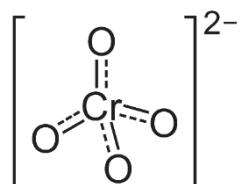


Abschlussbericht

ChromatEx

**Verfasser**

Andreas Gauer

**Verantwortlich**

Prof. Dr. Rainer Bunge

Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik

Oberseestrasse 10

8640 Rapperswil

Tel: 055 222 48 60

Datum: 06.11.2018

Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)

Sur mandat de l'Office fédéral de l'environnement (OFEV)

Su mandato dell'Ufficio federale dell'ambiente (UFAM) 1

Commissioned by the Federal Office for the Environment (FOEN)

Zusammenfassung und Empfehlungen

Hintergrund

Bei der Holzverbrennung entsteht das leicht wasserlösliche, toxische Chromat, das sich in der Holzasche anreichert. In Zukunft soll die Co-Ablagerung von Holzasche und Schlacke auf Deponien der Klasse D gestattet werden. Durch diese Änderung der VVEA wird das elektrochemische Reduktionspotenzial eines Abfalls (KVA-Schlacke) benutzt, um einen anderen Abfall (Holzasche) durch eine "Chromatentgiftung" ablagerungsfähig zu machen. Durch diesen pragmatischen und innovativen Ansatz werden diverse frühere Probleme im Vollzug der Holzaschenentsorgung entschärft und er wird von der Holzaschenbrache sehr positiv aufgenommen.

Aufgabenstellung und Vorgehen

Ziel dieser im Auftrag der BAFU durchgeführten Studie war es zu untersuchen, wie viel Chromat in typischen KVA-Schlacken, wie sie nach einer Aufbereitung in Deponien abgelagert werden, reduziert wird und ob diese Fixierung unter deponietypischen Bedingungen langzeitstabil ist. Auf dieser Basis wurde ermittelt, wie hoch das Holzasche/KVA-Schlacken -Verhältnis mindestens sein muss, um auch sehr hoch mit Chromat belastete Holzaschen sicher zu reduzieren.

Um diese Fragen zu beantworten, wurde am UMTEC eine Reihe von Versuchen mit trocken und nass ausgetragener KVA-Schlacke und wässrigen Chromatlösungen durchgeführt. In den Laborversuchen zur Bestimmung des Chromatfixierungspotentials von KVA-Schlacke wurde mit Probemengen bis fünf Kilogramm gearbeitet. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde ein einfaches Modell erstellt, das die Fixierung von aus Holzasche eluierendem Chromat im Schlacken-Deponiekörper simuliert.

Die Ergebnisse der Modellierung wurden im Technikumsversuch anhand eines "Modellkompartiments" verifiziert. Dieser Versuch wurde mit Gemischen von 200 kg Schlacke und 20 kg Holzflugasche mit einem Chromatgehalt von 60 mg Cr(VI)/kg durchgeführt.

Ergebnisse

KVA-Schlacke fixiert Chromat, wie in der Hypothese vermutet. Je höher die Konzentration der Chromatlösungen ist und je länger die Schlacke mit den Lösungen in Kontakt ist, desto mehr Chromat wird fixiert. Dies zumindest für die hier betrachteten Zeiträume von einigen Wochen. Offensichtlich das Fixierungspotential der Schlacke stark durch die korrosionsbedingten, "aktivierten Metalloberflächen" bestimmt ist, welche bei Wasserkontakt im alkalischen Milieu nach und nach freigelegt werden.

In mehrere Wochen feucht gelagerter, "gealterter" Schlacke ist keine Abnahme des Fixierungspotentials feststellbar. Frisch fixiertes Chromat ist zu etwa einem Drittel wieder mit NaCl auswaschbar (reversibel gebunden), dieser Anteil wird aber nach dreimonatiger Lagerung um den Faktor Drei kleiner. Die Chromatfixierung darf aufgrund der Ergebnisse als langzeitstabil bezeichnet werden. Es ist anzunehmen, dass das nicht reversibel gebundene Chromat tatsächlich reduziert und damit inaktiviert wird.

Aus den Resultaten der Modellierung wird ein Mischungsverhältnis von Holzasche zu KVA-Schlacke von 1:10 empfohlen. Der Technikumsversuch bestätigte dies; es wurde das gesamte Chromat aus der Holzasche in der KVA-Schlacke fixiert. KVA-Schlacke ist in der Tat sehr gut dazu geeignet, die mit der Ablagerung von Holzaschen verbundene Chromatproblematik zu lösen.

Es kann aufgrund der im Technikumsversuch gemessenen Ammonium- und Schwermetallmengen im Sickerwasser nicht ausgeschlossen werden, dass aus der Holzasche eluierende Stoffe zur Mobilisierung von Schadstoffen aus KVA-Schlacke führen. Hier besteht vertiefter Untersuchungsbedarf zu potentiellen Wechselwirkungen.

Empfehlungen

1. Das Mischungsverhältnis Holzasche zu KVA-Schlacke soll wenigstens 1 zu 10 betragen. So können auch sehr hoch mit Chromat belastete Aschen sicher reduziert werden, und allfällige Unterschiede der Schlacken hinsichtlich Fixierungspotential ausgeglichen werden. Dies ist eine recht konservative Empfehlung. Es ist davon auszugehen, dass in der Realität auch ein Mischungsverhältnis 1:5 ausreichen würde.
2. Frische Schichten von Holzasche und Schlacke (respektive Gemische) sollten über einem wenigstens mehrere Meter mächtigen, alten Schlackendeponiekörper ausgebracht werden um die Möglichkeit eines Chromatdurchbruchs ins Sickerwasser der Deponie aufgrund von präferentiellen Fliesswegen zu minimieren.
3. In den ersten beiden Jahren der Co-Ablagerung von Holzasche und Schlacke sollten auf ausgewählten Deponien detaillierte Untersuchungen zur Sickerwasserbelastung durch Chromat und ggf. auch andere Schadstoffe wie Schwermetalle (vor allem Cu) durchgeführt werden. Hierzu könnten entsprechende Vorrichtungen eingebaut werden, insbesondere Drainagerohre, die z.B. übereinander mit jeweils 2 m Höhendifferenz in den anwachsenden Schlackenkörper eingegraben werden und eine höhengestaffelte Beprobung des Sickerwassers ermöglichen.
4. Die Holzaschschicht wird erstens leicht durch Wind verfrachtet, und sie neigt zweitens nach Beregnung zur Bildung von Stauschichten, die das kontinuierliche Versickern des Wassers verhindern. Um Windverfrachtung und oberflächliches Abfliessen des Niederschlags zu verhindern, soll die Holzascheschicht nicht einfach auf die Schlackenschicht aufgelegt werden. Sie sollte zumindest in die oberste Schlackenschicht eingearbeitet werden (z.B. mittels Plug, Egge, Fräse) und anschliessend abgewalzt werden.
5. Zurzeit reicht die Kapazität der in der Schweiz ausgebrachten 840'000 t Schlacke bei dem Mischungsverhältnis 1:10 aus um die aktuell 72'000 t Holzasche aufzunehmen. Bei den im Rahmen der Energiewende zu erwartenden ansteigenden Holzaschemengen könnte die Kapazität an KVA-Schlacke allerdings bereits in wenigen Jahren knapp werden. Im Sinne einer langfristig nachhaltigen Lösung, sollte die Möglichkeit einer Verringerung des Mischungsverhältnisses auf 1:5 untersucht werden.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung und Empfehlungen	i
1 Einleitung	1
1.1 Deponierung von Holzaschen.....	1
1.2 Aufgabenstellung.....	2
1.3 Vorgehen	2
2 Chemische Reduktion von Chrom (VI) zu Chrom (III)	3
2.1.1 Grundlagen Cr(VI) (Chromat)	3
2.1.2 Reduktion durch Eisen(II) Ionen.....	3
2.1.3 Reduktion durch Metallkorrosion	4
2.1.4 Reduktion in Behandlungsanlagen mittels Fe(II)-Lösungen	5
3 Material und Methoden	6
3.1 Terminologie.....	6
3.2 Material und Analytik.....	6
3.2.1 Chromat-Analytik	6
3.2.2 Material und Geräte für Fixierungsversuche	7
3.3 Beschaffung Probenmaterial.....	7
3.4 Übersicht zu den Versuchsreihen.....	7
4 Laborversuche und Auswertung.....	10
4.1 Vorversuch 1: Chromatreduktion durch frische Metalloberflächen	10
4.1.1 Versuchsbeschreibung Vorversuch 1	10
4.1.2 Ergebnisse und Auswertung Vorversuch 1	10
4.2 Vorversuch 2: Chromatreduktion durch molekularen Wasserstoff	11
4.2.1 Versuchsbeschreibung Vorversuch 2	11
4.2.2 Ergebnisse und Auswertung Vorversuch 2	11
4.3 Fixierungsversuch VF1: Chromatfixierung in frischer KVA-Schlacke	11
4.3.1 Versuchsbeschreibung VF1	11
4.3.2 Ergebnisse und Auswertung VF1	12
4.4 Fixierungsversuch VF2: Chromatfixierung in alternder KVA-Schlacke bei Langzeitkontakt mit Chromatlösung	13
4.4.1 Versuchsbeschreibung VF2	13

4.4.2	Ergebnisse und Auswertung VF2	14
4.4.3	Interpretation der Versuche VF2.....	14
4.5	Fixierungsversuch VF3: Chromatfixierung von gealterter Schlacke	15
4.5.1	Versuchsbeschreibung VF3	15
4.5.2	Ergebnisse und Auswertung VF3	15
4.5.3	Interpretation der Versuche VF3.....	16
4.6	Auswaschversuche VA1, VA1-1, VA2: Reversible Chromatfixierung	16
4.6.1	Versuchsbeschreibung Auswaschversuche VA1, VA1-1, VA2.....	16
4.6.2	Ergebnisse und Auswertung VA1, VA1-1, VA2	17
4.6.3	Interpretation der Ergebnisse VA1, VA1-1 und VA2.....	19
4.7	Kaskadenversuch	19
4.7.1	Versuchsaufbau und Durchführung Kaskadenversuch	19
4.7.2	Ergebnisse und Auswertung Kaskadenversuch.....	20
4.7.3	Interpretation Kaskadenversuch	22
5	Modellierung der Chromatreduktion in KVA-Schlackenkompartiment.....	23
5.1	Aufbau des Schichtenmodells	23
5.2	Ergebnisse und Diskussion	23
6	Technikumsversuch	25
6.1	Aufbau Technikumsversuch.....	25
6.2	Versuchsdurchführung und Probenahme	25
6.3	Ergebnisse Technikumsversuche	26
6.3.1	Beobachtungen zum Versuchsablauf.....	26
6.3.2	Eluate	27
6.3.3	Sickerwasser.....	27
6.4	Interpretation Technikumsversuch.....	30
7	Diskussion	32
7.1	Chromatfixierungspotential von KVA-Schlacke und Langzeitstabilität der Fixierung	32
7.2	Mischungsverhältnis von Holzasche und KVA-Schlacke auf der Deponie.....	32
7.3	Schadstoffmobilisierung in KVA-Schlacke durch aus Holzasche eluierende Stoffe.	33
7.4	Empfehlungen zur Co-Ablagerung von KVA-Schlacke und Holzaschen.....	34

8	Quellenverzeichnis.....	35
9	Bericht Bachema.....	36

1 Einleitung

Holzfeuerungen sind erneuerbare Energiequellen und sollen zur Energiewende beitragen. Als Abfallprodukt von Holzfeuerungen entstehen Holzaschen, welche neben Mineralstoffen auch teils giftige oder krebserregende organische Stoffe und Schwermetalle enthalten. Holzaschen gelten deswegen als Abfall und müssen Vorschriftsgemäss entsorgt werden. Problematisch bei der Holzascheentsorgung ist vor allem das leicht wasserlösliche Chromat. Gemäss Holzenergie Schweiz fielen im Jahr 2015 rund 72'000 t Holzasche an, welche auf Deponien abgelagert wurden [2]. Seit 1. Januar 2016 ist die VVEA in Kraft. Bett- und Rostaschen von Holzfeuerungen wurden in der Vergangenheit ohne Analyse auf Inertstoffdeponien (analog VVEA Typ B) gebracht. Mit Einführung der VVEA entfällt diese Möglichkeit. Da man von Schlacken aus der Kehrichtverbrennungsanlagen (KVA-Schlacke) weiss, dass ebenfalls viel Holz mitverbrannt wird, die Chromatgrenzwerte jedoch nicht überschritten werden, geht man von einem gewissen Reduktionspotential der KVA-Schlacke aus. Eine grobe Abschätzung der Holzanteile im Siedlungskehricht (auf Grundlage der vom BAFU 2012 vorgelegten „Zusammensetzung von Siedlungsabfällen [3]“) ergibt etwa 30 % Holz. Im vorliegenden Projekt wird untersucht, inwiefern dieses Reduktionspotential der KVA-Schlacke im Rahmen einer gemeinsamen Ablagerung zur Chromatreduktion bei Holzaschen genutzt werden kann.

1.1 Deponierung von Holzaschen

Die VVEA zeigt Wege auf, wie Holzasche entsorgt werden kann, allerdings sind diese nicht auf alle Aschen anwendbar. So bleibt zum Beispiel offen, was mit Aschen aus der Frischholzverbrennung geschehen soll, da es sich dabei nicht um Aschen aus der «thermischen Behandlung von Holz» (VVEA Anhang 5 Abs.4), also aus der Abfallbehandlung handelt, sondern diese Asche aus der Energiegewinnung stammt.

Eine Aufspaltung der Holzaschen in „Flugaschen“ und „Bettaschen“ und die Zuweisung mittels chemischer Analytik in verschiedene Qualitätsklassen, die wiederum, mit oder ohne Vorbehandlung, in verschiedenen Typen von Deponien entsorgt werden, ist zumindest bei kleinen und mittleren Feuerungen weder praktikabel noch kontrollierbar. Erforderlich ist eine robuste Lösung.

Holzasche soll darum in Zukunft zusammen mit KVA-Schlacke in Deponien Typ D abgelagert werden. Hierzu ist eine Änderung der VVEA erforderlich, welche im September 2018 in Kraft trat.

Holzaschen erfüllen den für den Deponietyp D geforderten Grenzwert für Chromat (Cr(VI)) [0.5 mg Cr(VI)/kg] praktisch nie. In der Schlacke liegen aber verschiedene Inhaltsstoffe vor, die potenziell dazu geeignet sind, das aus der Holzasche eluierende Chromat zu fixieren und inaktivieren. Vor allem drei Mechanismen spielen hierbei eine Rolle:

1. Fällung als schwerlösliche Verbindung (PbCrO₄; BaCrO₄...)
2. Adsorption der Chromat-Anionen an dafür geeigneten Oberflächen (z.B. Physisorption an positiv geladenen Oberflächen)

3. Elektrochemische Reduktion, wodurch das schädliche Chromat aus der Holzasche in unschädliches Cr(III) umgewandelt wird.

Bei den Mechanismen 1 und 2 kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Reaktionen unter deponietypischen Bedingungen reversibel sind, also dass das Chromat bei veränderten chemischen Bedingungen wieder freigesetzt wird. Der Fokus dieser Arbeit liegt daher auf dem Mechanismus 3, also der elektrochemischen Reduktion. Hierbei wird das Chromat „zerstört“ und daher ist eine Re-Mobilisierung unter deponietypischen Redoxbedingungen nicht zu erwarten.

1.2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, die Annahmen für die geplante VVEA-Änderung experimentell zu betätigen. Wichtige Fragestellungen, die beantwortet werden müssen, sind folgende:

1. Wie viel Chromat können typische KVA-Schlacken, wie sie nach einer Aufbereitung in Deponien abgelagert werden, reduzieren (in mg Chromat pro kg Schlacke)? Auf dieser Basis soll abgeschätzt werden, wie hoch das KVA-Schlacken/Holzasche-Verhältnis mindestens sein muss, um auch sehr hoch mit Chromat belastete Holzaschen sicher zu reduzieren.

2. Ist die Fixierung von Chromat unter deponietypischen Bedingungen langzeitstabil? Dies erfordert, dass die Chromatreaktion auch bei markant geänderten Redoxbedingungen irreversibel ist. Im Laufe der Zeit wird der pH in Schlackendeponien absinken (z.B. durch Auswaschung der hochalkalischen Inhaltsstoffe sowie durch Carbonatisierung mit Luft-CO₂) und es ist nicht ausgeschlossen, dass langfristig eine (partielle) Aerobisierung des Deponiekörpers, zumindest in dessen oberen Bereichen, stattfindet.

1.3 Vorgehen

Um diese Fragen zu beantworten wurde am UMTEC eine Reihe von Versuchen mit trocken und nass ausgetragener KVA-Schlacke und wässrigen Chromatlösungen durchgeführt. In den Laborversuchen zur Bestimmung des Chromatfixierungspotentials von KVA-Schlacke wurde mit Probemengen bis fünf Kilogramm gearbeitet. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde ein einfaches Modell erstellt, das die Fixierung von aus Holzasche eluierendem Chromat im Schlacken-Deponiekörper simuliert.

Die Ergebnisse der Modellierung wurden im Technikumsversuch anhand eines "Modellkompartiments" verifiziert. Dieser Versuch wurde mit Gemischen von 200 kg Schlacke und 20 kg Holzasche durchgeführt.

Aus den Erkenntnissen der zahlreichen Versuchsreihen wurden Empfehlungen ausgearbeitet.

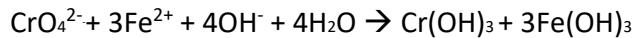
2 Chemische Reduktion von Chrom (VI) zu Chrom (III)

2.1.1 Grundlagen Cr(VI) (Chromat)

Chrom ist ein Schwermetall und liegt in Spuren im Boden vor. Pflanzen nehmen Chrom auf und lagern es in der Biomasse ein. Dreiwertige Chromverbindungen spielen eine wichtige Rolle in verschiedenen Stoffwechselprozessen, sind schlecht wasserlöslich und die Bioverfügbarkeit ist limitiert. Bei der Verbrennung von Biomasse entsteht bei oxidierenden Verhältnissen und hohen Temperaturen das sechswertige Chrom Cr(VI), welches das Chromation (CrO_4^{2-}) bildet. Dieses ist krebserregend und erbgutverändernd, sehr gut wasserlöslich und daher gut bioverfügbar.

2.1.2 Reduktion durch Eisen(II) Ionen

Insbesondere Eisen(II)-Ionen sind in der Lage Chromat gemäss folgender Reaktionsgleichung zu reduzieren.



In KVA-Schlacke wird Fe(II) durch die in der hochalkalischen Umgebung ablaufende Korrosion von Eisen gebildet.

In Abbildung 2.1 sind die Redoxbedingungen für Eisen und Chrom skizziert. Die Verhältnisse in Schlackendeponien sind sehr viel komplizierter als dargestellt, z.B. durch die Anwesenheit von Sulfiden und Carbonaten. Gleichwohl kann die Abbildung 2.1 zur Groborientierung dienen. Bei den im Inneren von Schlackendeponien zu erwartenden pH (12.5) und Eh (-0.7...0V) Bedingungen sind folgende Spezies vorherrschend:

- Eisen: $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{FeOxFe}_2\text{O}_3$ ($=\text{Fe}_3\text{O}_4$) und Fe_2O_3
- Chrom: $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, CrO_4^{2-}

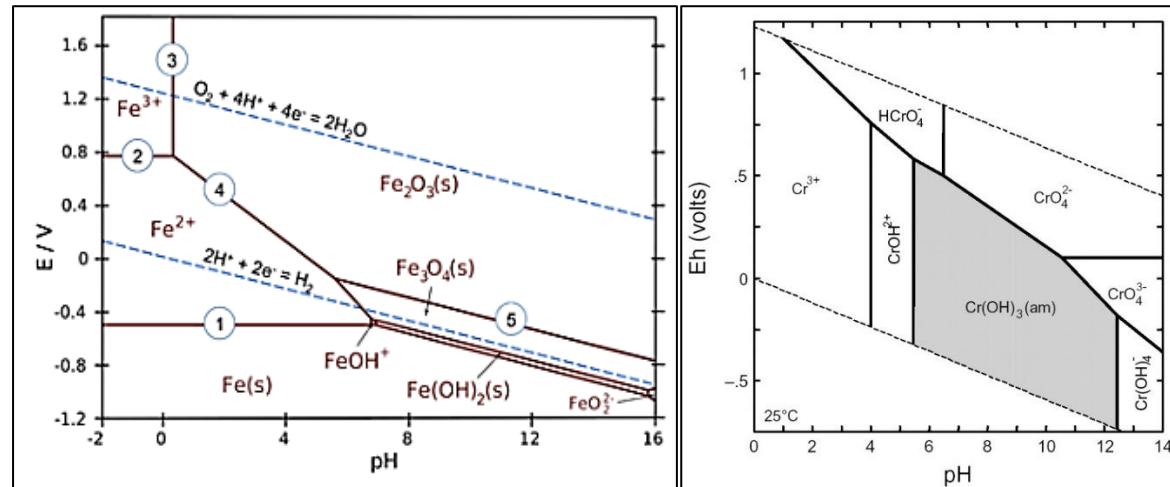


Abb. 2.1: Pourbaix-Diagramme einer Eisenlösung (links) und einer Chromlösung (rechts). Der pH von Schlacke und Holzasche liegt bei ungefähr 12.5. Der eH im Inneren einer Schlackendeponie liegt im negativen Bereich.

Die Eisenspezies sind schwer wasserlösliche Verbindungen, die vor allem gebundenes Fe(II) enthalten. Freies (wasserlösliches) Fe(II) ist also bei diesen Bedingungen nicht zu erwarten, respektive nur sehr lokal, wenn es durch die Korrosion von metallischem Eisen unmittelbar auf den Eisenoberflächen gebildet wird.

Die vorherrschenden Chromspezies sind Cr(III)-Verbindungen. Chromat, welches aus der Holzasche eluiert und in den anaeroben Bereich einer Schlackendeponie eingetragen wird, ist dort nicht stabil, sondern es wird zu Cr(III) reduziert. Als Reduktionsmittel kann z.B. (lokal) Fe(II) direkt dienen oder z.B. auch der bei der Metallkorrosion freigesetzte Wasserstoff H₂. Das entstehende Cr(III) wird in der Schlacke zunächst als schwerlösliches Cr(OH)₃ fixiert und wandelt sich im Laufe der Zeit zusammen mit Eisenspezies zu praktisch wasserunlöslichen „gemischten“ Fe,Cr-Hydroxiden respektive Fe,Cr-Oxiden um. Diese sind auch bei stark variierenden Redoxbedingungen langzeitstabil.

2.1.3 Reduktion durch Metallkorrosion

Wasserstoff ist ein starkes Reduktionsmittel und entsteht bei der Reaktion von Wasser und unedlen Metallen (hier Aluminium).



KVA-Schlacken enthalten auch nach der Aufbereitung noch metallisches Aluminium, welches auf der Deponie korrodiert. Diese Reaktion kommt im neutralen Milieu schnell zum Erliegen, da das Aluminium mit einer schützenden Oxidschicht überzogen wird. Im stark alkalischen Milieu, wie es bei der KVA-Schlacke vorliegt, löst sich diese Schicht jedoch wieder auf und hält die Wasserstoffproduktion dadurch am Laufen. Ähnliche Mechanismen betreffen auch Eisen, welches in KVA-Schlacke in substantieller Menge vorliegt.

Metallkorrosion kann auf zwei Weisen chemisch reduzierend wirken. Erstens kann der gebildete Wasserstoff als Reduktionsmittel wirken, was allerdings zumeist die Gegenwart eines Katalysators erfordert (z.B. Platin oder Nickel). Zweitens können die frisch gebildeten Metalloberflächen im Kontakt mit wässriger Lösung das darin vorliegende Chromat reduzieren. Ein Indiz für die Bildung frischer Metalloberflächen ist die Wasserstoffentwicklung. Kommt diese zum Erliegen, dann werden auch die Metalloberflächen "inaktiv". Aus diesem Grunde wurde bis vor kurzer Zeit angenommen, dass der frisch gebildete Wasserstoff (naszierender Wasserstoff) besonders aggressiv wirkt und für die Reduktion verantwortlich ist. Tatsächlich wirkt aber die frische Metalloberfläche.

Untersuchungen des UMTEC zur Wasserstoffbildung in KVA-Schlacken [1] haben gezeigt, dass die Wasserstoffemission eine Funktion der Schlackenzusammensetzung und des pH-Wertes der Schlacke ist. Einerseits wird der Vorrat an unedlen Metallen (vor allem Al, Zn, Fe) aufgezehrt und andererseits werden auf der Deponie die alkalischen Bestandteile mit dem Niederschlag ausgewaschen, was den pH-Wert senkt und die Reaktion verlangsamt. Das auf Wasserstoffbildung basierte Reduktionspotential der Schlacke wird also mit deren Alter kleiner.

2.1.4 Reduktion in Behandlungsanlagen mittels Fe(II)-Lösungen

Als Vorbehandlung zur Ablagerung nach Anhang 5 Abs. 4.4 VVEA kommt grundsätzlich eine Chromatreduktion in Frage, wie sie z.B. in einer Anlage im Kanton BL betrieben wird. Als Reduktionsmittel dient hierbei Eisen(II), welches meist als FeSO₄ in wässriger Lösung vorgelegt wird. Ein fundamentales Problem ist hierbei die extrem langsame Eluierungskinetik von Cr(VI) aus porösen Partikeln, so wie sie auch in der Holzasche vorliegen. Wenn also die Holzasche mit einer wässrigen Lösung aus Fe(II) versetzt wird, dann reagiert dieses nur mit dem spontan wasserlöslichen Cr(VI), wobei das Cr(VI) zu Cr(III) reduziert wird und das Fe(II) zu Fe(III) oxidiert wird. Nicht reduziert wird hingegen das in porösen Partikeln eingebundene Cr(VI). Dieses diffundiert im Zuge der Behandlung im Verlauf einiger Tage aus den Partikeln heraus und führt dann wieder zu einer Erhöhung der Eluatwerte. Wird hierdurch der Grenzwert überschritten, muss das Chromat durch eine zweite Zugabe von Fe(II) reduziert werden.

Ebenfalls unwirksam ist es, bei der ersten reduzierenden Behandlung ein „Depot“ von Fe(II) in der feuchten Holzasche anzulegen, wenn diese mit Luft in Kontakt ist. In diesem Fall oxidiert das "deonierte" Fe(II) mit dem vorhandenen Luftsauerstoff zu Fe(III) und wird damit unbrauchbar für eine spätere Reduktion von frisch aus größeren Partikeln ausdiffundiertem Cr(VI). Bei den in Holzasche typischerweise vorliegenden sehr hohen Cr(VI)-Konzentrationen (gemessen am Grenzwert 0.5 mg/kg) ist also nicht auszuschliessen, dass nach einer reduzierenden Behandlung mit Fe(II)-Lösung die Cr(VI) Konzentrationen in der behandelten Holzasche innert weniger Tage wieder deutlich ansteigen.

3 Material und Methoden

3.1 Terminologie

In der vorliegenden Studie wird von zwei Senken für Chromat in KVA-Schlacke ausgegangen. Einerseits kann das Chromat durch chemische Reaktionen in der Schlacke reduziert und damit inaktiviert, andererseits kann das Chromat an positiv geladene Oberflächen reversibel adsorbieren und könnte wieder ausgewaschen werden. In den Fixierungsversuchen im Labor wurde gemessen, wieviel Chromat durch Schlacken aus Chromatlösungen entfernt wurde. Diese Menge wird mit dem Term «fixiertes Chromat» beschrieben, der nicht unterscheidet, ob das Chromat tatsächlich reduziert oder reversibel gebunden wurde. Erst die erneute Auswaschung der Schlacke lässt Aussagen über die Verhältnisse dieser beiden Anteile zu. Die Fixierungs- sowie die Auswaschungsversuche wurden aus praktischen Gründen mit kleinen Mengen KVA-Schlacken durchgeführt. Um Resultate direkt vergleichbar zu machen, wurden die Ergebnisse jeweils auf ein Kilogramm Schlacke hochgerechnet.

Der Begriff „Alter“ bezeichnet die Zeitspanne seit der ersten Befeuchtung der KVA-Schlacke. Kommt KVA-Schlacke mit Wasser in Kontakt, entweder beim Nassaustrag direkt oder beim Trockenaustrag beim ersten Niederschlag auf der Deponie, kommen Umwandlungsprozesse und vor allem die chemischen Reaktionen der Aluminium- und Eisenauflösung unter Wasserstoffbildung in Gang: Die Schlacke altert.

3.2 Material und Analytik

3.2.1 Chromat-Analytik

Die Chromanalytik wurde am UMETC mittels Schnelltests photometrisch durchgeführt. Die Eluate und Proben von Schlackenlösungen sind stark gepuffert und hoch alkalisch, was ein Ansäuern der Messproben mit Salpetersäure erfordert. Teilweise sind die Proben verfärbt oder es entstehen bei der Zugabe von Säure trübe Niederschläge. Beides kann die photometrische Chromatmessung stören. In solchen Fällen wurden die Proben verdünnt, bis keine Verfärbung mehr sichtbar ist oder die Proben bei Trübungen zentrifugiert. Folgende Schnelltests und Geräte wurden zur Chromatanalytik verwendet:

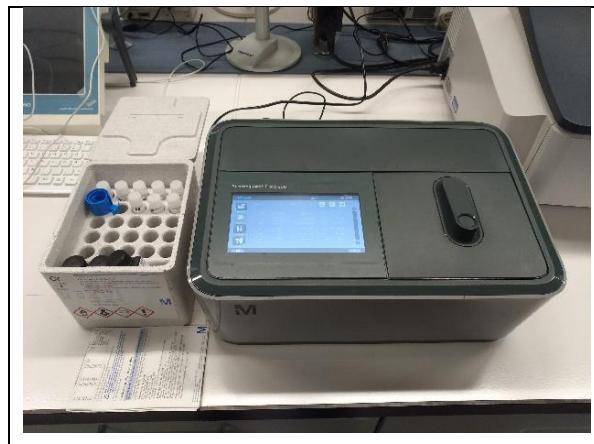
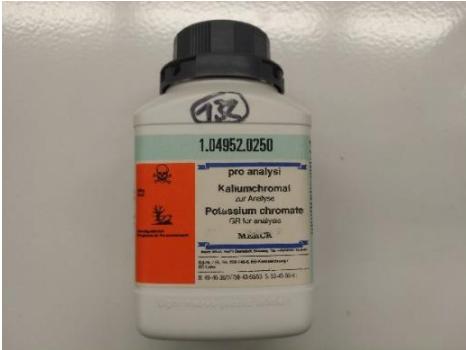


Abb. 3.1: Analysegerät Spectroquant® Prove 300. Weiter für die Chromatanalytik verwendet wurden:

- Chromat-Küvettentest Spectroquant® 14552
- Spectroquant® Chromat Test Kit 114758
- Küvettenheizung Spectroquant® TR 620

3.2.2 Material und Geräte für Fixierungsversuche



Kaliumchromat



Probenbehälter für 24 h Fixierungs- und Auswaschversuche
1 + 2 Liter Schottflaschen



Überkopfschüttler

Heidolph Reax 20/12

- 12 Flaschen
- Drehzahl 1-16 min⁻¹

Abb. 3.2: Materialien für Fixierungs- und Auswaschversuche im Labor.

3.3 Beschaffung Probenmaterial

Für die Versuche wurden im Dezember 2017 Proben von aufbereiteten trocken- und nass ausgetragener KVA-Schlacken beschafft. Die trockene Schlacke stammt von der KEZO Hinwil und wurde vor Ort auf Korngrössen < 12mm abgesiebt. Für die Laborversuche wurde mit Korngrössen der Schlacke < 4mm als Probenmaterial gearbeitet. Die nassausgetragene Schlacke der KVA Linth wurde vor Ort bereits auf die in den Versuchen verwendete Korngrösse von < 4mm abgesiebt.

3.4 Übersicht zu den Versuchsreihen

Zur Klärung der Fragestellungen wurden mehrere Versuchsreihen mit unterschiedlichen Probenmengen durchgeführt. Die Übersicht der Versuchsreihen und der Probenstammbaum sind in Tabellen 3.1 und 3.2 ersichtlich. Die Laborversuche gliedern sich in Fixierungsversuche VF1-VF3 zur Bestimmung des Chromatfixierungspotentials der KVA-Schlacken und die Auswaschungsversuche VA1, VA1-1 und VA3, welche den reversibel gebundenen Anteil des fixierten Chromats untersuchen.

In den Fixierungsversuchen wurde KVA-Schlacke in Chromatlösungen gegeben und beobachtet, wie gross das Fixierungspotential ist, wenn folgende Parameter variiert werden:

- Konzentration der Chromatlösung
- Die Kontaktzeit zwischen KVA-Schlacke und Chromatlösung
- Das Alter der Schlacke zwischen der ersten Befeuchtung und dem Kontakt mit der Chromatlösung. Die Alterung wurde durch feuchte, luftdichte Lagerung simuliert.

Danach wurde in den Auswaschungsversuchen untersucht, wie sich die auswaschbare Menge des Chromats in den verschiedenen Serien verhält. Der Technikumsversuch wird in Kapitel 6 gesondert behandelt.

Tab. 3.1: Übersicht der Labor-Versuchsreihen.

Versuchsreihe	Fragestellung	Versuchsteile
Vorversuch	Reduzieren frische Metall-oberflächen Chromat? Reduziert H ₂ Chromat?	Vorversuche 1 + 2: frische Metalloberflächen und atomarer Wasserstoff
Fixierungs-versuche VF	Chromat-Fixierungspotential von frischer KVA-Schlacke?	VF1: Schlacke in Kontakt mit unterschiedlich konzentrierten Chromatlösungen
	Chromat-Fixierungspotential von alternder und alter KVA-Schlacke?	VF2: Schlacke altert in Kontakt mit Chromatlösung VF3: Schlacke ist gealtert und kommt erst danach mit Chromat in Kontakt
Auswasch-versuche VA	Wieviel des fixierten Chromats ist reversibel gebunden (auswaschbar)?	VA1: Auswaschung VF1 nach drei Monaten Lagerung VA1-1: Zeitliche Veränderung Auswaschbare Mengen in VF1 VA2: Zeitliche Veränderung Auswaschbare Mengen in VF2
Kaskade	Chromat-Fixierungspotential KVA-Schlacke in offenem Kaskadensystem (Säulenversuch)	

Tab. 3.2: Probenstammbaum und Versuchsreihen. [1]: A = gealtert, B= gealtert + ausgespült, (K) = Konzentration 0.3, 1, 3, 100 mg/L.

Fixierungsversuche					Auswaschversuche		
Versuchs serie	Probenbezeichnung	Cr(VI) Lösung mg/L	Kontaktzeit Tage	Alter bei Chromatkontakt Tage	Lagerung + Auswaschung nach x Tagen	Versuchs serie	
VF1	TS1	1	1	0	90	VA1	
	TS3	3	1	0	90		
	TS10	10	1	0	90		
	TS30	30	1	0	90		
	TS100	100	1	0	90		
	TS300	300	1	0	90		
	NS1	1	1	5	90		
	NS3	3	1	5	90		
	NS10	10	1	5	90		
	NS30	30	1	5	90		
	NS100	100	1	5	90		
	NS300	300	1	5	90		
VF2	VF2.1	100	1	0	0	VA2	
	VF2.2	100	2	0	0		
	VF2.4	100	4	0	0		
	VF2.8	100	8	0	0		
	VF2.16	100	16	0	0		
	VF2.36	100	36	0	0		
	VF2.63	100	63	0	0		
VF3	VF3.14.A(K) [1]	100	1	14	-		
	VF3.14.B(K)	100	1	14			
	VF3.49.A(K)	100	1	49			
	VF3.49.B(K)	100	1	49			
·	VA1-1.1	100	1	0	1	VA1-1	
	VA1-1.11	100	1	0	11		
	VA1-1.29	100	1	0	29		
	VA1-1.53	100	1	0	53		
	VA1-1.93	100	1	0	93		

4 Laborversuche und Auswertung

4.1 Vorversuch 1: Chromatreduktion durch frische Metalloberflächen

Zu Beginn wurde in einem Vorversuch verifiziert, ob frische Metalloberflächen, wie in der Einleitung erwähnt, tatsächlich in der Lage sind, in wässrigen Lösungen Chrom (VI) zu Chrom (III) zu reduzieren.

4.1.1 Versuchsbeschreibung Vorversuch 1

In einer Schottflasche wurde 1L einer 0.1 molaren Natronlauge (pH 13) mit 1 mg Cr(VI) vorgelegt und die Lösung mit einem Magnetfisch stark gerührt. 10 mg Aluminiumspäne wurden dazugegeben, was unmittelbar zu Gasblasenbildung und Trübung der Lösung führte. Wenn keine Wasserstoffbildung, bzw. keine Aluminiumspäne mehr erkennbar waren, wurde der residuale Chromatgehalt in der Lösung gemessen und danach kleine Mengen Späne nachdosiert. Dies wurde wiederholt, bis die Chromatkonzentration unter den Grenzwert von 0.05 mg Cr(VI)/L gefallen war. Der pH-Wert wurde über die Versuchsdauer von 24 h durch Zugabe von NaOH konstant gehalten.

4.1.2 Ergebnisse und Auswertung Vorversuch 1

Abbildung 4.1 zeigt, wie die residuale Chromatkonzentration in der Natronlauge mit der zugegebenen Menge Aluminiumspäne abnimmt. Die bei der Korrosion entstehende, frische Aluminiumoberfläche vermag Chromat zu reduzieren. Der Prozess kann qualitativ als Exponentialfunktion dargestellt werden. Chromat muss zur Reduktion mit den reaktiven Oberflächen in Kontakt kommen. Eine definierte Menge Aluminium reduziert in der Zeit bis zu deren Auflösung einen konstanten Anteil des verbleibenden Chromats in der Lösung. Zur Reduktion geringer Chromatkonzentrationen ist also relativ mehr Aluminium notwendig als bei höheren.

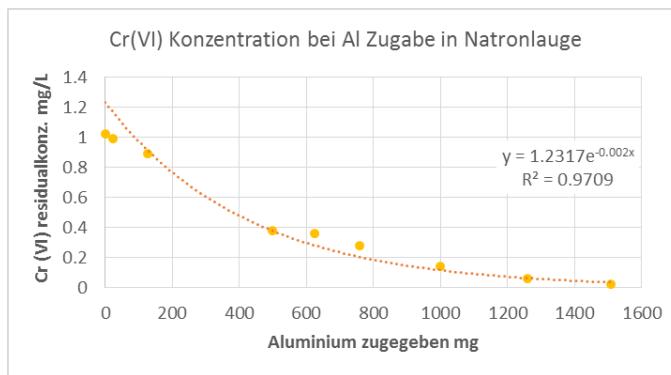


Abb. 4.1: (links) Frische Metalloberfläche aus der Korrosion von Aluminium reduziert Chromat. Die residuale Chromatkonzentration nimmt exponentiell mit der zugegebenen Menge Al Späne ab.

Abb. 4.2: (rechts) trübe Lösung durch Gasblasenbildung von Al in Natronlauge.

4.2 Vorversuch 2: Chromatreduktion durch molekularen Wasserstoff

4.2.1 Versuchsbeschreibung Vorversuch 2

Hier wurde der Frage nachgegangen, ob molekularer Wasserstoff H_2 , der sich beispielsweise im Porenraum von nassen KVA-Schlacken sammelt, einerseits Chromat und andererseits dreiwertiges Eisen zu zweiwertigem reduzieren kann. Dazu wurden zwei wässrige Lösungen mit erstens 1 mg Cr(VI)/L und zweitens 5 g Fe_2SO_4 mit Natronlauge auf pH 12 eingestellt und 24 h mit Wasserstoff begast. In der Eisen(III) Lösung fällt bei Zugabe von Natronlauge oranges Fe(III)-Oxid aus. Zum Vergleich: das im Falle einer Reduktion zu erwartende Fe(II)-Oxid wäre graugrün gefärbt. Nach der Begasung wurde der Chromatgehalt der Lösung gemessen, bzw. die Eisenlösung auf Farbumschlag des Niederschlags von Orange zu Graugrün geprüft.

4.2.2 Ergebnisse und Auswertung Vorversuch 2

Abbildung 4.3 zeigt die Versuchsanordnung zur H_2 -Begasung der Chromat- und Eisen(III) Lösungen nach 24 h Begasung. Die orange Eisen(III) Lösung zeigt keinen Farbumschlag zu graugrün, es wurde also Eisen (III) nicht zu Eisen (II) reduziert. In der Chromatlösung wurde kein Chromatverlust gemessen. Diese Ergebnisse entsprechen den Erwartungen, da molekularer Wasserstoff ohne Katalysatoren nur sehr schwach reaktiv ist.



Abb. 4.3: Der Versuchsaufbau zur H_2 Begasung von Chromat- und Eisen(III)-Lösung. Weder Chromat noch Eisen(III) wurde durch atomaren Wasserstoff reduziert.

4.3 Fixierungsversuch VF1: Chromatfixierung in frischer KVA-Schlacke

4.3.1 Versuchsbeschreibung VF1

Die Versuchsserien VF1 waren „Tastversuche“ im Labor, um das Chromatfixierungspotential von trocken- und nassausgetragener, frischer KVA-Schlacke zu bestimmen. Hierbei wurden

jeweils 200 g frische Schlacke < 4 mm in 1 L wässriger Lösung mit unterschiedlichem Chromatgehalt in Schottflaschen für 24 h "über Kopf" geschüttelt. Die Schlacke wurde anschliessend filtriert und das Filtrat photometrisch auf den Chromatgehalt analysiert. Daraus wurde die Menge Chromat berechnet, die ein Kilogramm Schlacke in 24 h fixiert, unabhängig davon, ob das Chromat reduziert oder adsorbiert wurde.

Die Lösungen wurden jeweils für die Versuche mit der nass ausgetragenen Schlacke sowie mit der trocken ausgetragenen Schlacke separat hergestellt. Es wurde eine Stammlösung aus Kaliumchromat mit 1000 mg Cr(VI)/L hergestellt und daraus wurden die verschiedenen Lösungen verdünnt. Folgende Proben wurden für den Versuch hergestellt:

Tab. 4.1 Probenbezeichnungen der VF1 Versuchsreihe: Überkopfschütteln von frischer Schlacke für 24 h in Chromatlösungen unterschiedlicher Konzentrationen.

Konzentration Cr(VI) mg/L	200 g Trockene Schlacke < 4 mm + 1 L Lösung	200 g Nasse Schlacke < 4 mm + 1 L Lösung
1	TS1	NS1
3	TS3	NS3
10	TS10	NS10
30	TS30	NS30
100	TS100	NS100
300	TS300	NS300

Die Lösungen wurden abgezogen und der Filterkuchen luftdicht verschlossen und für die spätere Messung des reversibel gebundenen Chromats gelagert (Versuchsreihe VA1).

4.3.2 Ergebnisse und Auswertung VF1

Abbildungen 4.4 und 4.5 stellen dar, wieviel Chromat nach 24 h noch in der jeweiligen Lösung vorlag (Residualkonzentration), bzw. wieviel die KVA-Schlacke aus den unterschiedlich konzentrierten Chromatlösungen fixiert hat. Der Anteil fixiertes Chromat aus der Lösung liegt bei der niedrigsten Konzentration bei 75 % und nimmt auf 30 % bei der höchsten Konzentration ab. Je höher die Chromatkonzentration in der Ausgangslösung war, desto mehr Chromat wurde in absoluten Mengen nach 24 h durch die frische Schlacke fixiert. (In Abbildung 4.6 pro kg Schlacke hochgerechnet). Diese Beobachtung widerspiegelt den exponentiellen Zusammenhang zwischen Chromatkonzentration in der Lösung und zur Reduktion verfügbaren Oberflächen aus Vorversuch 1. Im Falle von TS1 und NS1, also bei einer Konzentration der Lösung etwa am Grenzwert (Deponietyp D: 0.05 mg Cr(VI)/L im 1/10 Eluat) fixiert ein Kilogramm KVA-Schlacke ungefähr 4 mg Cr(VI) in 24 h. Nass ausgetragene Schlacke fixiert etwas mehr Chromat als trockene. NS0 und TSO sind Nullproben in Wasser. Im Überstand dieser Schlacken ist kein Chromat messbar, aus der Schlacke selbst eluiert also kein Chromat.

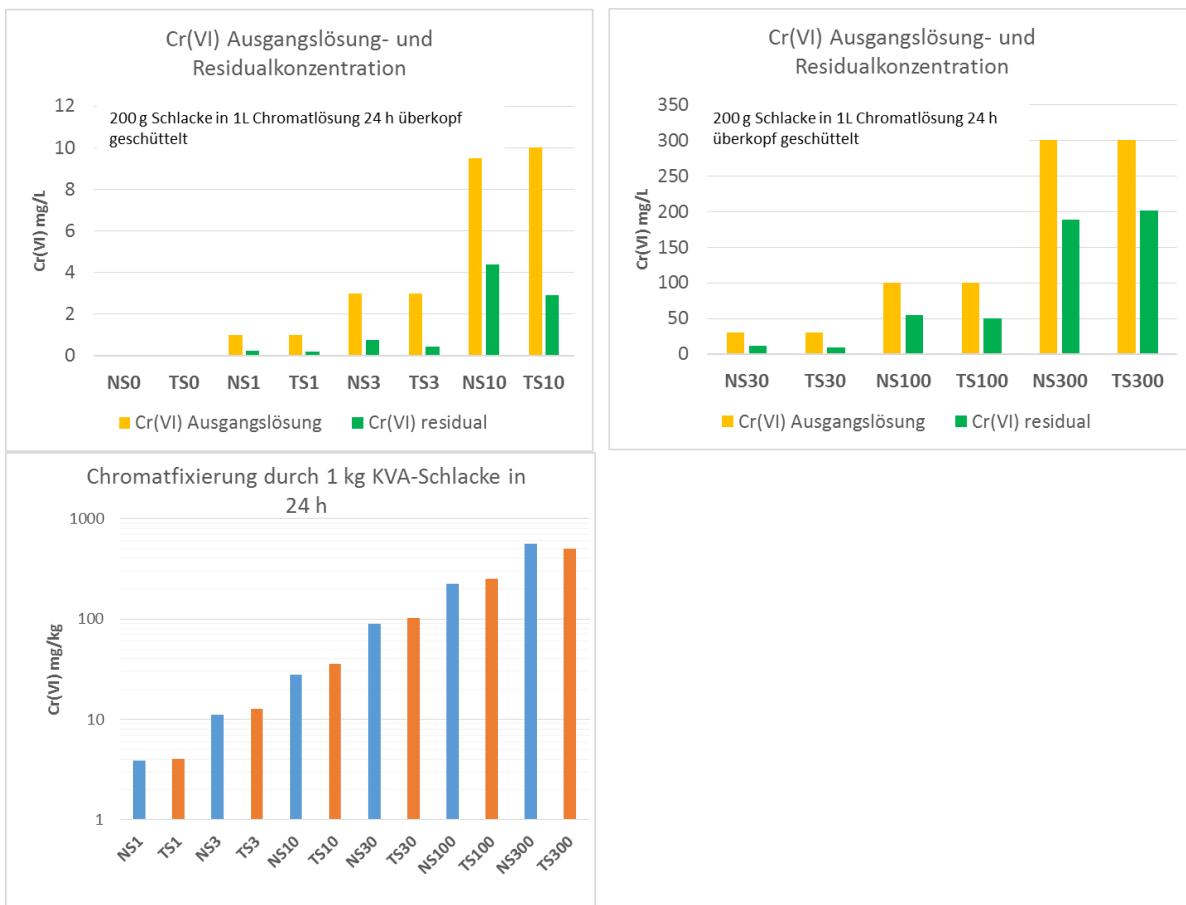


Abb. 4.4: (oben links) Resultate der Versuche VF1: Ausgangslösung- und Residualkonzentration nach 24 h überkopfschütteln der KVA-Schlacke in Chromatlösungen von 0 bis 10 mg Cr(VI)/L.

Abb. 4.5: (oben rechts) Die Werte für die Proben mit Ausgangslösung 30 bis 300 mg Cr(VI)/L.

Abb. 4.6: (unten links) Fixierte Menge Chromat auf 1 kg KVA-Schlacke hochgerechnet. Schlacke fixiert in absoluten Mengen in 24 h umso mehr Cr(VI) je höher die Konzentration in der Ausgangslösung war.

4.4 Fixierungsversuch VF2: Chromatfixierung in alternder KVA-Schlacke bei Langzeitkontakt mit Chromatlösung

4.4.1 Versuchsbeschreibung VF2

Der Langzeitfixierungsversuch VF2 untersuchte, wie sich das Fixierungspotential entwickelt, wenn die KVA-Schlacke über lange Zeit in Kontakt mit Chromatlösung steht und altert.

In sieben Schottflaschen wurden jeweils 200 g frische, trockenausgetragene KVA-Schlacke in 1 L 100 mg Cr(VI)/L gefüllt und über Kopf geschüttelt. Je eine Flasche wurde nach 1, 2, 4, 8, 16, 36 und 63 Tagen geöffnet und gemessen, wieviel des Chromats aus der Lösung durch die Schlacke fixiert wurde (Probenbezeichnung: VF2.X= Anzahl Tage).

4.4.2 Ergebnisse und Auswertung VF2

In Abbildung 4.7 ist die fixierte Menge Chromat aufgetragen, welche die KVA-Schlacke nach den jeweiligen Kontaktzeiten in der Chromatlösung fixiert hat. Die Schlacke fixiert umso mehr Chromat, je länger sie in der Chromatlösung mit ursprünglich 100 mg Cr(VI)/L geschüttelt wird. Die Werte sind auf ein Kilogramm Schlacke in 5 L Lösung hochgerechnet. Nach 24 h sind 227 mg Cr(VI) pro Kilogramm Schlacke fixiert. Nach etwa einem Monat hat sich dieser Wert auf fast 500 mg/kg erhöht und damit sind 98 % des Chromats aus der Lösung entfernt.

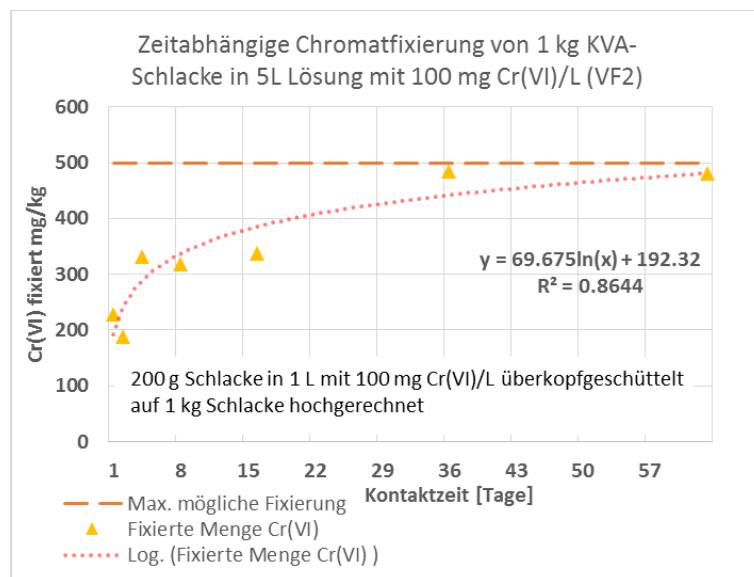


Abb. 4.7: Zeitlicher Verlauf der Menge Chromat, die ein Kilogramm KVA-Schlacke 5 L Lösung mit 100 mg Cr(VI)/kg fixiert. Je länger die Schlacke in der Lösung verbleibt (Kontaktzeit), desto mehr Chromat wird fixiert. Nach einem Monat sind 98 % des Chromats aus der Lösung fixiert. Im Verlauf von mehreren Monaten verdoppelt sich ungefähr das kurzfristige Fixierungspotenzial der Schlacke.

4.4.3 Interpretation der Versuche VF2

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass das Reduktionspotential von KVA-Schlacke grösser ist, als das in 24 h gemessene (VF1). In der Schlacke finden während der Langzeitfixierung weiterhin Prozesse statt (Eisenauflösung, Wasserstofffreisetzung), welche Chromat binden. Die Schlacke altert in Kontakt mit Chromatlösung. Wann das Potential zur Chromatfixierung der Schlacke erschöpft ist, konnte in diesem Versuch nicht geprüft werden, da im Versuch das gesamte Chromat aus der Lösung aufgenommen wurde.

4.5 Fixierungsversuch VF3: Chromatfixierung von gealterter Schlacke

4.5.1 Versuchsbeschreibung VF3

Dieser Versuch untersucht das Fixierungspotential, wenn Chromat auf gealterte KVA-Schlacke trifft. Sechs Kilogramm frischer Trockenschlacke wurden mit 20 % Wasser benetzt, was dem Wassergehalt von nass ausgetragener Schlacke bei der Deponierung entspricht. Diese Schlacken wurden luftdicht verschlossen und für 14 bzw. 49 Tage gelagert, was den Alterungsprozess auf der Deponie simuliert. Nach der Lagerungszeit wurden davon Proben zu 100 g im Verhältnis 1/10 mit Chromatlösungen der Konzentrationen 0.3, 1, 3 und 100 mg Cr(VI)/L für 24 h über Kopf geschüttelt. Danach wurde der residuale Chromatgehalt in der Lösung bestimmt.

Zusätzlich wurden jeweils 100 g der gelagerten Schlacke vor dem Chromatkontakt ausgespült, d.h. mit 500 ml Wasser 5 min geschüttelt und danach abfiltriert (Probenbezeichnung VF3.X[A,B][K]: X = Tage (14,49), A = gealtert, B = gealtert und ausgespült, K = Konzentration 0.3, 1, 3, 100 mg/L). Der Filterkuchen wurde auf gleiche Weise wie oben in Chromatlösung gegeben. Die Idee dahinter ist folgende: Während der Lagerung und damit Alterung, korrodieren Metalle in der Schlacke und es entsteht ein Depot an reduzierenden, wasserlöslichen Verbindungen (Fe(II)). Dieses wird durch das Wasser ausgespült und im Versuch wird so nur das aktuelle Fixierungspotential von 14 bzw. 49 Tagen alter Schlacke gemessen.

4.5.2 Ergebnisse und Auswertung VF3

Abbildung 4.8 zeigt die Mengen Chromat, die gealterte KVA-Schlacke nach der Lagerungszeit während 24 h in Chromatlösung fixiert hat. Gealterte Schlacke fixiert in 24 h mindestens so viel Chromat wie frische Schlacke, auch wenn sie nach der Lagerungszeit zusätzlich ausgespült wurde.

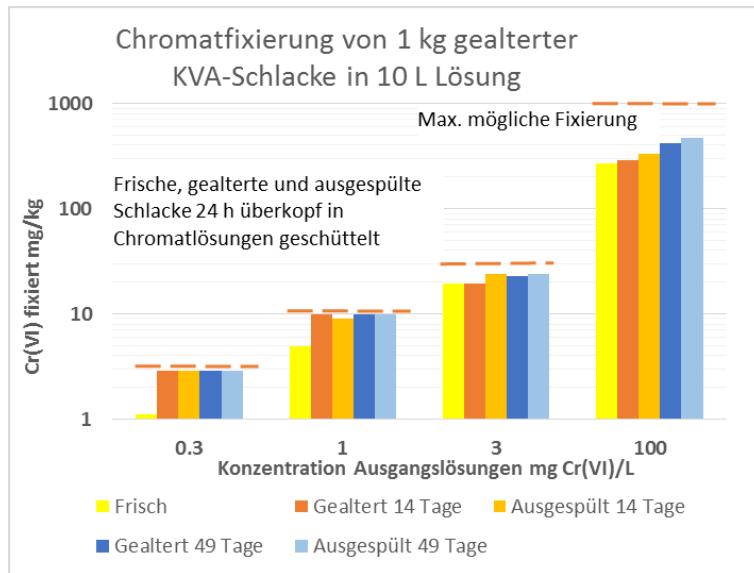


Abb. 4.8: Menge fixiertes Chromat von feucht gelagerter (gealterter) und zusätzlich mit Wasser ausgespülter KVA-Schlacke im Vergleich mit frischer Schlacke. Gealterte Schlacke fixiert mindestens so viel Chromat wie frische Schlacke, auch wenn während der Lagerung entstandene, reduzierende wasserlösliche Verbindungen ausgewaschen wurden.

4.5.3 Interpretation der Versuche VF3

Feucht gelagerte, gealterte Schlacke zeigt weder nach 14 noch nach 49 Tagen Lagerung einen Verlust von Fixierungspotential gegenüber frischer Trockenschlacke. Kommt diese alte Schlacke mit Chromatlösung in Kontakt, finden offensichtlich immer noch Reduktionsprozesse in ähnlichem Ausmass wie in frischer Schlacke statt.

4.6 Auswaschversuche VA1, VA1-1, VA2: Reversible Chromatfixierung

4.6.1 Versuchsbeschreibung Auswaschversuche VA1, VA1-1, VA2

Diese Laborversuche untersuchten die Fragestellung, wieviel des fixierten Chromats aus der KVA-Schlacke wieder auswaschbar ist, bzw. welcher Anteil tatsächlich nachhaltig inaktiviert (reduziert, ausgefällt) wird und wie sich dieser Anteil mit der Schlackenalterung verändert. Dazu wurden die Schlackenproben aus den Fixierungsversuchen 1/10 in 1 L Wasser und 1 L einer 0.5 molaren Kochsalzlösung erneut für 24 h über Kopf geschüttelt, bzw. ausgewaschen, und danach der Chromatgehalt im Überstand gemessen. Die Versuche gliedern sich in drei Teile:

VA1 Auswaschung VF1 nach drei Monaten Lagerung: Alle Schlacken aus den Versuchen VF1 wurden nach dreimonatiger Lagerung ausgewaschen.

VA1-1 Zeitliche Veränderung auswaschbare Mengen: Ebenfalls untersucht wurde die Veränderung der auswaschbaren Chromatmenge über die Zeit für lagernde (alternde) TS100 Schlacke, aus VF1 (24 h in 100 mg Cr(VI)/L). Dazu wurden 3 kg davon luftdicht gelagert und jeweils 100 g nach 0, 11, 29, 52 und 93 Tagen Lagerungszeit wie oben beschrieben ausgewaschen (Probenbezeichnung: VA1-1.X, X = Anzahl Tage).

VA2 Zeitliche Veränderung auswaschbare Mengen bei Langzeitkontakt (Schlacken VF2): Die Auswaschung der sieben VF2-Schlackenproben aus dem Langzeitfixierungsversuch wurde unmittelbar nach Bestimmung der fixierten Chromatmenge zu den gewählten Zeitpunkten auf die gleiche Weise wie oben beschrieben durchgeführt.

4.6.2 Ergebnisse und Auswertung VA1, VA1-1, VA2

VA1: Wieviel Chromat aus den Schlacken VF1 nach dreimonatiger Lagerung ausgewaschen wurde, zeigen Abbildungen 4.9 und 4.10. Tendenziell zeigen die Schlacken mit mehr fixiertem Chromat auch höhere auswaschbare Anteile. Mit Wasser wurde kaum Chromat ausgewaschen, nur für die Schlacken mit hoher Chromatfixierung liegen die Werte im einstelligen Prozentbereich. Mit NaCl wurden jeweils bis zur zehnfachen Menge im Vergleich mit Wasser ausgewaschen mit dem Maximum von 23 % bei der NS300 Schlacke.

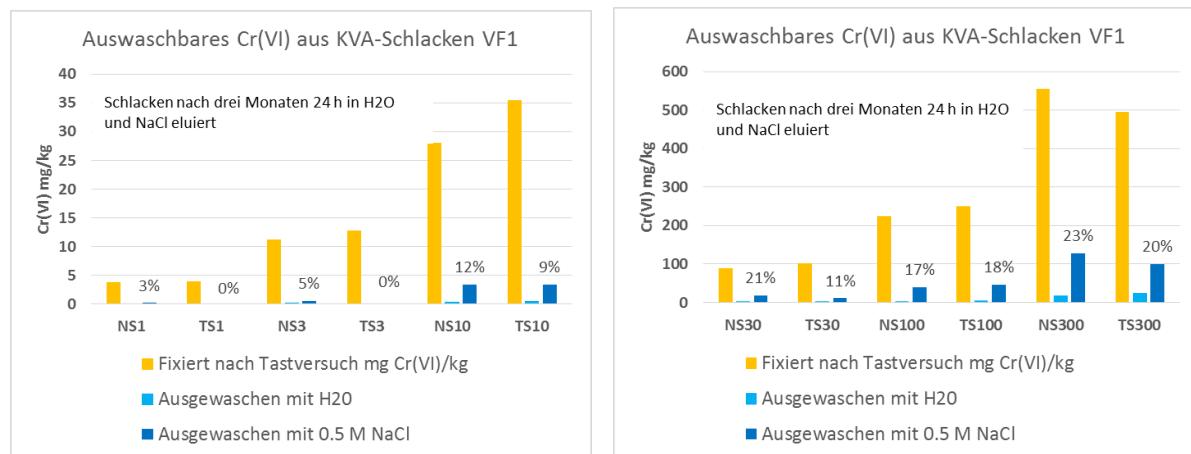


Abb. 4.9: (links) Resultate Versuch VA1: Vergleich zwischen der Menge fixiertem Chromat in KVA-Schlacke aus VF1 und dem mit Wasser und NaCl auswaschbarem Anteil nach dreimonatiger Lagerung (Prozentangaben für NaCl). Je mehr Chromat die KVA-Schlacken fixiert hatten, desto höher ist tendenziell der wieder auswaschbare Anteil.

Abb. 4.10: (rechts) Die gleiche Darstellung für die Proben NS30 bis TS300

VA1-1: Abbildung 4.11 zeigt, wie sich in alternder Schlacke die auswaschbaren Anteile des fixierten Chromats entwickeln. Unmittelbar nach der Fixierung (1 Tag) wurden mit NaCl 32 % des fixierten Chromats wieder ausgewaschen. Der auswaschbare Anteil verringert sich mit der Lagerungszeit, bzw. mit zunehmendem Alter der Schlacke und beträgt nach 93 Tagen noch 12 %. Gleichzeitig wird der dauerhaft gebundene Anteil entsprechend grösser.

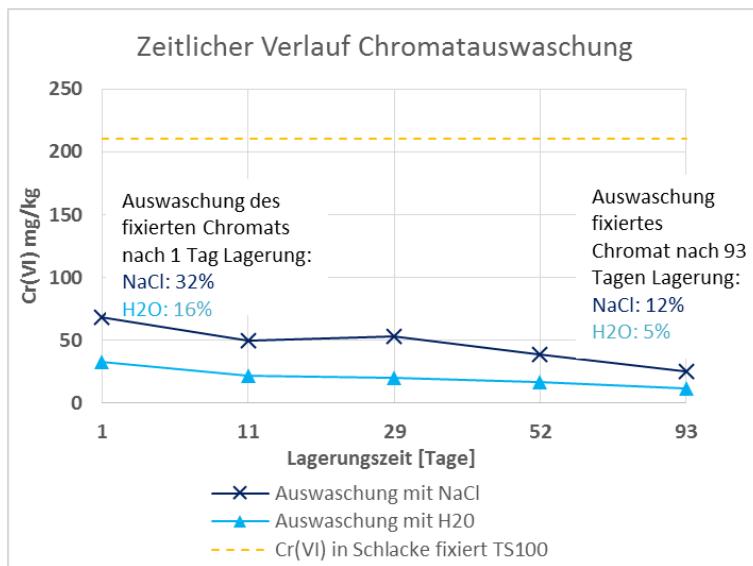


Abb. 4.11: Ergebnisse aus dem zeitabhängigen Auswaschversuch VA1-1: Die Menge an ausgewaschenem Chromat aus TS100 Schlacke wird mit zunehmendem Alter kleiner bzw. der dauerhaft gebundene Anteil grösser.

VA2: Während die Menge an fixiertem Chromat in den VF2-Schlacken mit längerer Kontaktzeit zunimmt, bleibt die mit NaCl ausgewaschene Menge konstant (Abbildung 4.12). Nach dem ersten Tag in der Chromatlösung waren mit NaCl 41 % des fixierten Chromats auswaschbar und nach 63 Tagen Kontaktzeit hat sich dieser Wert auf 17 % verringert. Das Verhältnis fixiertes zu auswaschbares Chromat wird mit längerer Kontaktzeit kleiner bzw. der dauerhaft gebundene Anteil grösser.

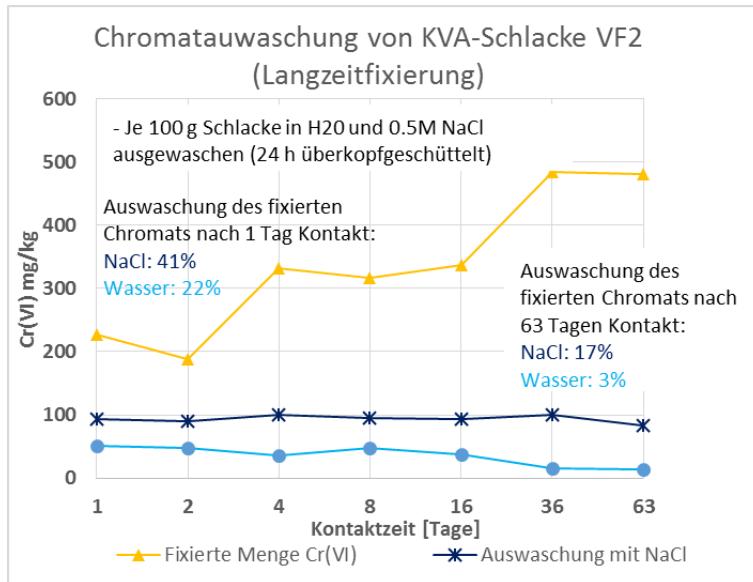


Abb. 4.12: Ergebnisse aus den Versuchen VA2: Aus den VF2 Schlacken (Langzeitfixierung) wurde mit NaCl jeweils eine konstante Menge Chromat wieder ausgewaschen. Der dauerhaft gebundene Anteil Chromat wird mit der Zeit grösser.

4.6.3 Interpretation der Ergebnisse VA1, VA1-1 und VA2

Fixiert Schlacke Chromat und wird dann gelagert, hängt die auswaschbare Menge davon ab, wie viel Chromat vorgängig fixiert wurde und wie lange die KVA-Schlacke seit dem Chromatkontakt gelagert wurde. Je mehr Chromat die Schlacke fixiert hatte, desto grösser ist der auswaschbare Anteil. Mit Kochsalzlösung wurde nach dreimonatiger Lagerung, je nach Probe, bis zur zehnfachen Menge im Vergleich mit Wasser ausgewaschen. Im Versuch VA1-1 war es ungefähr die doppelte Menge. Salze konkurrieren also mit physisorbierten Chromationen um adsorbierende Oberflächen in der KVA-Schlacke. Mit zunehmendem Alter der KVA-Schlacke wird dieser Anteil aufgrund der ablaufenden (irreversiblen) Reduktionsprozesse kleiner und der Anteil dauerhaft gebundenes, bzw. inaktiviertes Chromat grösser. Im Versuch VA1-1 Schlacke nahm der mit NaCl ausgewaschene Anteil in drei Monaten von 32 % auf 12 % ab.

Diese Beobachtungen zeigen sich auch bei der Auswaschung der Schlacken im Langzeitkontakt mit Chromatlösung. Chromat aus der Lösung wird dauernd nachgeliefert, die fixierte Menge nimmt zu, jedoch bleibt die reversibel gebundene Menge konstant, da die aktiven Adsorptionsstellen bereits gesättigt sind. Daraus folgt, dass mit längerer Kontaktzeit aufgrund der laufenden Reduktionsprozesse die Menge dauerhaft gebundenen Chromats zunimmt. Nach zwei Monaten Kontakt war praktisch das gesamte Chromat aus der Lösung fixiert. Es ist anzunehmen, dass die auswaschbare Menge bei längerer Betrachtung ebenfalls kleiner wird, wenn weiterhin Reduktionsprozesse stattfinden.

4.7 Kaskadenversuch

4.7.1 Versuchsaufbau und Durchführung Kaskadenversuch

Der Kaskadenversuch simuliert einen Säulenversuch mit Sickerwasserbepröfung entlang der Schlackensäule. Das Schema und ein Bild der betriebsbereiten Anlage ist in Abbildung 4.13 ersichtlich. Das offene System simuliert übereinanderliegende Schlackenkompartimente auf der Deponie, in welche das Sickerwasser von oben her konstant Chromat einbringt. Es wurden fünf Becher mit je einem Kilogramm Trockenschlacke gefüllt, mit Wasser geflutet und übereinander aufgestellt. In jedem Becher befindet sich ein Rohr dessen Auslauf sich am unteren Ende des Bechers befindet. Im Rohr des obersten Bechers wurde täglich ein Liter Chromatlösung mit 1 mg Cr(VI)/L aus dem Reservoir mit einer Schlauchquetschpumpe konstant aufgegeben. Die Chromatlösung wird durch die Schlacke nach oben gedrückt, der volle Becher überläuft und tropft in den nachfolgenden Becher. Am Ende der Kaskade wird die Durchflussmenge in einem Überlaufbehälter, der die Sickerwasserdrainage darstellt, bestimmt. Vom Überstand in den Bechern und im Überlauf wurden täglich ca. 20 mL Proben mit einer Spritze gezogen, filtriert und auf den Chromatgehalt und pH-Wert untersucht. Mit fortschreitender Versuchsdauer wurden die Bepröfungszyklen auf zwei bis drei Tage ausgedehnt. Anhand der Chromatmessung lässt sich beobachten, nach welcher Durchflussmenge das Chromat in den Schlackenbechern durchbricht.

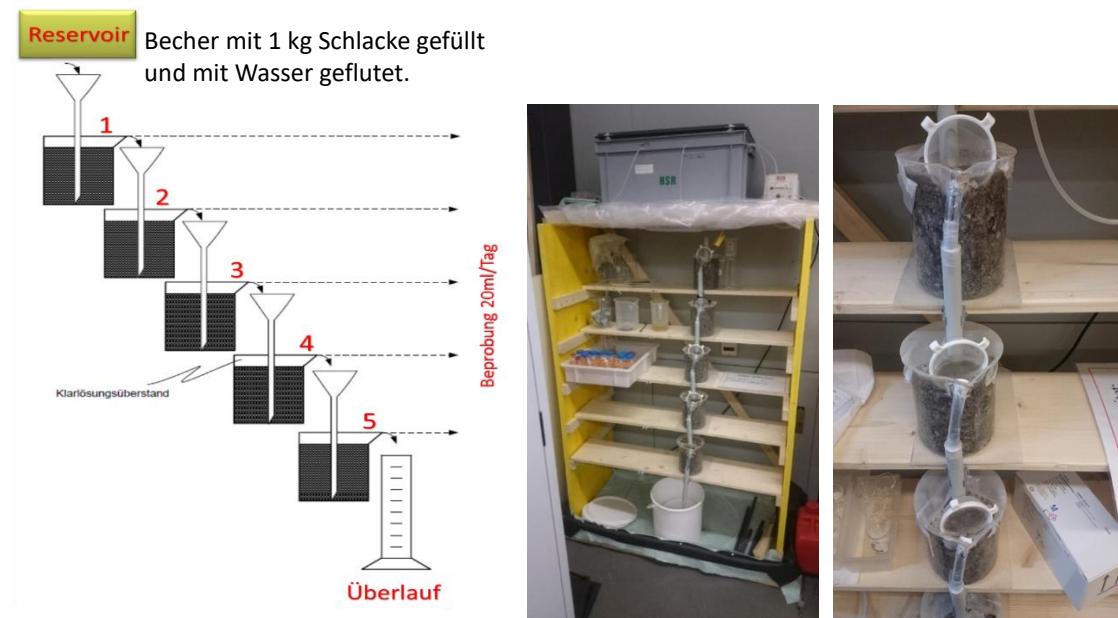


Abb. 4.13: Schema des Kaskadenversuches und Bild der Anlage. Chromatlösung wird in die Rohre in den Schlackenbechern aufgegeben und strömt nach oben durch die KVA-Schlacke. Im Überstand wurde der verfolgt, wann Chromat durchbricht

4.7.2 Ergebnisse und Auswertung Kaskadenversuch

Die Schlacke in den Bechern reagierte beim Kontakt mit der Aufgabelösung mit sichtbarer Gasbildung, welche mehrere Tage andauerte. Dies weist auf Wasserstoffbildung hin. Der Lösungsüberstand war innert wenigen Stunden mit einem zähen Film überzogen, der sich in wenigen Tagen zu einer Salzkruste entwickelte.

Es dauerte 13 Tage bis das Cr(VI) im ersten Becher durchbrach. Die Differenz aus der aus dem oberen Becher aufgegebenen Chromatkonzentration und der im Überstand gemessenen ergibt mit der Durchflussmenge multipliziert die fixierte Menge Chromat in einem Becher. Damit wurden im obersten Kilogramm KVA-Schlacke 13 mg Chromat bis zum Durchbruch fixiert. Die Konzentration des aus dem ersten Becher überlaufenden Cr(VI) nimmt ab diesem Tag langsam zu und erreicht nach 116 Tagen 0.7 mg Cr(VI)/L. Es wird nach dem Durchbruch immer weniger Chromat pro Tag fixiert. Nach 116 Tagen sind im ersten Becher insgesamt 65 mg Chromat fixiert worden (Abbildungen 4.14 und 4.15).

Dem zweiten Becher floss nach dem Durchbruch im ersten Becher ab Tag 13 eine langsam ansteigende Konzentration Chromat zu, das wiederum am Tag 43 in den dritten Becher durchbrach. In den weiter unten folgenden Bechern lagen nur noch wenige Tage zwischen Aufgabe und Durchbruch des Chromats. Die Differenz zwischen Aufgabe- und Überstandkonzentration und damit die fixierte Menge Chromat pro Zeiteinheit wurde entlang der Kaskade immer kleiner.

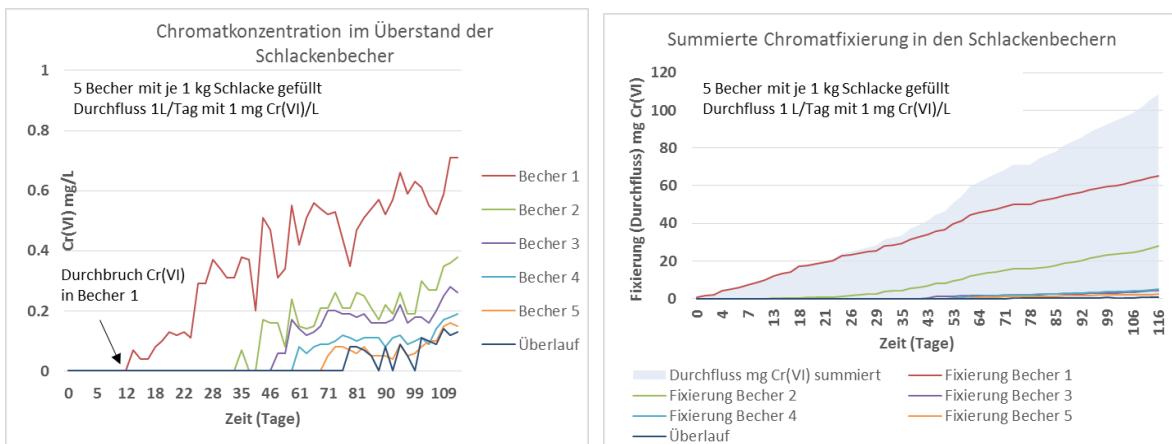


Abb. 4.14: (links) Darstellung der gemessenen Chromatkonzentrationen im Überstand der Schlackenbecher. An Tag 13 brach das Chromat in Becher 1 durch und wurde im Überstand gemessen.

Abb. 4.15: (rechts) Summierte Menge fixiertes Chromat in den Schlackenbechern. Schattiert ist die totale Menge auf die Kaskade aufgegebenes Chromat. Becher 1 hat nach 116 Tagen in Kontakt mit Chromatlösung (1 mg/L) 65 mg Cr(VI) fixiert.

Die pH-Werte in den Schlackenbechern lagen zu Beginn zwischen 12.5 und 13 und fielen im Verlauf des Versuches kontinuierlich, was die Auswaschung der alkalischen Bestandteile der Schlacke aufzeigt (Abbildung 4.16). Die Abnahme in den weiter unten stehenden Bechern war verzögert aufgrund der Aufgabe der alkalischen Bestandteile aus den oberen Bechern.

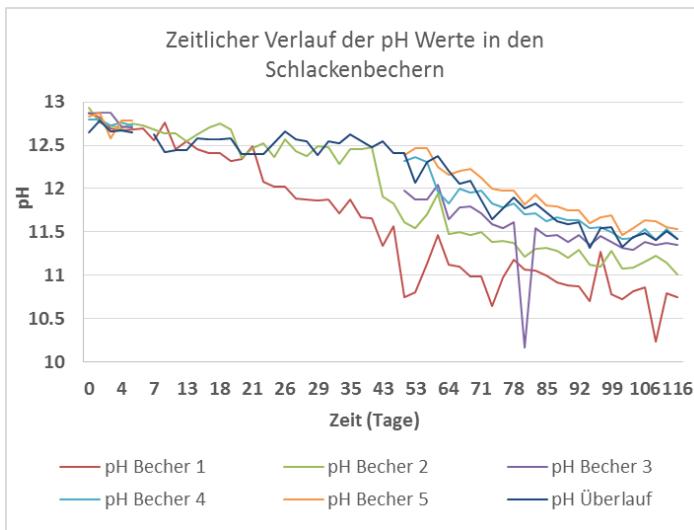


Abb. 4.16: Die alkalischen Bestandteile der KVA-Schlacken in der Kaskade werden mit der Zeit ausgewaschen, die pH Werte sinken. Die Abnahme ist in den unteren Bechern aufgrund der weiter oben ausgewaschenen alkalischen Bestandteile verzögert. Die Messungen in Becher 3 bis 5 wurden zwischenzeitlich unterbrochen bis zum Chromatdurchbruch in Becher 2 (fehlende Graphen).

4.7.3 Interpretation Kaskadenversuch

Die VF1 Versuche haben gezeigt, dass ein Kilogramm Schlacke in 24 h bei einer Chromatlösungskonzentration von 1 mg Cr(VI)/L ungefähr 4 mg Cr(VI) fixiert. Die VF2 Langzeitreihe hat zudem verdeutlicht, dass die Schlacke mehr Chromat fixiert, je länger die Lösung mit der Schlacke in Kontakt steht. Diese Beobachtungen wurden im Kaskadenversuch bestätigt, die Schlacke in Becher 1 fixiert nach mehr als 100 Tagen Kontakt mit der Lösung weiterhin Chromat.

Je weiter unten in der Kaskade ein Becher steht, desto weniger Zeit liegt zwischen der Chromataufgabe und dem erneuten Durchbruch. Obwohl die Aufgabekonzentrationen jeweils kleiner sind als im ersten Becher, bricht dieses schneller durch. Dies widerspiegelt die Ergebnisse aus den Tastversuchen VF1, wo sich die totale fixierte Menge Chromat von der Konzentration der Ausgangslösung abhängig zeigt. Bei den Bechern am Ende der Kaskade erfolgte der Chromatdurchbruch erst nach mehreren Monaten. Bis dahin wurde die Schlacke in diesen Bechern bereits von mehreren Dutzend Litern Wasser durchflossen und die Metallkorrosion war hierdurch vermutlich weitgehend abgeschlossen. Aus früheren Projekten ist uns bekannt, dass die Wasserstoffproduktion bereits nach wenigen Wochen zum Erliegen kommt und damit anzeigt, dass die aktiv reduzierende, frische Metalloberfläche entsprechend weniger geworden ist [1].

Die Abnahme der Chromatfixierung in den Bechern kann auch zumindest teilweise mit dem Absinken des pH Wertes in der Schlacke erklärt werden, da mit sinkendem pH die Metallkorrosion abnimmt und damit die Cr(VI)-Fixierung. Die Wasserstoffbildung in Schlacke kommt ungefähr bei pH 10 völlig zum Erliegen [1]. Der beobachtete Verlauf der Chromatfixierung in den Bechern ist eine Kombination aus unterschiedlicher Aufgabekonzentration und Auswaschung der alkalischen Bestandteile.

Pro Tag durchströmt in einem Becher ein Liter Wasser ein Kilogramm KVA-Schlacke. Extrapoliert man den Versuch auf Deponiegrößen und nimmt man als Lagerungsdichte der KVA-Schlacke vereinfacht 1000 kg /m³ an, dann würden auf der Deponie täglich 1000 L Wasser durch einen Kubikmeter KVA-Schlacke fliessen. Das entspricht etwa der Jahresniederschlagssumme für einen Standort im Schweizer Mittelland. Im Kaskadenmassstab entspricht ein Tag also ungefähr einem Jahresniederschlag auf der Deponie und daher simuliert sie die Auswaschung alkalischer Bestandteile in sehr langen Zeiträumen.

5 Modellierung der Chromatreduktion in KVA-Schlackenkompartiment

5.1 Aufbau des Schichtenmodells

Ziel dieser Studie ist es, zu definieren, in welchem Mengenverhältnis Holzasche und KVA-Schlacke gemischt werden müssen, damit das aus der Holzasche eluierende Chromat sicher reduziert wird. Dazu wurde ein einfaches Schichtenmodell aufgebaut:

Wir betrachten im Modell in Abbildung 5.1 eine 1 m^2 grosse und 0.1 m hohe Schicht Holzasche (Chromatgehalt 100 mg/kg) mit einer Schüttdichte von 2000 kg/m^3 . Dies entspricht 200 kg Holzasche mit 20 g Chromat. Das Chromat wird aus der Holzasche durch ein angenommenes worst-case Regenereignis von 100 mm (100 L/m^2) völlig ausgewaschen (entspricht etwa einer monatlichen Niederschlagsmenge für einen Standort im Schweizer Mittelland und einem Wasser / Feststoff-Verhältnis von 1 zu 2). Dies ergibt eine Chromatkonzentration im Sickerwasser von 200 mg/L . Dieses Sickerwasser läuft in einen Deponiekörper mit übereinanderliegenden, frischen Schlackenschichten mit ebenfalls $1 \text{ m}^2 \times 0.1 \text{ m}$ und $2'000 \text{ kg/m}^3$ Schüttdichte. Die Schlacke ist nass und behält dadurch kein Sickerwasser zurück.

In den Fixierungsversuchen VF1 wurde untersucht, wieviel Chromat aus unterschiedlich konzentrierten Lösungen in Schlacke fixiert wird. Die Beziehung Residualkonzentration (C_{res}) zu Ausgangskonzentration (C_0) kann als Exponentialfunktion $C_{\text{res}} = 0.1913 \times C_0^{1.2127}$ beschrieben werden (Abbildung 5.1).

Treffen nun 100 L Chromatlösung mit $200 \text{ mg Cr(VI)}/\text{L}$ auf die Schlackenschichten, wird mit der Funktion für jede Schicht aus der Aufgabekonzentration die entsprechende, unten austretende Residualkonzentration berechnet.

5.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Simulation zeigt, dass nach Durchsickern von 80 cm Schlacke bzw. nach acht Reduktionsstufen der Sickerwassergrenzwert von 0.05 mg/L unterschritten wird. Holzasche und KVA-Schlacke und müssen also in einem Massenverhältnis von mindestens 1:8 gemischt werden. Das Modell wurde in zweierlei Hinsicht vereinfacht:

Die Annahmen, die eher auf der "progressiven" Seite lagen, waren folgende:

1. Es wurde angenommen, dass jede Schicht das Chromat irreversibel fixiert, obwohl kurzfristig hohe Salzkonzentrationen im Sickerwasser auftreten und in die unteren Schichten eingetragen werden können. In Kapitel 4.6.2 wurde gezeigt, dass hohe Salzkonzentrationen frisch fixiertes zu etwa einem Drittel wieder mobilisieren können, dieser Anteil mit der Schlackenalterung aber kleiner wird.

Unsere eher "konservativen" Annahmen waren folgende:

1. Das angenommene Verhältnis von KVA-Schlacke zu Chromatlösung in einer Schicht (200 kg zu 100 L) ist im Modell wesentlich höher als bei unseren Versuchen. Im Modell steht 10-mal mehr Schlacke zur Reduktion zur Verfügung als in den Fixierungsversuchen VF1, auf deren Resultaten die Berechnungen beruhen.

2. Das Modell bezieht nicht ein, dass sich das Reduktionspotenzial der Schlacke im Laufe einer mehrmonatigen Kontaktzeit etwa verdoppelt (siehe auch Kapitel 4.4).
3. Das angenommene Regenereignis und die im Modell angenommene sehr hohe Chromatbelastung der Holzasche sind ebenfalls Extremwerte. In einem am UMTEC zurzeit laufenden Projekt zur Charakterisierung von Holzaschen weist die Mehrzahl der Holzaschen Chromatbeladungen unterhalb 50 mg/kg auf (anstatt den im Modell angenommenen 100 mg/kg).

Insgesamt überwiegen nach unserer Einschätzung die "konservativen" Annahmen deutlich und die Prognosen unseres Modells sind damit auf der "sicheren Seite".

Die Ergebnisse des Modells wurden im Technikumsversuch (Kapitel 6) mit einem "konservativen" Mischungsverhältnis von 1:10 verifiziert.

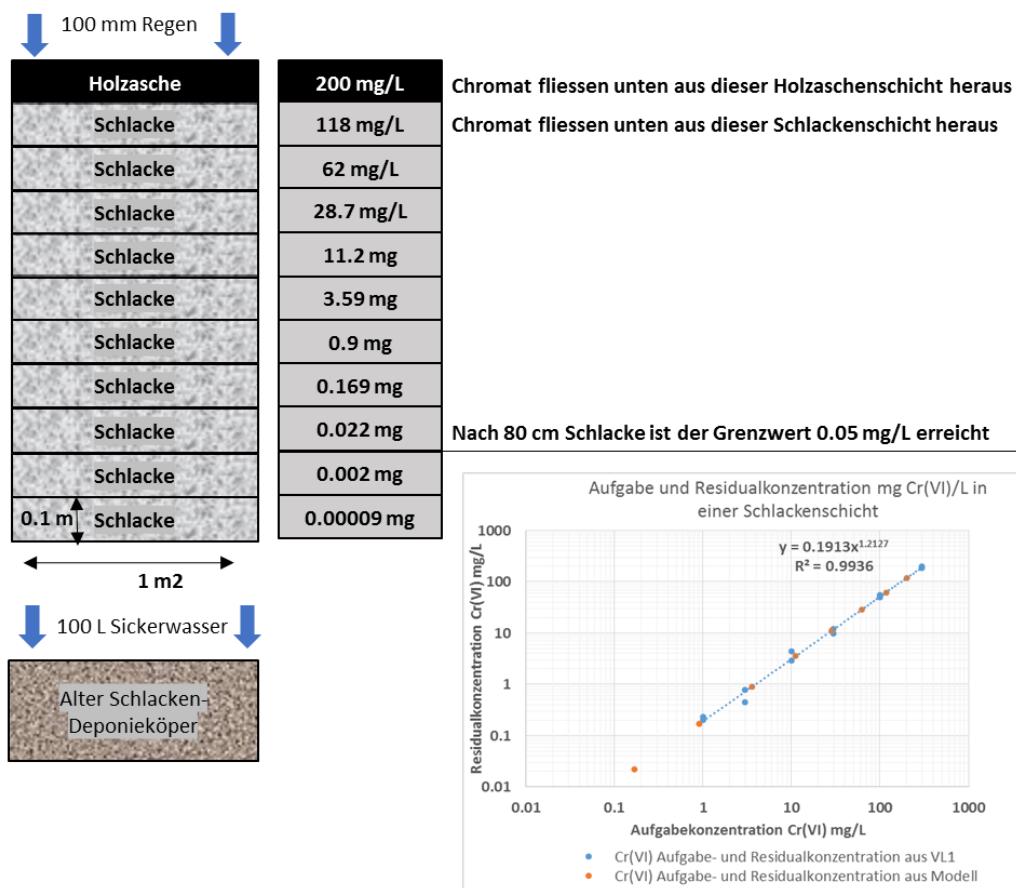


Abb. 5.1: Schichtenmodell aus Holzasche auf KVA-Schlacke. Aus der Holzaschenschicht eluiert mit 100 L Niederschlag das gesamte Chromat und sickert durch die 10 cm dicken Schichten KVA-Schlacke. Jede Schicht fixiert Chromat gemäss der Funktion, die sich aus den Ergebnissen aus den (Chromat-konzentration der Ausgangslösungen gegen Residualkonzentration) ergibt. Blau die gemessenen Werte, rot die Werte, wie sie sich aus dem Modell ergeben. Wenn 200 mg Cr(VI)/L aus der Asche fliessen, ist der Grenzwert nach acht Fixierungsschritten oder 80 cm KVA-Schlacke erreicht.

6 Technikumsversuch

6.1 Aufbau Technikumsversuch

Der Technikumsversuch diente der Verifikation der in den Laborversuchen gewonnenen Erkenntnissen und des Schichtenmodells. Es sollte überprüft werden, dass ein Massenverhältnis von 1:10 (Holzasche – KVA-Schlacke) auf der Deponie ausreicht, um das in Holzasche enthaltene Chromat zu inaktivieren. Zusätzlich sollte untersucht werden, ob es Hinweise darauf gibt, dass aus der Holzasche eluierende Stoffe zur erhöhten Löslichkeit von Schwermetallen oder Ammonium aus der KVA-Schlacke führen.

Der Versuch bestand aus einer Kaskade von zwei nebeneinanderstehenden 120 l Fässern gefüllt mit jeweils 100 kg nass ausgetragener, aufbereiteter KVA-Schlacke (KVA Linth, Korngrösse <10 mm), wovon das erste mit 20 kg Holzasche überdeckt wurde. Das Holzflugaschen-Gemische wurde aus vier Flugaschen hergestellt, die im Rahmen eines anderen Projektes am UMTEC beschafft worden sind. Das Gemisch hat rechnerisch eine Konzentration von 50 mg Cr(VI)/kg, der gemessene Wert war 60 mg Cr(VI)/kg. Die Füllhöhe der Schlacke pro Fass betrug ca. 50 cm, was fünf Schichten im Modell entsprach. Die Fässer erhielten zuvor unten einen Ablaufhahn und wurden mit einer ca. 10 cm dicken Kiess-Sickerschicht befüllt, um das Verstopfen des Ablaufs zu verhindern.

Die KVA-Schlacke wurde (vor Einbau der Holzasche) verdichtet und mit Wasser geflutet. Das Wasser wurde nach 20 h wieder abgelassen und davon eine Probe von 1 L genommen (Flutung, Nullprobe KVA-Schlacke). Ebenfalls vor dem Einbau der Holzasche wurde anhand einer kleinen Stichprobe deren Wasseraufnahmepotential bestimmt (800 ml/kg). Die 20 kg wurden danach mit 16 l Wasser benetzt und in die obersten 10 cm der Schlacke eingearbeitet.

6.2 Versuchsdurchführung und Probenahme

Für die Beregnung wurden zweimal wöchentlich 10 L Wasser (Regenereignis von 100 mm Niederschlag in kurzer Zeit; worst case Szenario) mit einer Giesskanne (inkl. Brausenaufsatzt) auf die Holzasche im ersten Fass verteilt. Die Sickerwassermenge wurde bestimmt, davon jeweils ca. 500 mL Probe gezogen, diese filtriert und der Rest auf das zweite Fass gegeben, wo das Sickerwasser in gleicher Weise aufgefangen wurde. Die Mengenverhältnisse Holzasche zu KVA-Schlacke entsprechen im ersten Sickerwasserbehälter 1:5 und im zweiten 1:10. Die Fässer blieben, ausser bei der Bewässerung, mit einem Deckel zugedeckt, um Verdunstung oder Eintrag von Fremdstoffen zu minimieren.

In den Sickerwasserproben inkl. Nullproben wurden gleich nach Beprobung der pH und die Leitfähigkeit gemessen. Für die Bestimmung von Ammonium und der Schwermetalle Cu, Zn, Pb, Ni, Cr wurde jede zweite Probe zur externen Analyse an die Bachema AG geschickt. Im Falle von Cr wurde aufgrund der schlechten Löslichkeit von Cr(III) angenommen, dass das gemessene Cr als Cr(VI) vorliegt.

Parallel wurde jeweils ein neutrales 1:5 Eluat von 1 kg des Holzaschegemisches und 2 kg KVA-Schlacke hergestellt (24 h "über Kopf" geschüttelt) und durch Bachema auf Ammonium und

Schwermetalle untersucht. Daraus liessen sich die zu erwartenden Mengen Ammonium und Schwermetalle im Sickerwasser der Fässer ableiten.



*Abb. 6.1: (links) Schematische Darstellung des Technikumsversuches. Kaskade aus zwei mit Schlacke gefüllten Fässern und Sickerwasserbepröfung.
(rechts oben) Bild der Anlage Technikumsversuch.
(rechts unten) und Blick in das erste Fass auf die bewässerte Holzasche.*

6.3 Ergebnisse Technikumsversuche

6.3.1 Beobachtungen zum Versuchsablauf

Bei der Bewässerung hat sich gezeigt, dass die Holzasche nach Benetzung mit Wasser eine extrem "klebrige" Masse bildet (Abbildung 6.1), die ein Versickern des Wassers weitgehend verhindert. Um die Versickerung zu ermöglichen, musste die zähe Masse zeitweise mit einem Kunststoffstab gerührt werden. Nach Ablauf des Wassers (10 l in ca. 48-72 h) begann die Masse ähnlich wie Lehm aufzubrechen. Bei erneuter Bewässerung wurde die Masse erneut gerührt, um präferentielle Abflusswege auszuschliessen. Beim zweiten Fass dauerte das

Durchsickern zu Beginn des Versuchs ca. einen Tag. Im weiteren Verlauf wurde diese Zeit immer kürzer, was Hinweise auf die Entstehung präferentieller Fliesswege gibt.

6.3.2 Eluate

Die 1:5 Eluate haben ergeben, dass die 20 kg Holzflugaschengemisch 1220 mg Cr(VI) eluierten. Falls diese Menge Chromat mit den ersten 10 l ausgewaschen würde, entspräche dies einer Konzentration von 122 mg Cr(VI)/l. Wird im Modell in Kapitel 5 diese Aufgabekonzentration eingefügt, ist der Grenzwert von 0.05 mg Cr(VI)/l nach sieben Schichten oder 70 cm Schlacke erreicht. Weiter ist zu erkennen, dass die Holzasche gegenüber der KVA-Schlacke pro kg wesentlich mehr Zink eluiert, was für Filteraschen typisch ist.

Tab. 6.1: Resultate der 1:5 Eluate auf die totale Menge Holzasche und KVA-Schlacke im ersten Fass hochgerechnet. ¹Annahme: Gemessen wurde Cr (gesamt). Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Cr(III) gilt die Annahme, dass alles gelöste Cr als Cr(VI) vorliegt.

Probenbezeichnung		NH4	Pb	Cr (VI) ¹	Cu	Ni	Zn
KVA-Schlacke	mg/kg	35	5.65	0.057	2.93	0.055	4.03
Holzaschegemisch	mg/kg	55	42.5	61	0.03	<0.005	67
KVA-Schlacke	mg/100 kg	3500	565	5.7	293	5.5	403
Holzaschegemisch	mg/20 kg	1100	849	1220	0.6	<0.01	1340
Summe	mg total	4600	1414	1226	294	5.5	1743

6.3.3 Sickerwasser

In der Abbildung 6.2 ist der Konzentrationsverlauf von Ammonium und der Schwermetalle im Sickerwasser von Fass 1 dargestellt. Nach der Flutung der Schlacke wurde die Holzasche aufgegeben und bewässert (Bewässerung 1-3 [Bew]). Bei allen Parametern ist ein Konzentrationsanstieg nach den ersten drei Bewässerungen gegenüber der Nullmessung der Schlacke (Flutung) festzustellen.

Abbildung 6.3 stellt die summierten Mengen Ammonium und Schwermetalle im Sickerwasser von Fass 1 dar. Die Ammoniummenge für Bew 2 wurde gemessen. Die Schwermetallmengen für Bew 2 wurden aus Bew 1 und Bew 3 interpoliert. Die gestrichelten Linien stellen die aus den 24 h Eluaten zu erwartenden Mengen im Sickerwasser dar (Tabelle 6.1). In der Summe sind nach drei Bewässerungen mehr Ammonium, Cu und Ni aus dem Fass ausgetreten als aus den Eluaten zu erwarten wäre. Die Menge Cr ist gegenüber dem aus der Holzasche austretenden Cr(VI) sehr gering. Ein Grossteil des in der Holzasche enthaltene Zn wurde bis zur dritten Bewässerung ausgewaschen.

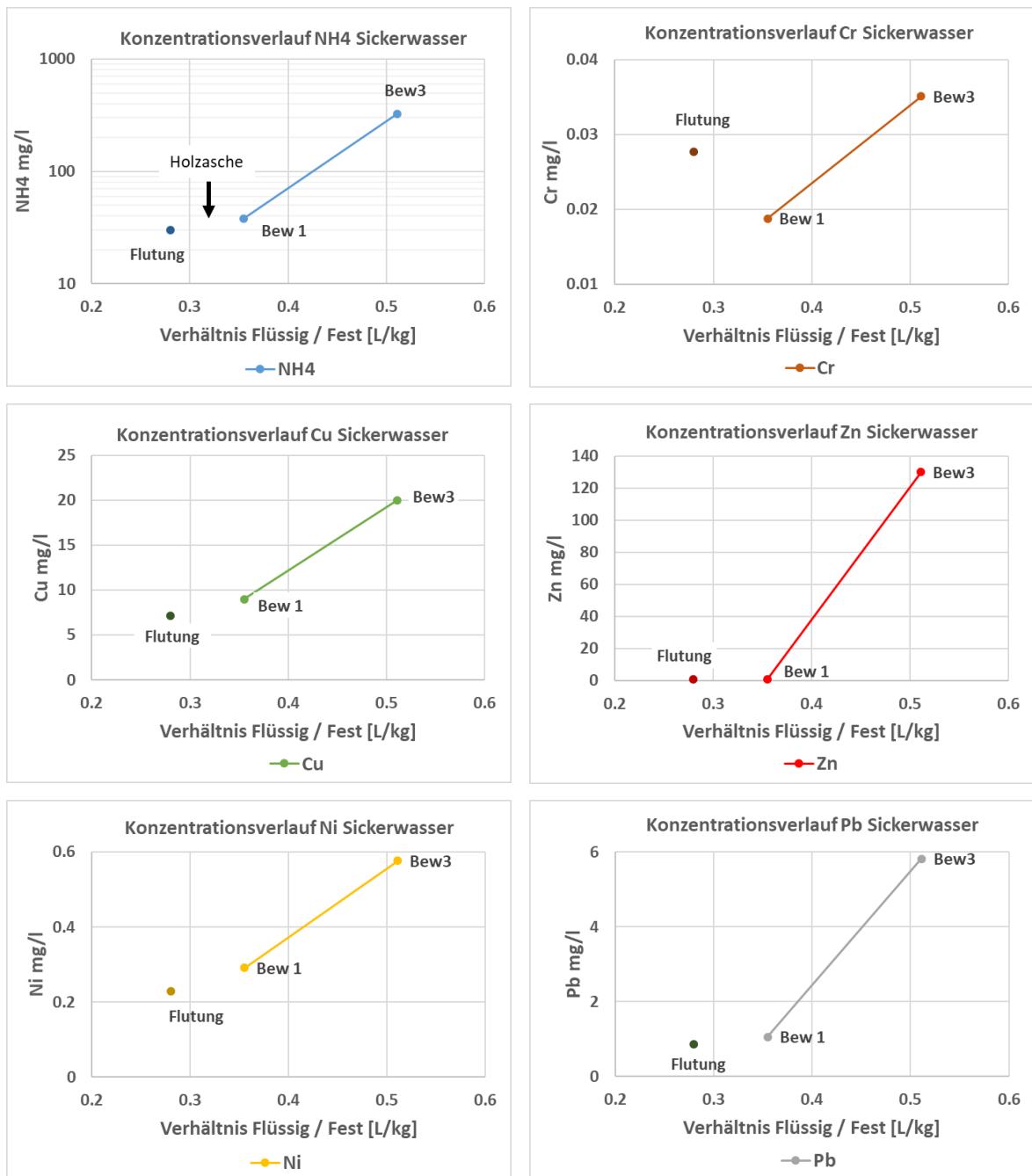


Abb. 6.2: Konzentrationsverlauf von Ammonium und gemessene Schwermetalle im Sickerwasser von Fass 1 aufgetragen nach dem Flüssig/Fest Verhältnis (Liter Sickerwasser/100 kg Schlacke). Nach der Flutung der Schlacke wurde die Holzasche eingebaut und bewässert (Bew).

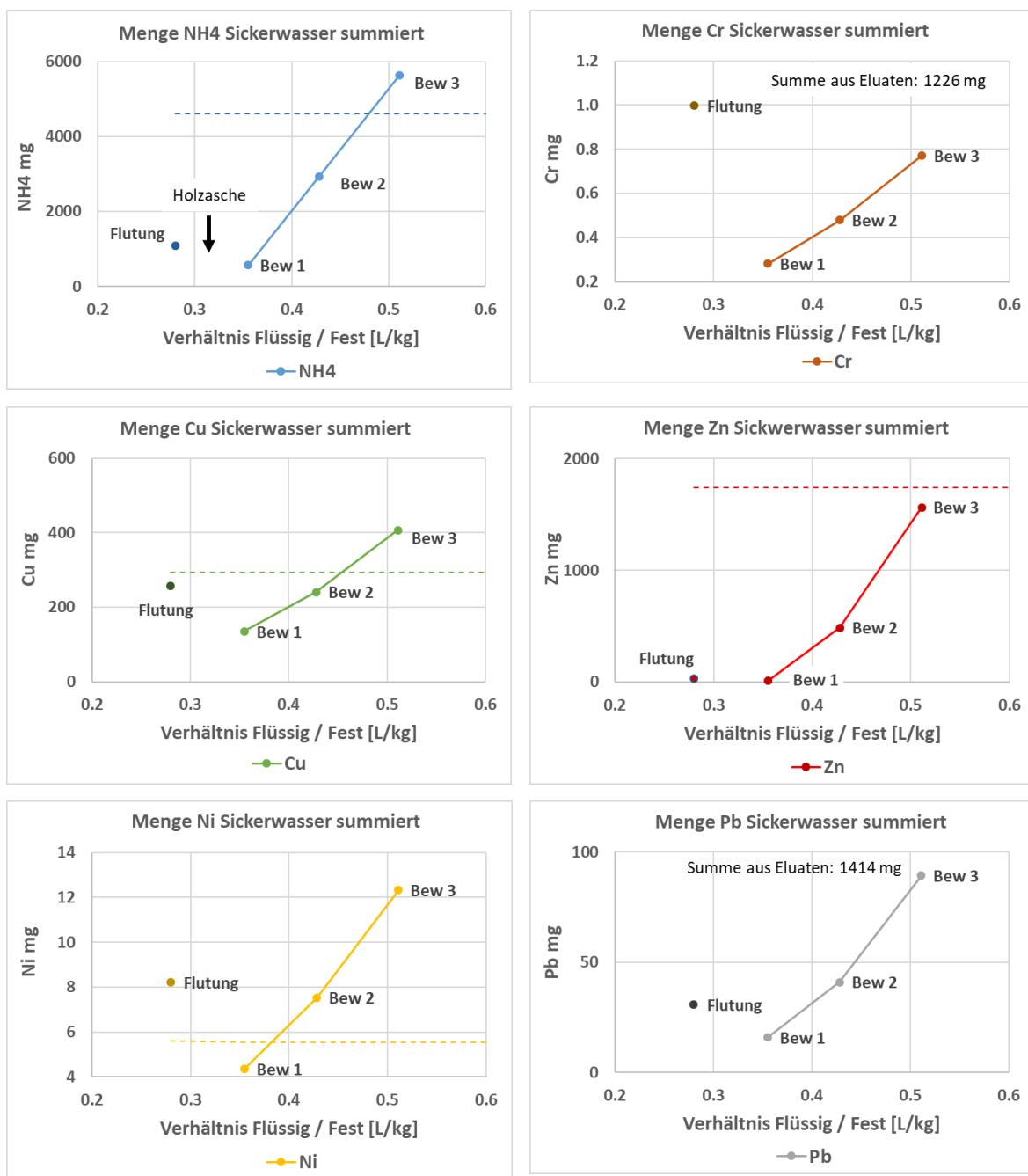


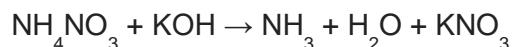
Abb. 6.3: Summierte Mengen Ammonium und gemessene Schwermetalle im Sickerwasser von Fass 1 aufgetragen nach dem Flüssig/Fest Verhältnis (Liter Sickerwasser/100 kg Schlacke). Nach der Flutung der Schlacke wurde die Holzasche eingebaut und bewässert (Bew). Gestrichelte Linien: Erwartungswerte berechnet aus den 24 h Eluaten der Holzasche und KVA-Schlacke.

6.4 Interpretation Technikumsversuch

Die Menge Cr im Sickerwasser von Fass 1 ist sehr gering. Die 1220 mg Cr(VI) aus der Holzasche werden in der KVA-Schlacke also bereits bei einem Mengenverhältnis von 1:5 fixiert (reduziert). Dies sogar mit der im Versuch verwendeten sehr stark chromatbelasteten Holzflugasche und bei einem extremen Regenereignis.

Allerdings zeigte sich, dass mehr Schwermetalle (Cu, Ni) und Ammonium mit dem Sickerwasser des verwendeten Holzasche/KVA-Schlacke-Gemisches ausgetragen wurden, als aus den 24 h Eluaten zu erwarten war. Die naheliegende Erklärung hierfür ist, dass Stoffe, die aus der Holzasche eluieren, Schadstoffe in der Schlacke mobilisieren. Mögliche Mechanismen sind folgende:

1. Der aus Holzaschen eluierende extrem hohe pH (Abbildung 6.4) kann ausgefällte Schwermetallhydroxide als höhere Hydroxidkomplexe remobilisieren. Beispiel $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \Rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_3^-$.
2. Die aus Holzasche, eluierenden sehr hohen Salzkonzentrationen können in der Schlacke adsorbierte Schadstoffe durch Ionenaustausch desorbieren (z.B. an den Oberflächen von Fe-Oxiden adsorbierte Schwermetalle).
3. Ammoniumnitrat kann mit dem in Holzaschen reichlich vorhandenen Kalium Ammoniak bilden, das im Sickerwasser als Ammonium gemessen wird.



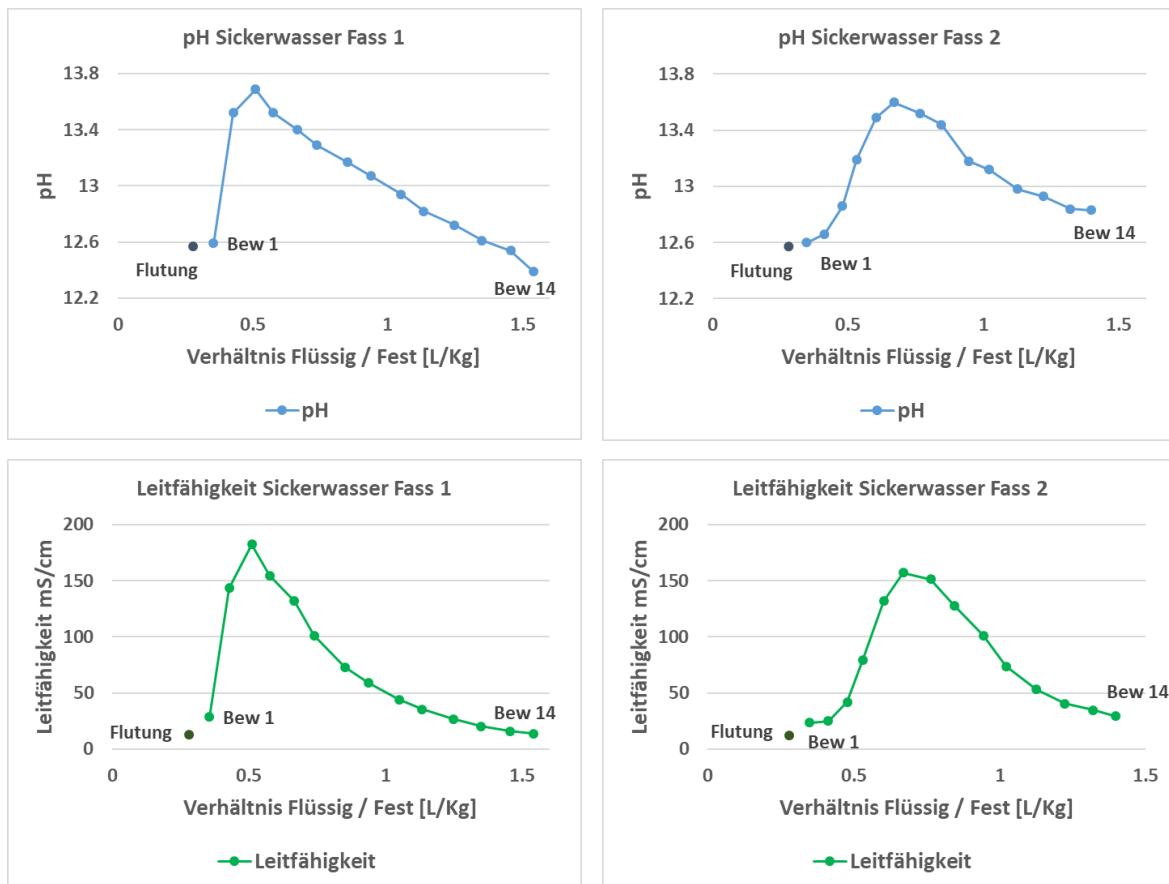


Abb. 6.4: pH und Leitfähigkeit im Sickerwasser von Fass 1 und 2. Es werden extrem hohe pH-Werte bis 13.7 erreicht, die aber ab einem Wasser:Feststoffverhältnis oberhalb etwa 0.5 wieder abklingen.

Die nasse Holzasche bildete eine zähe, wasserundurchlässige Masse. Der Tendenz der Holzasche, Wasserabfluss zu behindern ist bei Ausbringung auf der Deponie unbedingt entgegenzuwirken, in dem die Asche in die oberste Schicht des Schlackenkörpers eingearbeitet wird.

7 Diskussion

7.1 Chromatfixierungspotential von KVA-Schlacke und Langzeitstabilität der Fixierung

KVA-Schlacke fixiert Chromat, wie in der Hypothese vermutet. Je höher die Konzentration der Chromatlösungen ist und je länger die Schlacke mit den Lösungen in Kontakt ist, desto mehr Chromat wird fixiert. Dies zumindest für die hier betrachteten Zeiträume von einigen Wochen. Die Ergebnisse der Laborversuche weisen darauf hin, dass das Fixierungspotential der Schlacke stark durch die korrosionsbedingten, "aktivierten Metalloberflächen" bestimmt ist, welche bei Wasserkontakt im alkalischen Milieu nach und nach freigelegt werden.

In mehrere Wochen feucht gelagerter, "gealterter" Schlacke ist keine Abnahme des Fixierungspotentials feststellbar. Frisch fixiertes Chromat ist zu etwa einem Drittel wieder mit NaCl auswaschbar, dieser Anteil wird aber nach dreimonatiger Lagerung um den Faktor Drei kleiner. Die Chromatfixierung darf aufgrund der Ergebnisse als langzeitstabil bezeichnet werden. Es ist anzunehmen, dass das nicht reversibel gebundene Chromat tatsächlich reduziert und damit inaktiviert wird.

Ein limitierender Faktor der Chromatfixierung ist die im Kaskadenversuch beobachtete Auswaschung der alkalischen Bestandteile der KVA-Schlacke, wodurch die Metallkorrosion zum Erliegen kommt. Allerdings wurde der Kaskadenversuch mit grossen Wassermengen betrieben, welche in der Realität nur über sehr lange Zeiträume zu erwarten sind.

7.2 Mischungsverhältnis von Holzasche und KVA-Schlacke auf der Deponie

KVA-Schlacke ist gemäss den Ergebnissen aus dem Technikumsversuch in der Tat sehr gut dazu geeignet, die mit der Ablagerung von Holzaschen verbundene Chromatproblematik zu lösen. Aus den Modellergebnissen wird ein "konservatives" Mischungsverhältnis von 1:10 (Holzasche-KVA-Schlacke) empfohlen. Im Technikumsversuch hat das Mischungsverhältnis von 1:5 bereits ausgereicht, das Chromat aus der Holzasche zu fixieren.

In der Schweiz wurden 2016 840'000 t KVA Schlacke deponiert [4] und es fielen 72'000 t Holzasche an [2]. Bei den im Rahmen der Energiewende zu erwartenden ansteigenden Holzaschemengen könnte die Kapazität an KVA-Schlacke bei einem Mischungsverhältnis von 1:10 allerdings bereits in wenigen Jahren knapp werden. Um dies zu veranschaulichen, sind in Abbildung 7.1 und 7.2 die Entwicklung der Siedlungsabfälle sowie die Trends für die Mengen KVA-Schlacke und Holzasche dargestellt. Die mit dem BIP korrelierte Abfallmenge wird voraussichtlich weiter steigen und wegen der an ihre Grenzen stossende Wiederverwertung wird die Menge verbrannter Abfälle und damit die Menge KVA-Schlacke wieder zunehmen (Abbildung 7.1). Die Menge an anfallender Holzasche wird bei gleichbleibendem Trend allerdings viel schneller anwachsen, wie in Abbildung 7.2 ersichtlich ist. Die Mengen KVA-Schlacke wurden aus dem verbrannten Abfall gemäss Schweizer Abfallstatistik [4] (inkl. Gewerbe-, Industrie-, Spezialabfälle) errechnet mit einem Massenanfall Schlacke von 22 % des Abfallinputs. Die Holzaschemengen wurden aus der Schweizerischen Holzstatistik [5] mit einem durchschnittlichen Massenanfall Holzasche von 2 % [6], [7], [8] berechnet. In wenigen Jahren wird bei

einem Mischungsverhältnis von 1:10 die Menge KVA-Schlacke zu klein sein um die anfallende Holzasche aufzunehmen und das nutzbare Potential für Brennholz liegt noch wesentlich höher [9].

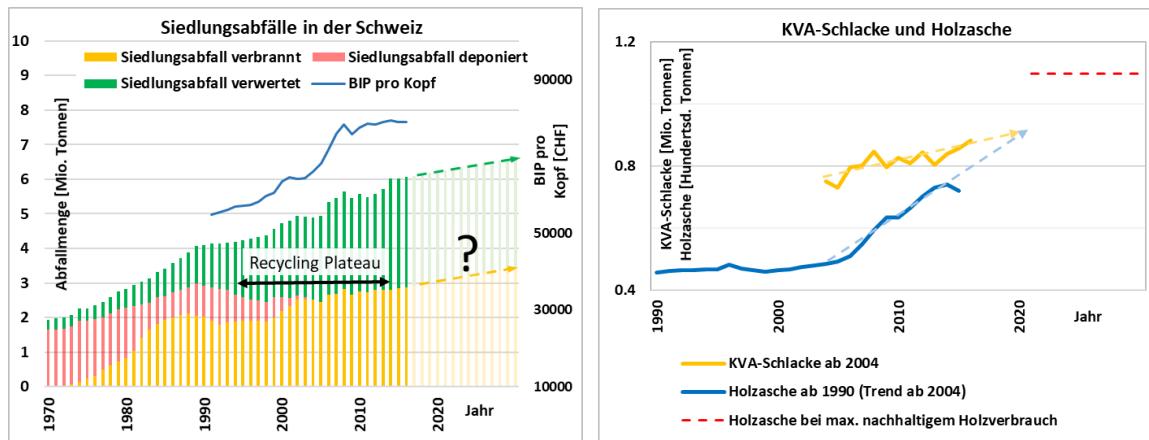


Abb. 7.1: *Siedlungsabfälle in der Schweiz 1970 bis 2016. Durch die Steigerung des Abfallrecyclings stagnierte die verbrannte Abfallmenge ab den 1990er Jahren. Das Potential an Abfallverwertung erreichte in den letzten Jahren ein Maximum und es ist anzunehmen, dass die verbrannten Abfallmengen und damit die Menge KVA-Schlacke zukünftig wieder ansteigt.*

Abb. 7.2: *Prognose der Mengen KVA-Schlacke (inkl. verbrannter Gewerbe, Industrie- und Spezialabfälle etc.) und anfallender Holzasche. In wenigen Jahren wird bei gleichbleibenden Trends die zur Mischung mit Holzasche benötigten KVA-Schlacke bei einem Mischungsverhältnis von 1:10 knapp werden.*

7.3 Schadstoffmobilisierung in KVA-Schlacke durch aus Holzasche eluierende Stoffe

Aufgrund der im Technikumsversuch beobachteten Effekte der erhöhten Ammonium- und Schwermetallmobilisierung bei einem Mischungsverhältnis von 1:5 (Holzasche-Schlacke) kann nicht ausgeschlossen werden, dass Stoffe die aus der Holzasche eluieren, Schadstoffe aus der Co-abgelagerten KVA-Schlacke mobilisieren. Vermutlich ist der hohe pH der Holzasche die Ursache hierfür.

Es ist jedoch anzunehmen, dass die Mobilisierung von Schwermetallen und Ammonium aus der Schlacke durch einen hohen pH und Ammonium aus der Holzasche bei dem empfohlenen Mischungsverhältnis 1:10 kein Problem für das Sickerwasser darstellen wird, denn die hohen pH klingen relativ bald nach der Ablagerung wieder ab (Abb. 6.4).

In Bezug auf die allfällige Mobilisierung von Schwermetallen und Ammonium bei hohen pH-Werten besteht dennoch Bedarf nach einer weiterführenden, vertieften Untersuchung der festgestellten Wechselwirkungen. Dies insbesondere, wenn eine Reduktion des Holzasche zu Schlacke Verhältnisses angestrebt werden soll.

7.4 Empfehlungen zur Co-Ablagerung von KVA-Schlacke und Holzaschen

1. Das Mischungsverhältnis Holzasche zu KVA-Schlacke soll wenigstens 1 zu 10 betragen. So können auch sehr hoch mit Chromat belastete Aschen sicher reduziert werden, und allfällige Unterschiede der Schlacken hinsichtlich Fixierungspotential ausgeglichen werden. Dies ist eine recht konservative Empfehlung. Aufgrund der Resultate des Technikumsversuches ist davon auszugehen, dass in der Realität auch ein Mischungsverhältnis 1:5 ausreichen würde.
2. Frische Schichten von Holzasche und Schlacke (respektive Gemische) sollten über einem wenigstens mehrere Meter mächtigen, alten Schlackendeponiekörper ausgebracht werden um die Möglichkeit eines Chromatdurchbruchs ins Sickerwasser der Deponie aufgrund von präferentiellen Fliesswegen zu minimieren.
3. In den ersten beiden Jahren der Co-Ablagerung von Holzasche und Schlacke sollten auf ausgewählten Deponien detaillierte Untersuchungen zur Sickerwasserbelastung durch Chromat und ggf. auch andere Schadstoffe wie Schwermetalle (vor allem Cu) durchgeführt werden. Hierzu könnten entsprechende Vorrichtungen eingebaut werden, insbesondere Drainagerohre, die z.B. übereinander mit jeweils 2 m Höhendifferenz in den anwachsenden Schlackenkörper eingegraben werden und eine höhengestaffelte Beprobung des Sickerwassers ermöglichen.
4. Die Holzaschschicht wird erstens leicht durch Wind verfrachtet, und sie neigt zweitens nach Beregnung zur Bildung von Stauschichten, die das kontinuierliche Versickern des Wassers verhindern. Um Windverfrachtung und oberflächliches Abfließen des Niederschlags zu verhindern, soll die Holzaschenschicht nicht einfach auf die Schlackenschicht aufgelegt werden. Sie sollte zumindest in die oberste Schlackenschicht eingearbeitet werden (z.B. mittels Plug, Egge, Fräse) und anschliessend abgewalzt werden.
5. Zurzeit reicht die Kapazität der in der Schweiz ausgebrachten 840'000 t Schlacke bei dem Mischungsverhältnis 1:10 aus um die aktuell 72'000 t Holzasche aufzunehmen. Bei den im Rahmen der Energiewende zu erwartenden ansteigenden Holzaschemengen könnte die Kapazität an KVA-Schlacke allerdings bereits in wenigen Jahren knapp werden. Im Sinne einer langfristig nachhaltigen Lösung, sollte die Möglichkeit einer Verringerung des Mischungsverhältnisses auf 1:5 untersucht werden.

8 Quellenverzeichnis

- [1] Zbinden M. (2009): Wasserstofffreisetzung aus KVA-Verbrennungsrückständen, UMTEC. Studie im Auftrag des BAFU, Abteilung Abfall und Rohstoffe
- [2] A. Keel, „Holzaschen auf Deponien - Vortrag an der dritten Deponietagung VBSA,“ Holzenergie Schweiz, Fisibach, 2017.
- [3] Bundesamt für Umwelt, Abteilung Abfall und Rohstoffe, Bern: "Erhebung der Kehrichtzusammensetzung 2012".
- [4] Bundesamt für Umwelt, Abteilung Abfall und Rohstoffe, Bern: Abfallstatistiken
- [5] Bundesamt für Energie, "Schweizerische Holzstatistik, Erhebungen für das Jahr 2015", September 2016
- [6] O. Ingwald, „Aschen aus Biomassefeuerungen - Zusammensetzung und Verwertung, Institut für Verfahrenstechnik Technische Universität Graz,“ VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, 1997.
- [7] J. Schlegel, „Potenzialanalyse von Pflanzenasche im Neckar-Odenwald-Kreis zur Verwertung in Düngern,“ Hochschule für Forstwirtschaft Rottenburg HFR, Rottenburg, 2017.
- [8] D. Kuptz und H. Hartmann, „Qualität aus Bayern - Physikalische Eigenschaften von Waldhackschnitzeln nach DIN EN ISO 17225,“ Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft LWF, Freising, 2014.
- [9] Holzenergie Schweiz: https://www.holzenergie.ch/uploads/tx_ttproducts/datasheet/110_Grundsatzreferat_D_01.pdf holzenergie.ch. Zugriff September 2018

9 Bericht Bachema



Bachema AG
Analytische Laboratorien

email-Bericht (z. Hd.: Herr Gauer, andreas.gauer@hsr.ch)

Objekt	Chromat Ex
Auftrags-Nr. Bachema	201809249
Auftraggeber	Hochschule für Technik Rapperswil (HSR), UMETC, Oberseestrasse 10, 8640 Rapperswil SG
Rechnungssadresse	Hochschule für Technik Rapperswil (HSR), UMETC, Oberseestrasse 10, 8640 Rapperswil SG
Bericht an	Hochschule für Technik Rapperswil (HSR), UMETC, A. Gauer, Oberseestrasse 10, 8640 Rapperswil SG
Bericht per e-mail an Excel-File	Hochschule für Technik Rapperswil (HSR), UMETC, A. Gauer, andreas.gauer@hsr.ch Hochschule für Technik Rapperswil (HSR), UMETC, A. Gauer, andreas.gauer@hsr.ch

Probenübersicht

Bachema-Nr.	Probenbezeichnung	Probenahme / Eingang Labor
39913 W	Chromat Ex_Holzasche	/ 20.09.18
39914 W	Uresolv_KVA Schlacke	/ 20.09.18
39915 W	Uresolv_Holzaschemix	/ 20.09.18
39916 W	Uresolv_Holzasche + KVA Schlacke	/ 20.09.18
39917 W	Chromat Ex_Fass1_Regen 1	/ 20.09.18
39918 W	Chromat Ex_Fass1_Regen 3	/ 20.09.18
39919 W	Chromat Ex_Fass1_Nullprobe	/ 20.09.18

Freundliche Grüsse
BACHEMA AG



O. Haag, Dipl. Natw. ETH



D. Tschumi, Administration
Tel.: 044 738 39 00

Objekt

Auftraggeber
Auftrags-Nr. Bachema

Chromat Ex

Hochschule für Technik Rapperswil (HSR)
201809249

Probenbezeichnung

Proben-Nr. Bachema
Tag der Probenahme

	Chromat Ex_Holzasche	Uresolv_KVA_Schlacke	Uresolv_Holz-aschemix	Uresolv_Holzasche + KVA_Schlacke	Referenzwert
	39913	39914	39915	39916	

N- und P-Verbindungen

Ammonium	mg/L NH ₄	11	7	605	130		
----------	----------------------	----	---	-----	-----	--	--

Elemente und Schwermetalle

Blei (gelöst) ICP	mg/L Pb	8.49	1.13	4.48	2.85		
Chrom (gelöst) ICP	mg/L Cr	12.2	0.0114	0.0317	2.70		
Kupfer (gelöst) ICP	mg/L Cu	0.006	0.586	0.059	0.670		
Nickel (gelöst) ICP	mg/L Ni	<0.001	0.011	0.071	0.014		
Zink (gelöst) ICP	mg/L Zn	13.4	0.806	43.6	2.60		

Probenbezeichnung

Proben-Nr. Bachema
Tag der Probenahme

	Chromat Ex_Fass1_Regen 1	Chromat Ex_Fass1_Regen 3	Chromat Ex_Fass1_Nullprobe	Referenzwert
	39917	39918	39919	

N- und P-Verbindungen

Ammonium	mg/L NH ₄	38	326	30			
----------	----------------------	----	-----	----	--	--	--

Elemente und Schwermetalle

Blei (gelöst) ICP	mg/L Pb	1.06	5.82	0.855			
Chrom (gelöst) ICP	mg/L Cr	0.0188	0.0351	0.0277			
Kupfer (gelöst) ICP	mg/L Cu	9.00	20.0	7.15			
Nickel (gelöst) ICP	mg/L Ni	0.291	0.577	0.228			
Zink (gelöst) ICP	mg/L Zn	0.616	130	0.829			