überwiegend in den Impaktorstufen > 300 nm detektiert werden konnte. Zufgeführt wurde das Titan in Form von Titandioxid mit einer Primärpartikelgröße von 10 nm mit dem Brennstoff Holz. Dies weist darauf hin, dass das zugegebene nanoTiO₂ agglomeriert bzw. aggregiert. Das detektierte Titan ist direkt dem Nanomaterial zuzuordnen, da Holz als Brennstoff keinen Titangehalt aufweist.

Die Untersuchung der Staubproben mittels Rasterelektronenmikroskop zeigen neben der fein verästelten Struktur des Staubes auch deutliche Einschlüsse an hellen Partikeln. Diese Bereiche im Größenbereich um 1 µm wurden gezielt auf ihren Elementgehalt mittels EDX analysiert und das Vorhandensein von Titan bestätigt.

Der Anteil an Titan in der Rostasche und im Rauchgas bzw. Flugstaub wurden bestimmt. Mittels der dargestellten Titananalytik kann zusammen mit den aufgegebenen Brennstoff- und Titanmengen eine Bilanz über einen gesamten Versuch erstellt werden. Aus den ermittelten Werten ergibt sich ein Verbleib von 80-98 % des wiedergefundenen Titans in der Rostasche. Nur ein Anteil von 0,05-2 % wird in das Rauchgas überführt. Die Wiederfindungsrate des eingesetzten Titans lag bei den Versuchen zwischen 70 und 130 %.

Hinsichtlich der verschiedenen Formen der nanoTiO₂-Zugabe – als oberflächliche Auftragung auf Holzpellets, einpelletiert, als Mischung mit nanoTiO₂-haltigen Kunststoffgranulat – konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Die Handhabung der Nanomaterialzugabe zum Brennstoff ist bei der oberflächlichen Aufbringung in Form einer Suspension deutlich einfacher als die Einpelletierung oder die Einbringung in Kunststoffgranulat. Darüber hinaus würde durch die Zugabe von Kunststoffgranulat in den benötigten Mengen den Heizwert des Inputs und somit das Verbrennungsverhalten deutlich beeinflussen. Aus diesem Grund wurde die oberflächliche Auftragung der Nanotitanoxid Suspension auf den Brennstoff in den Messkampagnen im GKS Schweinfurt gewählt.

Praxisuntersuchungen im GKS Schweinfurt

Der Müllteil im Schweinfurt, GKS, besitzt drei Linien mit einem Abfalldurchsatz von ca. 8 Mg/h pro Linie. Da jede Linie ihre separate Abgasreinigungsstrecke besitzt, können die Versuche auf eine Linie beschränkt werden. Zur Rauchgasreinigung durchläuft das Abgas aus der Abfallverbrennung die Komponenten SNCR zur Entstickung, Multizyklon, Sprühtrockner, Gewebefilter und Wäscher.

Nach Referenzmessreihen zur Bilanzierung des Ist-Standes der Flugstäube und Verbrennungsrückständen und zur Messung der Hintergrundbelastung an Titan wurden zwei Messkampagnen mit Einbringung an Nanomaterial in der MVA durchgeführt.

Einbringung des Nanomaterials in den Inputstrom

Aus Staubmessungen des beteiligten Partners GKS Schweinfurt ist ein Titangehalt in Aschen, Schlacken und Rauchgas bekannt (ca. 0,2 Massen-%). Um eine deutliche Erhöhung des Titangehalts durch Zugabe von Nanotitandioxid detektieren zu können, wurde bei einem Abfalldurchsatz von 8 Mg/h und einem gewünschten Titangehalt von 0,5 Massen-% bei den Versuchen eine 50 %ige Titandioxidlösung bei einem Massenstrom von etwa 80 kg/h zugegeben.

Das Ziel der Untersuchungen ist eine realitätsnahe Betrachtung der Verteilungspfade von nanomaterialhaltigen Abfällen bei der thermischen Verwertung. Eine Einbringung des

Nanomaterials nach der Feuerung als möglicher Eintragungsort des Nanotitandioxids wurde aus diesem Grund ausgeschlossen. Basierend auf den Ergebnissen der Versuche im Technikumsmaßstab wurde eine oberflächliche Auftragung des Nanomaterials auf den Brennstoff Müll gewählt. Eine gleichmäßige Zugabe konnte über die Löschwasser-eindüsung in den Aufgabetrichter der Verbrennungslinie erreicht werden. Dieser wird von oben mit dem Kran befüllt und am unteren Ende mit einem Stößel quasi-kontinuierlich auf den Verbrennungsrost entleert. Somit ist eine gleichmäßige Bewegung des Abfalls im Aufgabetrichter gegeben und durch die konstante Eindüsung des Nanomaterials über sechs am Umfang verteilte Düsen eine gute Vermischung von Abfall und Titandioxid zu erwarten. Das Nanomaterial wurde automatisiert mit einer Pumpe mit konstanter Drehzahl in die Wasserleitung eingebracht. Die Auftragung des Nanomaterials durch manuelles Aufsprühen der Suspension direkt in den Mülltrichter wurde aus sicherheitstechnischen Gründen ausgeschlossen. Zudem erfolgt die Beschickung des Mülltrichters im Dreiviertelstundentakt, sodass keine homogene Verteilung des Nanomaterials im Brennstofffluss möglich wäre. Um einen stationären Zustand während der Versuchsreihen in der Abfallverbrennungsanlage zu erreichen und Anlagerungseffekte des Nanomaterials an Anlagenteilen zu minimieren, wurde die Suspension insgesamt über einen Zeitraum von zehn Stunden gleichmäßig zugegeben. Die Dosierung des Nanomaterials zum Brennstoff wurde sechs Stunden vor der ersten Messung gestartet.

Mess- und Probenahmestellen

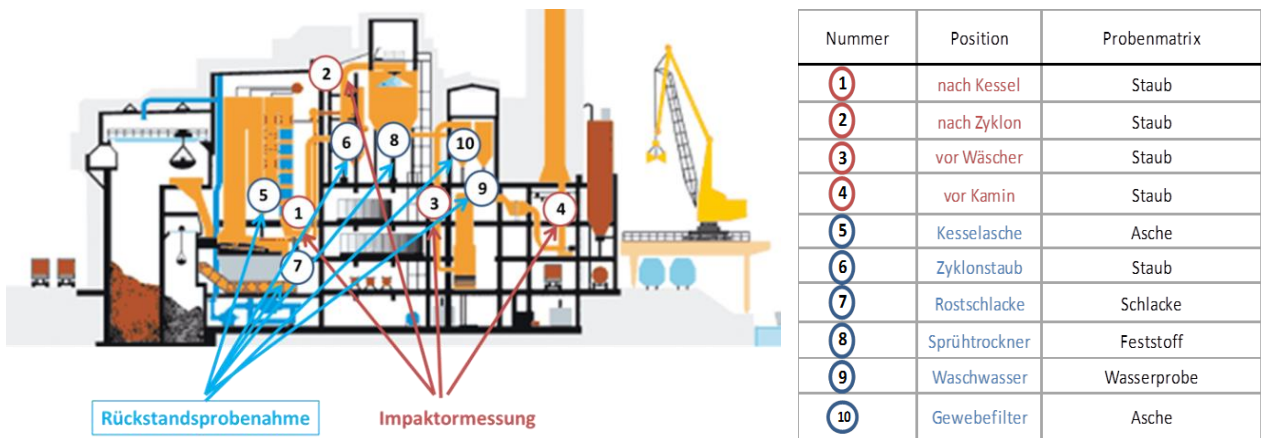


Abbildung 1: Messstellenplan GKS Schweinfurt

Zur möglichst vollständigen Bilanzierung und Ermittlung der Verteilungspfade der Nanopartikel werden sowohl verschiedene Verbrennungsrückstände, anfallende Feststoffe und Wasserproben der Abgasreinigungsanlagen, sowie das Rauchgas mittels Kaskadenimpaktoren untersucht. Abbildung 1 zeigt die herangezogenen Messpunkte in der Müllverbrennungsanlage. Die roten Ziffern zeigen die kontinuierlichen Impaktormessungen im Rauchgas, die blauen Zahlen die diskontinuierliche Rückstandsprobenahme.

Bei den Messungen zur Ermittlung der Referenzwerte und den Messungen während der Titandioxideindüsung wurden gleichzeitig an drei verschiedenen Messstellen Impaktormessungen zur Beprobung des Rauchgases durchgeführt und an weiteren Messstellen Rückstandsproben entnommen. Alle Proben wurden einer spektroskopischen Untersuchung mit Hilfe eines ICP-MS unterzogen, um jeweils den Anteil an Titan in den Proben zu erfassen. Zur Betrachtung einzelner Rauchgasreinigungskomponenten wurden die Impaktormessungen parallel mit zwei 13-stufigen Impaktoren der Firma Dekati vor und nach der jeweiligen Rauchgasreinigungseinheit durchgeführt. Im Einzelnen wurden die Reinigungsstufen Multizyklon, Sprühabsorber, Gewebefilter und Wäscher vermessen. Die Bewertung der gereinigten Abluft erfolgte durch eine parallele dritte Langzeit-Impaktormessung an einer Messstelle direkt vor dem Kamin. Zur Abreinigung der Wärmetauscher wird nach gewissen Zeitabständen die abgelagerte Staubschicht mittels Druckluft abgeblasen. Während diesem Rußblasen können sehr hohe Staubgehalte detektiert werden. Um mögliche Ablagerungserscheinungen des eingebrachten Nanomaterial zu ermitteln, erfolgte an allen Messtagen eine weitere Impaktorbeprobung direkt nach dem Multizyklon während des Rußblasens.

Verteilungspfade in Schlacke, Filterstaub, Abgas

Es wurden Proben von den Verbrennungsrückständen Rostschlacke, Kesselasche aus dem 2. bis 4. Zug und Entschlackerwasser entnommen. Zur Beurteilung der Abscheideleistung der einzelnen Filterstufen wurden ebenfalls die Rückstände aus der Rauchgasreinigung untersucht. Hier wurden die Zyklonasche, die Sprühabsorberasche, die Gewebefilterasche und das Waschwasser der 1. und 2. Stufe des Wäschers beprobt.

Vergleicht man die Analysenergebnisse der Referenzmessung mit der Messung bei Eindüsung des Nanomaterials Titandioxid, so kann man eine deutliche Erhöhung des Titangehalts in der Rostschlacke (von 0,6 Massen-% auf 2,2 Massen-%) und der Kesselaschen (Kesselasche 2.+ 3. Zug: Erhöhung um 1,3 Massen-%, Kesselasche 4. Zug: Erhöhung um 0,7 Massen-%) erkennen. Im Entschlackerwasser konnte in beiden Messreihen kein Titan detektiert werden.

In den Rückständen der Rauchgasreinigung wies die Zyklonasche beim Vergleich eine leichte Erhöhung des Titangehalts um 0,4 Massen-% auf. Bei der Eindüsung des Titandioxids konnte in der Sprühabsorberasche ein 5-fach höherer Titangehalt (von 0,1 auf 0,5 Massen-% Titan) und in der Gewebefilterasche eine Erhöhung des Titangehalts um 0,02 Massen-% Titan detektiert werden. In den Waschwasserproben wurde Titan weder während der Referenzmessung noch während der Titaneindüsung detektiert. Die Mittelwerte ergeben sich aus jeweils 2 Messkampagnen.

In allen Impaktormessung wurde abgasseitig keine signifikante Menge des eingebrachten Titandioxids wiedergefunden. Allerdings wurden in allen Impaktorproben geringe Titangehalte detektiert werden. Diese wiesen aber beim Vergleich der Referenzmessung und während der Messung mit Titandioxideindüsung keine erhebliche Erhöhung des Titangehalts auf. Der Titangehalt liegt sowohl bei der Referenzmessung als auch bei der Messung mit Titandioxideindüsung bei etwa 1- 2 Massen-% im impaktierten Staub.

Zudem zeigte das Rußblasen keine Auswirkung auf die Erhöhung des Titangehalts der genommenen Rückstände und des Flugstaubs.

Die Abgasmessung direkt vor dem Kamin ergab bei Referenz- und Titanmessung eine ähnliche minimale Titankonzentration von $6 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$, tr., wobei 0,3 % dieser Titankonzentration im Bereich kleiner 100 nm detektiert wurde. Dies entspricht etwa 18 ng Nanotitan/ Nm^3 , tr.. Das Nanomaterial kann somit massenmäßig effektiv in der MVA abgeschieden werden.

Zusammenfassung

Aus den dargestellten Ergebnissen kann die Annahme getroffen werden, dass das eingebrachte Nanomaterial Titandioxid hauptsächlich in den Rückständen der thermischen Verwertung aufkonzentriert wird. Eine endgültige Bilanz steht hierbei noch aus. In den Verbrennungsrückständen Rostasche und Kesselasche konnte durch die Titandioxideindüsung eine starke Erhöhung des Titangehalts nachgewiesen werden. Der Titangehalt der Rostschlacke erhöhte sich um mehr als das Dreifache der vorhandenen Hintergrundbelastung. In den Kesselaschen konnte in etwa eine Verdopplung des Titangehalts nachgewiesen werden. Durch die eingesetzte Rauchgasreinigung (vor allem Gewebefilter) wird eine hohe Staub- und Titanabscheidung gewährleistet. In den Rückständen der Rauchgasreinigung (Zyklonasche und Sprühabsorberrückstand) erhöhte sich der Titangehalt durch die Eindüsung des Nanomaterials Titandioxid um ein Viertel des vorliegenden Titananteils. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass das Nanomaterial Titandioxid, wie auch der als Hintergrund vorhandene Titangehalt während der thermischen Verwertung von Abfällen in der Müllverbrennung nicht in die gereinigte Abluft gelangen und effektiv durch die Rauchgasreinigung abgeschieden werden.

- [1] Statistisches Bundesamt: Umwelt Abfallentsorgung – Vorläufiger Ergebnisbericht für ausgewählte Entsorgungsanlagen. Datenerhebung (2011)
- [2] <http://nano.dguv.de/praevention/exposition/>
- [3] Walser, T. et al.: Persistence of engineered nanoparticles in a municipal solid-waste incineration plant. Nature Nanotechnology 7 (2012), S. 520–524
- [4] <http://www.nanotechproject.org>
- [5] Fries, R. et al.: Nano-Titandioxid – Teil 1: Grundlagen, Herstellung, Anwendung. nanotruster dossiers Nr. 033 (2012)