

HSR

HOCHSCHULE FÜR TECHNIK
RAPPERSWIL

FHO Fachhochschule Ostschweiz

Abschlussbericht

pH-Mob



Verfasser

Andreas Gauer

Verantwortlich

Prof. Dr. Rainer Bunge

Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik

Oberseestrasse 10

8640 Rapperswil

Tel: 055 222 48 60

Datum: 05.05.2019

Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)

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

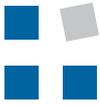
Su mandato dell'Ufficio federale dell'ambiente (UFAM)

Commissioned by the Federal Office for the Environment (FOEN)



UMTEC

INSTITUT FÜR UMWELT- UND
VERFAHRENSTECHNIK



HSR

HOCHSCHULE FÜR TECHNIK
RAPPERSWIL

FHO Fachhochschule Ostschweiz

Impressum

Auftraggeber Bundesamt für Umwelt (BAFU) Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).

Auftragnehmer

Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik UMTEC
FHO Fachhochschule Ostschweiz

Autoren

Andreas Gauer, Dr. Rainer Bunge

Begleitung BAFU

Dr. Kaarina Schenk

Hinweis

Diese Studie wurde im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.



UMTEC

INSTITUT FÜR UMWELT- UND
VERFAHRENSTECHNIK



Zusammenfassung

Hintergrund

In Zukunft ist die Co-Ablagerung von Holzasche zusammen mit KVA-Schlacke auf Deponien der Klasse D gestattet. Mit dieser Änderung der VVEA wird das elektrochemische Reduktionspotenzial eines Abfalls (KVA-Schlacke) benutzt um einen anderen Abfall (Holzasche) durch eine Chromatentgiftung besser ablagerungsfähig zu machen. Durch diesen pragmatischen, kostengünstigen und innovativen Ansatz werden diverse frühere Probleme im Vollzug der Holzaschenentsorgung entschärft.

Die am UMTEC durchgeführte Studie ChromatEx kam zu dem Schluss, dass KVA-Schlacke in der Tat sehr gut dazu geeignet ist, die mit der Ablagerung von Holzaschen verbundene Chromatproblematik zu lösen. Anhand der Ergebnisse der Studie wurde ein Mischungsverhältnis Holzasche/KVA-Schlacke von 1:10 empfohlen. Es wurde ein Technikumsversuch aufgebaut, in dem 200 kg Schlacke mit 20 kg Holzasche vermischt und künstlich beregnet wurden. Dabei zeigte sich, dass mehr Schwermetalle und Ammonium mit dem Sickerwasser aus dem verwendeten Holzasche/Schlacke-Gemisch ausgetragen wurden, als der Summe aus den Eluat-ten der einzelnen Komponenten entsprach. Die naheliegende Erklärung hierfür ist, dass Stoffe, die aus der Holzasche eluieren, Schadstoffe in der Schlacke mobilisieren.

Es wurde die Hypothese formuliert, dass vor allem der aus der Holzasche eluierende hohe pH-Wert Schwermetalle und Ammonium aus KVA Schlacke mobilisiert und hohe Ammoniumkonzentrationen ebenfalls auf die Schwermetallmobilisierung einwirken.

Aufgabenstellung und Vorgehen

PH-Mob ist ein direktes Nachfolgeprojekt von ChromatEx. Zielsetzung von pH-Mob war es, die Mobilisierung von Schadstoffen in der KVA-Schlacke, insbesondere von Schwermetallen und Ammonium, durch aus der Holzasche eluierende Stoffe zu untersuchen. Weiter sollten Empfehlungen zur Abmagerung des bislang empfohlenen KVA-Schlacke/Holzasche-Verhältnisses von 10:1 vorgelegt werden. Da in Zukunft auch sauer gewaschene KVA-Filteraschen zusammen mit KVA-Schlacke deponiert werden sollen, war auch die Filterasche hinsichtlich Schwermetall- und Ammoniummobilisierung zu untersuchen.

In der ersten Phase wurden im Labor Proben von KVA-Trockenschlacke und –Filterasche in Lösungen mit unterschiedlichem pH und Ammoniumgehalt eluiert und die gelösten Schwermetalle gemessen. In Phase 2 wurden Versuche mit Gemischen aus Holzasche und KVA-Schlacke + Filterasche durchgeführt und die gleichen Parameter wie in Phase 1 untersucht. Parallel zu den Laborversuchen wurde der Technikumsversuch aus dem vorangegangenen Projekt ChromatEx weitergeführt. Die Schwermetall- und Ammoniumfrachten im Sickerwasser wurden bis zur Auslaugung des Holzasche/Schlacke-Gemisches und während eines anschließenden "Stresstests" (Beregnung mit NaOH-Lösung, "worst case" – Szenario) beobachtet (Phase 3).





Ergebnisse

Schwermetallmobilisierung aus KVA-Schlacke: In den Laborversuchen wurde eine positive Korrelation zwischen dem pH in der Lösung und Mobilisierung von Schwermetallen aus KVA-Schlacke festgestellt. Im Technikumsversuch wurde doppelt so viel Zn und ca. fünfmal so viel Cu und Ni ausgetragen als dies, rein additiv, aus individuellen 1:5 Eluaten von erstens Holz- asche und zweitens KVA-Schlacke zu erwarten war. Die aus der Holzasche ausgetragenen, löslichen Salze zeigten in Laborversuchen keinen Desorptionseffekt auf Schwermetalle in der Schlacke. Bei hohen pH-Werten eluierte sauer gewaschene KVA-Filterasche mindestens die Zehnfachen Mengen Pb, Cu und Zn im Vergleich mit KVA-Schlacke.

Ammoniumaustrag: In 24 h Eluaten im Labor verdoppelte sich die aus KVA-Schlacke gelöste Ammoniummenge bei Erhöhung des pH von 12.3 ("natürlicher" pH von KVA-Schlacke) auf 13.5 ("natürlicher" pH von Holzfilterasche). Im Technikumsversuch wurde ca. das Fünffache an Ammonium ausgetragen als aufgrund der individuellen Eluate zu erwarten war.

Schlussfolgerungen

Die kritische Phase ist der "first flush", also die Bewässerung bis zu einem Feststoff:Wasser Verhältnis von ca. 1. Danach nimmt die Schwermetallkonzentration stark ab und wir gehen davon aus, dass dann die Einleitwerte in die Kanalisation gemäss GSchV eingehalten werden.

Die beobachtete Schwermetallmobilisierung aus KVA-Schlacke wird über den hohen pH kontrolliert, der sich durch die Auswaschung der hochalkalischen Bestandteile der Holzasche und durch das geringe Wasser/Feststoff - Verhältnis im System einstellt. Im hochalkalischen Bereich werden die im alkalischen Bereich ausgefällten Metallhydroxide wieder löslich.

Die Ammoniumfreisetzung aus KVA-Schlacke ist auf Metallnitride zurückzuführen, welche bei Wasserkontakt unter Ammoniumabgabe hydrolysieren. Je höher der pH in der Lösung, desto schneller findet diese Hydrolyse statt. Im 1:5 Eluat hydrolysieren nicht alle Nitride innerhalb 24 h und der pH-Wert liegt niedriger als im Sickerwasser des Technikumsversuches.

Die Schwermetallmobilisierung ging zwar in den Versuchen mit beschleunigter Ammoniumauswaschung einher, die beiden Effekte sind jedoch nicht in dem Sinne gekoppelt, dass die erhöhte Ammoniumauswaschung die Schwermetalle als lösliche Aminokomplexe mobilisiert. Sowohl die Ammonium- als auch die Schwermetallfreisetzung werden unabhängig voneinander über den pH in der Lösung gesteuert.

Empfehlungen

Die beobachteten Effekte sind deutlich, dennoch stellt die Abmagerung des bislang empfohlenen KVA-Schlacke/Holzasche-Verhältnisses von 10:1 auf 5:1 voraussichtlich kein Problem dar.

Die hier gemachten Versuche wurden im Sinne eines "worst case" mit Holzfilteraschen durchgeführt, welche einen höheren pH-Wert als typische Holzbettaschen aufweisen.





Zumindest bei der Ablagerung des Holzasche/Schlacke Gemisches auf einem bereits bestehenden hinreichend mächtigen Deponiekörper ist eine Pufferung und damit eine Verringerung des pH-Wertes im Sickerwasser zu erwarten, was den Austrag von Ammonium bremst und die Löslichkeit der Schwermetalle hemmt.

Die hier gewonnenen Erkenntnisse stammen aus Laboruntersuchungen und wurden unter "worst case" Bedingungen gewonnen (reine Holzfilterasche, hohe Chromatbelastung, Extrem-Regenereignis). Auf das Verhalten von Holzasche/KVA-Schlacke Gemischen im Deponiemassstab kann nicht ohne Weiteres geschlossen werden. UMTEC plant in den ersten beiden Jahren der Co-Ablagerung von Holzasche und Schlacke auf ausgewählten Deponien detaillierte Untersuchungen zur Sickerwasserbelastung durch Ammonium und Schwermetalle zu begleiten und durch gezielte Messreihen zu verifizieren, dass die Co-Ablagerung von Holzasche zusammen mit KVA-Schlacke bei Mischungsverhältnissen 1:5 auch unter deponietypischen Bedingungen keine Probleme bereitet.

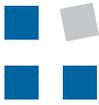
Dort, wo Gemische aus Holzasche und KVA-Schlacke+sauer gewaschene KVA-Filterasche, und wo der Holzaschenanteil 10% überschreitet, empfehlen wir zumindest in der Anfangsphase der Co-Deponierung ein detailliertes Deponie-Sickerwassermonitoring auf Zink, Blei und Kupfer.



Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-----|---|----|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Hintergrund..... | 1 |
| 1.2 | Aufgabenstellung | 2 |
| 1.3 | Vorgehen..... | 2 |
| 2 | Grundlagen | 3 |
| 2.1 | Bisherige Ergebnisse der Studien ChromatEx und URESOLV..... | 3 |
| 2.2 | Löslichkeit von Schwermetallen in Abhängigkeit von pH und Ammonium..... | 4 |
| 3 | Material und Methoden | 6 |
| 3.1 | Übersicht zu den Versuchsreihen | 6 |
| 3.2 | Analytik | 6 |
| 3.3 | Beschaffung Probenmaterial | 7 |
| 4 | Versuche und Auswertung | 9 |
| 4.1 | Versuch 1A: pH-Werte in Eluaten von Trockenschlacke und Holzfilterasche bei unterschiedlichem Verhältnis Wasser/Feststoff..... | 9 |
| 4.2 | Versuche 1B: Ammonium und Schwermetalle aus Trockenschlacke, sauer gewaschener KVA-Filterasche und Holzasche bei unterschiedlichen pH-Werten... | 11 |
| 4.3 | Versuche 1C: Schwermetalle aus Trockenschlacke bei unterschiedlicher Ammoniumkonzentration..... | 15 |
| 4.4 | Versuch 1D: Zink aus Holzasche bei unterschiedlichem pH (alkalische Zinkextraktion) | 16 |
| 4.5 | Versuch 2A: Quereinfluss von Salzen und Ammonium aus Holzaschen auf Schwermetallfracht aus KVA-Schlacke..... | 18 |
| 4.6 | Versuch 2B: Ammonium und Schwermetalle aus Gemischen von KVA-Schlacke + sauer gewaschener KVA-Filterasche und Holzasche..... | 20 |
| 4.7 | Versuch 3: Technikumsversuch | 22 |
| 4.8 | Ergebnisse Technikumsversuch..... | 24 |
| 5 | Diskussion | 30 |
| 6 | Quellenverzeichnis..... | 31 |
| 7 | Abbildungsverzeichnis | 32 |
| 8 | Tabellenverzeichnis | 33 |
| 9 | Anhang..... | 34 |





1 Einleitung

1.1 Hintergrund

In Zukunft ist die Co-Ablagerung von Holzasche und KVA-Schlacke auf Deponien der Klasse D gestattet. Mit dieser vom Bundesrat im Herbst 2018 genehmigten Änderung der VVEA wird das elektrochemische Reduktionspotenzial eines Abfalls (KVA-Schlacke) benutzt um einen anderen Abfall (Holzasche) durch eine Chromatentgiftung besser ablagerungsfähig zu machen. Durch diesen pragmatischen, kostengünstigen und innovativen Ansatz werden diverse frühere Probleme im Vollzug der Holzaschenentsorgung entschärft und er wurde von der Holzenergiebranche positiv aufgenommen.

Das UMTEC hatte im Zuge der Vorbereitung auf diese Änderung der VVEA im Auftrag des BAFU zwei Studien angelegt, ChromatEx und URESOLV.

Die Studie ChromatEx kam zu dem Schluss, dass KVA-Schlacke in der Tat sehr gut dazu geeignet ist, die mit der Ablagerung von Holzaschen verbundene Chromatproblematik zu lösen. Allerdings zeigte sich, dass mehr Schwermetalle und Ammonium mit dem Sickerwasser des verwendeten Holzasche/Schlacke-Gemisches ausgetragen wurden, als der Summe aus den Eluaten der einzelnen Komponenten entspricht. Die naheliegende Erklärung hierfür ist, dass Stoffe, die aus der Holzasche eluieren, Schadstoffe in der Schlacke mobilisieren.

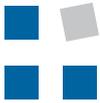
In der Studie URESOLV, welche eine Untersuchung der wasserlöslichen Bestandteile von Holzaschen zum Ziel hatte, wurde festgestellt, dass Holzaschen noch höhere pH-Werte im Eluat aufweisen als KVA-Schlacken und dass einige Holzfilteraschen sehr viel Ammonium enthalten. Es wurde die Hypothese formuliert, dass ein hoher pH-Wert Schwermetalle und Ammonium aus KVA-Schlacke mobilisiert und dass hohe Ammoniumkonzentrationen möglicherweise zusätzlich zum hohen pH eine spezifische Schwermetallmobilisierung in Form von Aminkomplexen bewirkt.

Die beobachteten Effekte waren deutlich, aber nicht dramatisch. Es ist als weitgehend gesichert anzunehmen, dass die Mobilisierung von Schwermetallen und Ammonium aus der Schlacke durch Stoffe aus der Holzasche bei dem empfohlenen Mischungsverhältnis 1:10 (Holzasche:Schlacke) keine Probleme im Deponiesickerwasser auslösen wird, wenn ein neues Kompartiment mit Holzasche/Schlacke-Gemischen auf einem hinreichend mächtigen alten Schlackenkörper aufgebaut wird.

Die Kapazität der in der Schweiz ausgebrachten 840'000 t Schlacke reicht bei dem Mischungsverhältnis 1:10 aus um die aktuell 72'000 t Holzasche aufzunehmen. Bei den im Rahmen der Energiewende zu erwartenden, ansteigenden Holzaschemengen, wird die Kapazität an KVA-Schlacke allerdings bereits in wenigen Jahren erschöpft sein.

Im Sinne einer langfristig nachhaltigen Lösung wurden in dieser Arbeit die Mechanismen der pH- und Ammonium getriebenen Schwermetallmobilisierung, sowie die Möglichkeiten einer Verringerung des Mischungsverhältnisses auf 1:5 untersucht. Das Projekt ChromatEx hat bereits ergeben, dass dies hinsichtlich Chromat für das Sickerwasser kein Problem sein sollte.





1.2 Aufgabenstellung

PH-Mob ist Nachfolgeprojekt von ChromatEx. Zielsetzung von pH-Mob war es, die im Zuge von ChromatEx beobachtete Mobilisierung von Schadstoffen in der KVA-Schlacke, insbesondere von Schwermetallen und Ammonium, durch aus der Holzasche eluierende Stoffe zu untersuchen und daraus Empfehlungen zur Abmagerung des bislang empfohlenen KVA-Schlacke/Holzasche-Verhältnisses von 10:1 abzuleiten. Da in Zukunft auch sauer gewaschene KVA-Filterasche zusammen mit KVA-Schlacke deponiert werden soll, wurde auch die KVA-Filterasche hinsichtlich Schwermetall- und Ammoniummobilisierung untersucht.

1.3 Vorgehen

In der ersten Phase wurden im Labor Proben von KVA-Schlacke und –Filterasche in Lösungen mit unterschiedlichem pH und Ammoniumgehalt eluiert und die gelösten Schwermetalle gemessen. In Phase 2 wurden Versuche mit Gemischen aus Holzasche und KVA-Schlacke + Filterasche durchgeführt und die gleichen Parameter untersucht. Parallel zu den Laborversuchen wurde der Technikumsversuch aus dem vorangegangenen Projekt ChromatEx weitergeführt und die Schwermetall- und Ammoniumfrachten im Sickerwasser wurden bestimmt (Phase 3). Die ausgelaugte Schlacke wurde danach in einem "worst case" Szenario (Stresstest) mit NaOH Lösung beregnet.

2 Grundlagen

2.1 Bisherige Ergebnisse der Studien ChromatEx und URESOLV

In der Studie ChromatEx wurde in Laborversuchen ermittelt, dass ein Mischverhältnis von Holzasche zu KVA-Schlacke von 1:10 ausreicht, um das aus der Holzasche eluierende Chromat in der KVA-Schlacke zu fixieren (reduzieren). Im hoch alkalischen Milieu von Schlackeneluat ist die Metallkorrosion die treibende Kraft hinter der Chromatreduktion. Zur Bestätigung der Laborergebnisse wurde der Technikumsversuch durchgeführt (vgl. Kapitel 4.7). Dazu wurde eine Kaskade aus zwei mit jeweils 100 kg nass ausgetragener KVA-Schlacke gefüllter Fässer aufgebaut. Auf dem ersten Fass wurden 20 kg Holzfilterasche in die oberste Schlackenschicht gemischt, regelmäßig mit 10 l Wasser bewässert (Bew 1-3) und das Sickerwasser beider Fässer beprobt. Bereits im Sickerwasser von Fass 1 (Mischungsverhältnis Holzasche/KVA-Schlacke 1:5) wurden nur noch kleine Cr Konzentrationen gemessen. Allerdings wurde festgestellt, dass mehr Schwermetalle und Ammonium mit dem Sickerwasser ausgetragen wurde, als aus den neutralen 1:5 Eluat zu erwarten war (Abb. 2.2 und Abb. 2.3). Zudem wurde im Sickerwasser ein sehr starker Anstieg des pH-Wertes festgestellt (Abb. 2.1).

Die zweite Studie URESOLV hatte eine Untersuchung der löslichen Anteile von Holzaschen zum Ziel. Ein Ergebnis dieser Studie war unter anderem, dass Holzaschen erstens einen sehr viel höheren pH aufweisen als KVA-Schlacken und dass zweitens die Ammoniumgehalte mancher Holzfilteraschen sehr hoch sind (möglicherweise in Folge von Ammoniak oder Harnstoff, welcher zwecks Entstickung in den Rauchgasstrom einiger Holzverbrennungsanlagen eingedüst wird). Es wurde vermutet, dass sowohl Ammonium als auch sehr hohe pH in der Lage sind, Metalle zu mobilisieren und die beobachteten Effekte im Technikumsversuch ChromatEx auf diese beiden Parameter zurückzuführen waren.

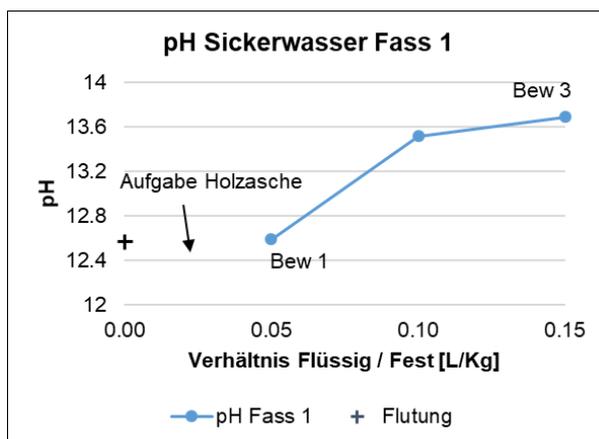


Abb. 2.1: Der pH-Wert im Sickerwasser von Fass 1 steigt nach der Aufgabe und Auswaschung der Holzasche auf 13.7. Flutung = Wassersättigung der Schlacke und Entleerung (Nullprobe) danach Aufgabe der Holzasche (Pfeil) und Start der Bewässerungen.

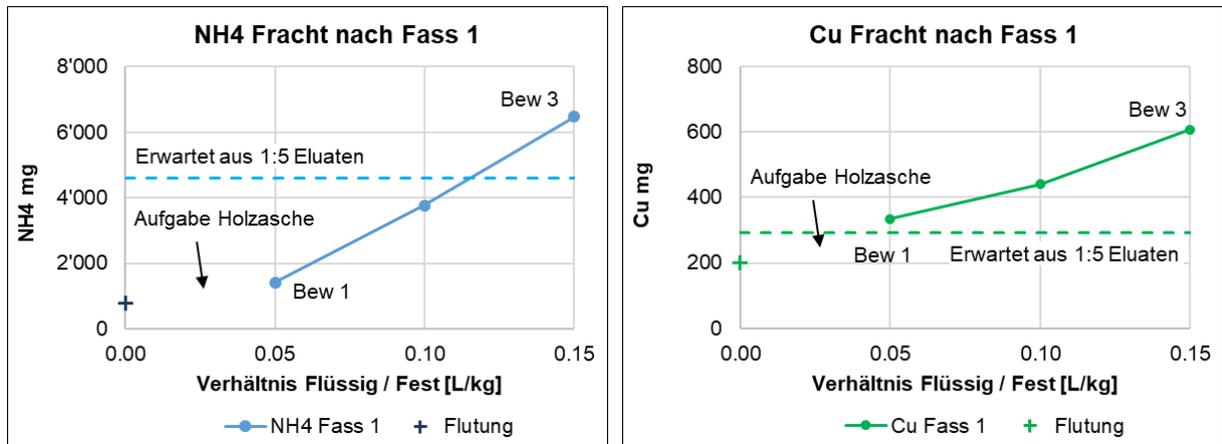


Abb. 2.2: (links) Technikumsversuch ChromatEx. NH_4 -Fracht im Sickerwasser Fass 1 ist nach 3 Bewässerungen höher als aus den 1:5 Eluaten der Komponenten zu erwarten wäre. Flutung = Wassersättigung der Schlacke und Entleerung (Nullprobe) danach Aufgabe der Holzasche (Pfeil) und Start der Bewässerungen.

Abb. 2.3: (rechts) Der gleiche Sachverhalt wurde auch für Cu beobachtet.

2.2 Löslichkeit von Schwermetallen in Abhängigkeit von pH und Ammonium

2.2.1 Auflösung von Metallhydroxiden oder -sulfiden

Wie Abb. 2.4 & 2.5 zeigen, werden zahlreiche bei moderat alkalischen pH immobile Schwermetallhydroxide und -sulfide bei hohen pH als anionische Hydroxidkomplexe remobilisiert.

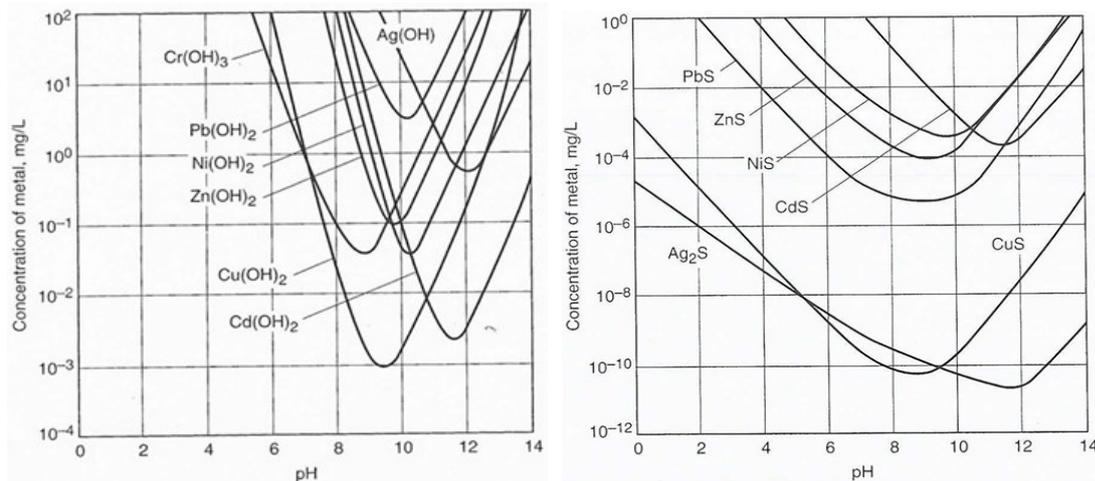


Abb. 2.4: (links) Viele Schwermetallhydroxide durchlaufen ein Löslichkeitsminimum bei moderat basischen pH und werden bei sehr hohen pH remobilisiert.

Abb. 2.5: (rechts) gleiche Darstellung für Metallsulfide.

2.2.2 Bildung von Metallaminen bei Anwesenheit von Ammoniak

Ammonium bildet mit Ammoniak (NH₃) ein Dissoziationsgleichgewicht, welches bei hohem pH praktisch vollständig auf der Seite von Ammoniak liegt. Abb. 2.6 skizziert Mechanismen zur Mobilisierung von Zink durch Ammoniak bei hohem pH, wobei Zinkamin-Komplexe gebildet werden. Die Wirkung von pH und Ammoniak in der Lösung auf die Löslichkeit von Metallen ist in Abb. 2.7 für einige Metalle als Auflösung von Niederschlägen verdeutlicht.

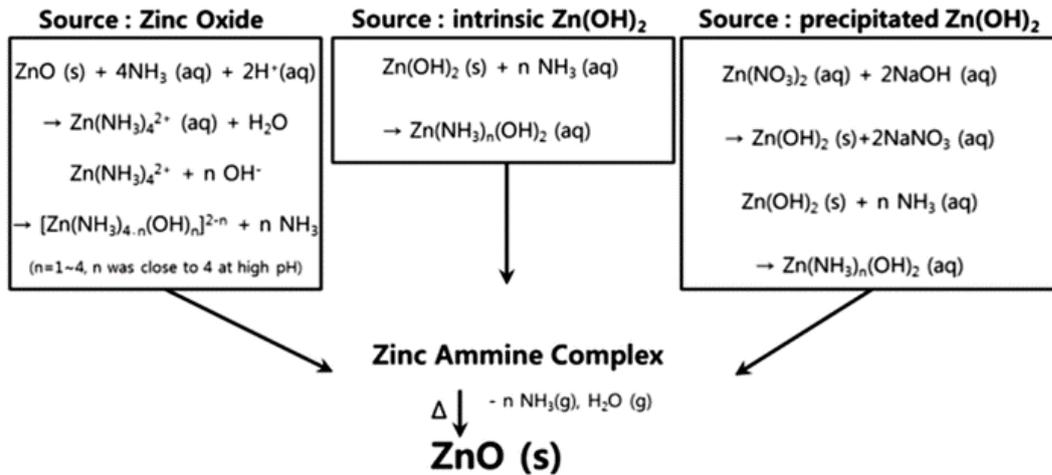


Abb. 2.6: Ausgewählte Mechanismen der Mobilisierung von Zn durch NH₃ bei hohen pH.

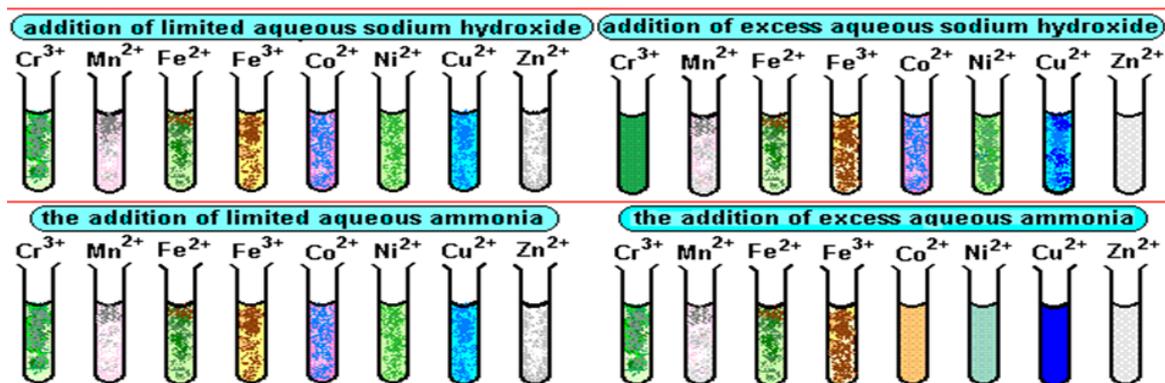


Abb. 2.7: Beispiele für die Auflösung von Niederschlägen bei hohen pH (Cr, Zn) oder hohen Ammoniakkonzentrationen (Co, Ni, Cu, Zn).

2.2.3 Desorption

Holzaschen enthalten grosse Mengen wasserlöslicher Salze [5]. Die aus Holzasche eluierenden, hohen Salzkonzentrationen können in der Schlacke adsorbierte Schadstoffe durch Ionenaustausch desorbieren (z.B. an den Oberflächen von Fe-Oxiden adsorbierte Schwermetalle).

3 Material und Methoden

3.1 Übersicht zu den Versuchsreihen

Tab. 3.1: Übersicht der Versuchsreihen

| Phase | Versuchsbeschreibung |
|--|--|
| 1 Laborversuche | 1A: pH-Werte im Eluat von Trockenschlacke und Holzasche bei unterschiedlichem Verhältnis Wasser/Feststoff 1B: Schwermetalle und Ammonium aus Trockenschlacke, sauer gewaschener KVA-Filterasche und Holzasche bei unterschiedlichen pH-Werten 1C: Schwermetalle aus Trockenschlacke bei unterschiedlicher Ammoniumkonzentration 1D: Schwermetalle und Ammonium aus Holzasche bei unterschiedlichem pH (alkalische Zinkextraktion) |
| 2 Gemische aus KVA-Schlacke und Holzasche | 2A: Quereinfluss von Salzen und Ammonium aus Holzasche auf Schwermetallfracht aus KVA-Schlacke 2A: pH, Ammonium und Schwermetalle aus Gemischen mit unterschiedlichem Mischungsverhältnis von KVA-Schlacke zu Holzasche |
| 3 Technikumsversuch | 3: Weiterführung des Technikumsversuches aus vorangegangenen Projekt ChromatEx. Simulation eines Deponiekörpers mit 200 kg KVA-Schlacke und 20 kg Holzasche + Stresstest der ausgelaugten Schlacke mit NaOH Lösung. |

3.2 Analytik

3.2.1 Ammonium-Analytik

Die Ammoniumanalytik wurde am UMTEC mittels Schnelltests photometrisch durchgeführt. Dazu wurde das Analysegerät Spectroquant® Prove 300 und das Ammonium Test Kit Spectroquant® 114752 verwendet. Um Messfehler durch Verfärbung der Proben oder Matrixeffekte zu vermeiden wurden die Proben meist stark verdünnt. Zur weiteren Kontrolle wurden Spike-Tests durchgeführt und die Wiederfindungsraten bestimmt. Diese waren durchgehend im Bereich von 90 bis 110 %, was darauf hinweist, dass bei entsprechender Verdünnung keine störenden Matrixeffekte auftraten.

3.2.2 Schwermetallanalytik

Gemessen wurden die Schwermetalle Cu, Ni, Zn, Pb und Cr in gelöster Form nach Filtrierung der Proben. Die Proben der Laborversuche sowie des Sickerwassers im Technikumsversuch wurden



mit ICP-OES bestimmt. Die Eluate aus Phase 1 wurden am UMTEC gemessen (iCAP 6300 DUO von Thermo Fisher Scientific AG), diejenigen aus Phase 2 und dem Technikumsversuch wurden an die Bachema AG zur Messung gesendet. Im Verlauf der Laborversuche wurde festgestellt, dass Schlackeneluate ab pH 13 stark verfärbt sind und sich nach der Ansäuerung der Proben Niederschläge bildeten. Schwermetalle können durch Ausfällungen aus der Lösung gehen. Um die Probenaufbereitung konsistent zu halten, wurden alle Proben aus den Laborversuchen angesäuert und danach mit Mikrowellendruckaufschluss aufgeschlossen.

3.2.3 pH-Messung

Eluate von KVA-Schlacken liegen erfahrungsgemäss im stark alkalischen Bereich, ungefähr zwischen pH 11 und 12.5 im 1:10 Eluat. Wie bereits aus vorherigen Studien bekannt, sind Holzascheneluate noch stärker alkalisch und weisen pH-Werte im 1:10 Eluat bis über 13 auf. Im stark alkalischen Milieu ist die Temperaturabhängigkeit bei pH Messungen am stärksten ausgeprägt. Weiter treten Memoryeffekte und der Alkalifehler an der pH-Sonde auf. Zur pH-Messung wurde die pH-Sonde InLab Routine Pro von Mettler Toledo verwendet und diese für hohe pH-Werte kalibriert. Diese Sonde ist speziell für den Einsatz bei hohen pH-Werten ausgelegt und weist einen minimalen Alkalifehler auf. Dennoch wurde bei der Überprüfung der Messsonde mit einer Verdünnungsreihe aus Natriumhydroxid festgestellt, dass pH-Werte oberhalb ca. 13.3 nicht mehr genau angezeigt werden. Eine 1-M NaOH Lösung (pH 14) wurde mit pH 13.6 gemessen. KVA-Schlacken und Holzfilteraschen enthalten zudem grossen Mengen löslicher Salze. Die Matrix in den Eluaten ist dadurch sehr komplex und insbesondere hohe Konzentrationen an Salzen können die Messung stören. Der pH-Wert der Proben wurde daher jeweils unter Verwendung von 1:10 Verdünnungen verifiziert unter der Annahme, dass der pH-Wert in der 10-fachen Verdünnung um eine Einheit niedriger liegt (ideale, starke Base) – sofern das System nicht gepuffert ist.

3.3 Beschaffung Probenmaterial

3.3.1 KVA-Schlacke

Für die Laborversuche in Phase 1 wurde mit trocken ausgetragener KVA-Schlacke der KVA Hinwil gearbeitet, welche auch für die Laborversuche im vorangegangenen Projekt ChromatEx verwendet wurde. Dies wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit verschiedener, im Verlauf von mehreren Monaten abgelegten Messreihen gemacht, denn nur die trocken ausgetragene Schlacke bleibt über mehrere Monate chemisch weitgehend unverändert. Nass ausgetragene Schlacke verändert sich hingegen ständig – insbesondere durch Mineralneubildungen. Die Schlackenproben wurden im Jahr 2018 gezogen, auf 0.3 – 4 mm abgesiebt und seither trocken und unter Luftabschluss gelagert. Während der Lagerung ist die Schlacke teilweise zerfallen, vermutlich durch expansive Kristallisationsvorgänge, und es hat sich eine sehr feine Fraktion mit bisher nur kleinem Mengenanteil gebildet. Phase 2 wurde mit nass ausgetragener Schlacke < 8mm durchgeführt.





3.3.2 Holzasche

Beim Probenmaterial in diesem Projekt handelte es sich um Holzfilteraschen. Im vorausgegangenen Projekt URESOLV wurden Holzfilteraschen aus verschiedenen Holzheizkraftwerken beschafft. Diese wurden für die hier durchgeführten Versuche vermischt um eine möglichst typische Holzfilteraschenzusammensetzung zu erhalten.

3.3.3 Sauer gewaschene KVA-Filterasche

Es wurden aus zwei KVA sauer gewaschene Filteraschen (KVA-FA) beschafft, getrocknet und zu gleichen Anteilen für die Versuche in Phasen 1 und 2 zusammengemischt.

3.3.4 KVA-Schlacke und Holzasche Technikumsversuch

Das Probenmaterial für den Technikumsversuch stammte aus dem vorhergehenden Projekt ChromatEx. Es handelte sich dabei um 200 kg nass ausgetragener KVA-Schlacke der KVA Linth mit Korngrösse < 10mm sowie um 20kg Holzfilterasche, welche ebenfalls aus Aschen des Projektes URESOLV zusammengemischt wurde. Mit diesem Probenmaterial wurden im vorliegenden Projekt keine weiteren Versuche durchgeführt.

4 Versuche und Auswertung

4.1 Versuch 1A: pH-Werte in Eluaten von Trockenschlacke und Holzfilterasche bei unterschiedlichem Verhältnis Wasser/Feststoff

4.1.1 Versuchsbeschreibung 1A

Es wurden jeweils 100 g Trockenschlacke und Holzasche separat mit unterschiedlichen Mengen Wasser für 24 h "über Kopf" geschüttelt.

- Schlacke: Wasser/Feststoff Verhältnisse 10, 5, 2, 1, 0.5 (entspricht 33% Wassergehalt)
- Holzasche: Wasser/Feststoff Verhältnisse 10, 5, 2, 1. Im Falle der Holzasche war das kleinstmögliche W/F Verhältnis 1:1, da die Holzasche sehr viel Wasser bindet.

Der pH-Wert in den Eluaten der KVA-Schlacken wurde gleich nach der Befeuchtung sowie nach einigen Stunden und wieder nach 24 h (Standard VVEA Eluat) gemessen. Zur Verifikation der Messwerte wurden 1:10 Verdünnungen hergestellt. Die pH-Sonde wurde für den Bereich 10-12.45 kalibriert und die Standardlösungen pH 10, 12.45 und 13 regelmässig während der Messkampagnen zur Kontrolle gemessen.

4.1.2 Ergebnis Versuch 1A

Abb. 4.1 & Abb. 4.2 zeigen die pH-Werte der KVA-Schlackeneluat und deren 1:10 Verdünnungen gleich nach der Befeuchtung und nach 24 h Eluierungsdauer. Der pH-Wert im 1:10 Standard-Eluat (W/F 10) lag gleich nach Befeuchtung bei 12.2, nach 24 h leicht höher bei 12.4. Das 20-fach höher konzentrierte Eluat (W/F 0.5) wies zu Beginn einen pH von 12.4 und nach 24 h von 12.6 auf. Die 20-fache Konzentration des Eluats bewirkte eine pH Erhöhung um nur 0.2 Einheiten – nicht wie man erwarten könnte, eine Erhöhung um den Faktor $\log(2)=1.3$.

Die 1:10 verdünnten Proben weisen systematisch einen etwas höheren pH-Wert auf, als dies für eine "ideale" Basenlösung zu erwarten wäre. Bei 1:10 Verdünnung der Lösungen reduziert sich der pH-Wert nicht um eine Einheit, sondern nur um etwa 0.8 pH-Einheiten.

Abb. 4.3 zeigt den zeitlichen Verlauf des pH-Wertes im Eluat der Probe mit Mischungsverhältnis W/F 0.5 (ca. 30% Wassergehalt). Der pH steigt während den ersten Stunden leicht an, danach verbleibt er konstant.

4.1.3 Interpretation Versuch 1A

Diese Ergebnisse widerspiegeln die komplexe Matrix der Schlackeneluat, wo verschiedenste Hydroxidverbindungen die Alkalinität bestimmen. Die Verkleinerung der Wasserkonzentration führte zu Erhöhung des pH-Wertes im Trockenschlackeneluat. Der Effekt war jedoch aufgrund von Löslichkeitsprodukten und Pufferung weniger stark wie im Falle einer starken, "idealen" Base zu erwarten wäre. Zudem war der pH-Wert in der Lösung abhängig von der Kontaktzeit des Wassers mit dem Feststoff. Die alkalischen Bestandteile wurden zwar schnell ausgewaschen, aber durch die ablaufende Metallkorrosion langsam wieder gezehrt. Es ist wahrscheinlich, dass

sich in der Schlacke bei sehr kleinem Wassergehalt lokal noch weitaus höhere pH-Werte einstellen, dies ist jedoch mit pH-Sonden nicht messbar.

Fazit: Erstens spielen bei der Eluierung der Schlacke Sättigungserscheinungen, vor allem Löslichkeitsprodukte, eine wesentliche Rolle. Zweitens ist nicht nur die Schlacke stark gepuffert, sondern auch in den filtrierten Eluaten spielen pH-Puffer eine wichtige Rolle. Das System Schlacke/Wasser/Luft ist komplex nicht nur in Bezug auf die Gleichgewichte, sondern auch hinsichtlich der Kinetik.

Die Holzfilterascheneluate waren weniger stark gepuffert. Der pH-Wert im 1:10 Eluat lag bei 12.8. Bei 10-facher Konzentration stieg dieser Wert um 0.7 Einheiten auf 13.5. (Erwartung für ideale Base: 1 pH-Einheit). Die pH-Werte der 1:10 Verdünnungen der Proben liegen um den erwarteten Wert (minus eine Einheit). Holzfilteraschen enthalten grosse Mengen Calcium und Kalium als Oxide und die Alkalinität wird grösstenteils durch deren Reaktion mit Wasser zu Hydroxiden bestimmt (KOH und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sind starke Basen).

Wie in Kapitel 3.2.3 erläutert, bestehen in diesem pH-Bereich zahlreiche Querempfindlichkeiten, welchen die pH-Messung stören können – ein Effekt, der hier jedoch nicht detailliert berücksichtigt wurde, diese Untersuchungen hatten nur einen "orientierenden" Charakter.

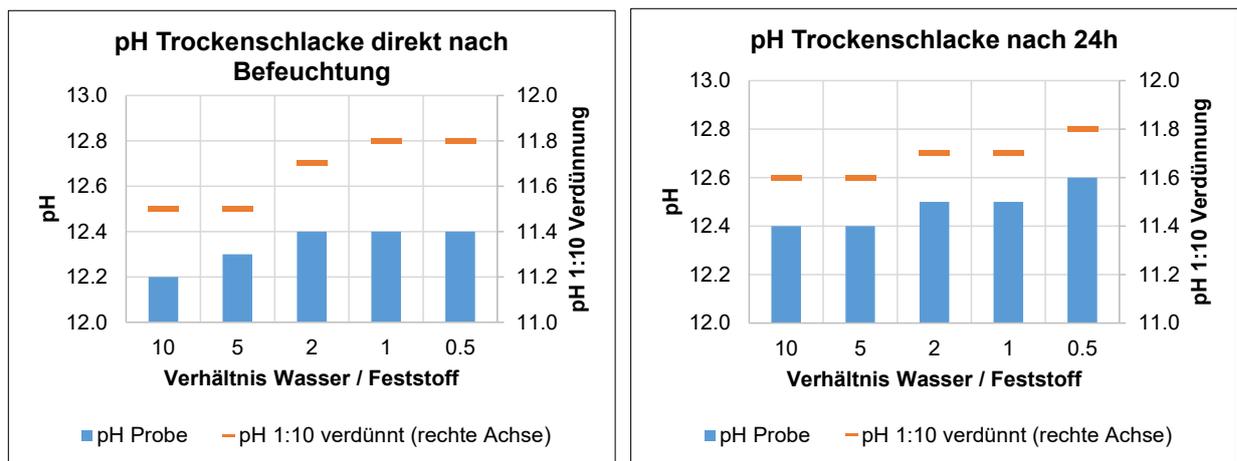


Abb. 4.1: (links) Der pH-Wert der Trockenschlackeneluate gleich nach Befeuchtung nimmt bei 20-facher Konzentration um ca. 0.2 pH Einheiten zu. In den 1:10 Verdünnungen ist dieser Trend stärker ausgeprägt.

Abb. 4.2: (rechts) Nach 24 h sind die pH-Werte in den Eluaten leicht höher als zu Beginn der Eluierung.

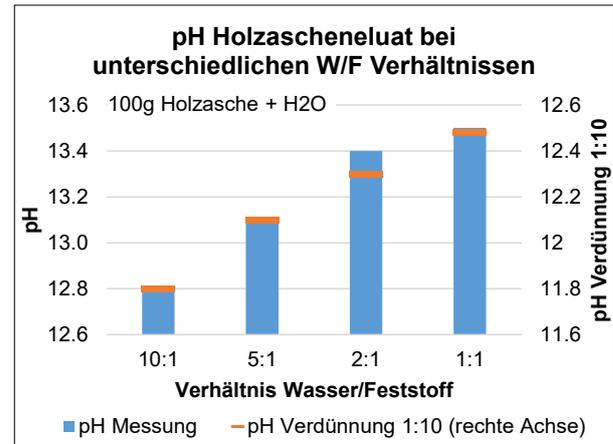
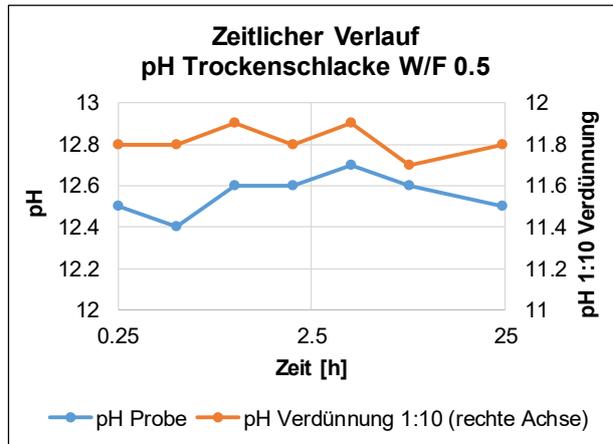


Abb. 4.3: (links) Zeitlicher Verlauf des pH-Wertes im Trockenschlackeneluat W/F 0.5.

Abb. 4.4: (rechts) Der pH-Wert in Eluaten von Holzfilterasche nimmt bei 10-facher Konzentration um 0.7 Einheiten zu.

4.2 Versuche 1B: Ammonium und Schwermetalle aus Trockenschlacke, sauer gewaschener KVA-Filterasche und Holzasche bei unterschiedlichen pH-Werten

4.2.1 Versuchsbeschreibung 1B

Trockenschlacke: Jeweils 100 g trockene KVA-Schlackenproben wurden bei verschiedenen pH eluiert. Dazu wurden jeweils 1l NaOH Lösungen mit pH-Werten 12.7, 13, 13.7 und 14 hergestellt und zur Schlacke gegeben. Die Suspensionen wurden auf einem Flachsüttler für 24 h geschüttelt und die Eluate auf Ammonium und die Schwermetalle Zn, Cu, Pb, Ni, sowie gelöstes Chrom untersucht. Die Schwermetallproben wurden 1:50 verdünnt, somit lag die Bestimmungsgrenze der Schwermetallmessung bei 0.25 mg/l.

Sauer gewaschene KVA-FA: Jeweils 100 g sauer gewaschene KVA-Filterasche wurden bei verschiedenen pH eluiert. Dazu wurden jeweils 1l NaOH Lösungen mit pH-Werten 12.5, 13, 13.5 und 14 hergestellt und zur Filterasche gegeben. Die Suspensionen wurden für 24 h "über Kopf" geschüttelt und die Eluate auf Ammonium und die Schwermetalle Zn, Cu, Pb, Ni, sowie gelöstes Chrom untersucht.

Holzasche: In den Proben aus der Versuchsreihe 1A (verschiedene W/F Verhältnisse) wurden die Ammoniumkonzentrationen gemessen. Auf eine vollständige Schwermetallanalytik von Holzaschenproben in Abhängigkeit des pH wurde aus Kostengründen verzichtet. Die Zinkmobilisierung wurde im Versuch 1C (alkalische Zinkextraktion) untersucht.

4.2.2 Ergebnisse Versuche 1B

Trockenschlacke: Je alkalischer das Eluat, desto mehr NH_4 wurde gemessen (Abb. 4.5). Die Konzentration war bei pH 13.5 fast doppelt so hoch wie bei pH 12.7. Ebenfalls wurde eine starke

Zunahme von Zn, Pb und Cu bei erhöhtem pH-Wert festgestellt, wie Abb. 4.6 darstellt. Im Vergleich mit dem natürlichen pH (12.3) waren die Werte bei pH 13.9 für Zn um das 30-fache, für Pb um das Achtfache und für Cu um das Siebenfache erhöht. Cr und Ni traten nicht in Konzentrationen > 0.25 mg/L auf.

Sauer gewaschene KVA-FA: Der natürliche pH der sauer gewaschene KVA-FA im 1:10 Eluat lag bei pH 8. Die Filterasche pufferte die zugegebene Natronlauge, sodass die pH-Werte der Eluate gegenüber der Natronlauge wesentlich tiefer lagen. Die auf pH 12.5 eingestellte Lauge wies nach 24 h noch pH 8.9 auf.

Die Ammoniumkonzentration zeigte mit steigendem pH eine leicht abnehmende Tendenz, wobei die tiefsten Werte in den Eluaten in schwacher Lauge gemessen wurden (Abb. 4.7). Die Konzentrationen der Schwermetalle in den Eluaten wiesen eine starke Zunahme mit steigendem pH auf. Pb und Cu wurden erst im Eluat mit pH 12.7 festgestellt (Abb. 4.8).

Holzasche: Abb. 4.9 zeigt die gemessenen Mengen NH_4 in den Eluaten mit unterschiedlichen W/F Verhältnissen. Die Werte sind zur Vergleichbarkeit auf 1L Wasser hochgerechnet. Im Bereich von pH 12.8 (W/F 1:10) bis 13.5 (W/F 1:1) veränderte sich die Ammoniumkonzentration nicht.

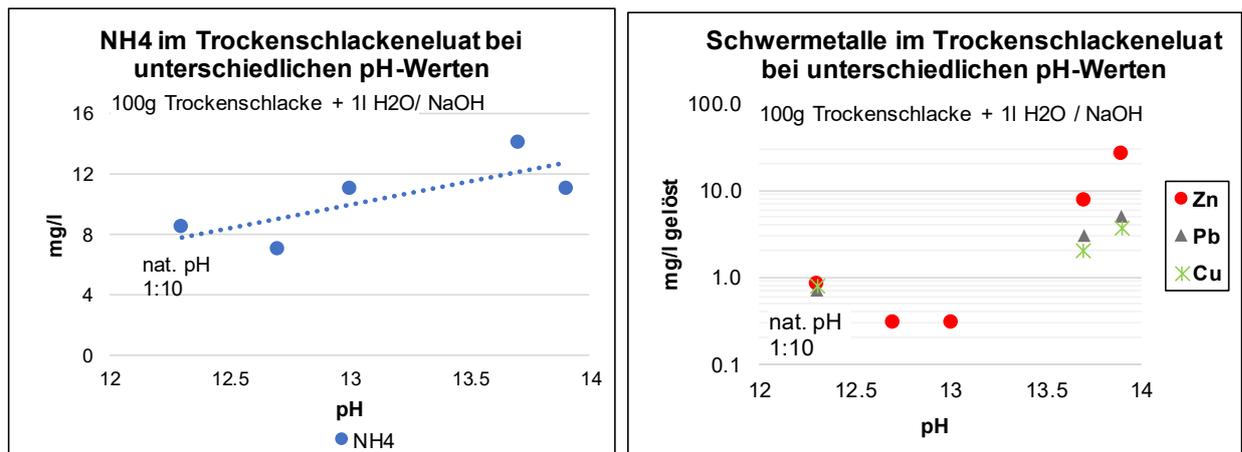


Abb. 4.5: (links) Die Ammoniumkonzentration im Trockenschlackeneluat verdoppelt sich von pH 12.7 bis pH 13.7.

Abb. 4.6: (rechts) Die Schwermetallkonzentrationen im Eluat von Trockenschlacke nehmen mit steigendem pH zu.

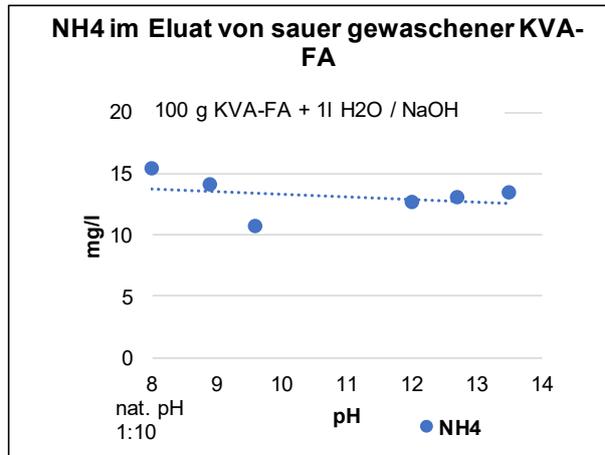


Abb. 4.7: (links) Die Ammoniumkonzentration im Eluat von sauer gewaschener KVA-Filterasche zeigt eine leicht abnehmende Tendenz bei steigendem pH.

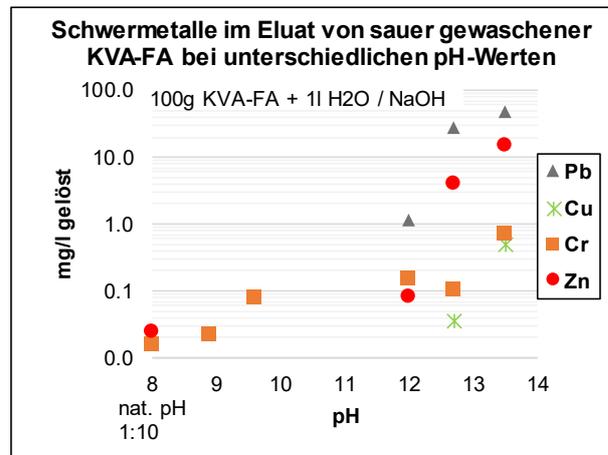


Abb. 4.8: (rechts) Sauer gewaschene KVA-Filterasche eluiert vermehrt Schwermetalle bei hohem pH.

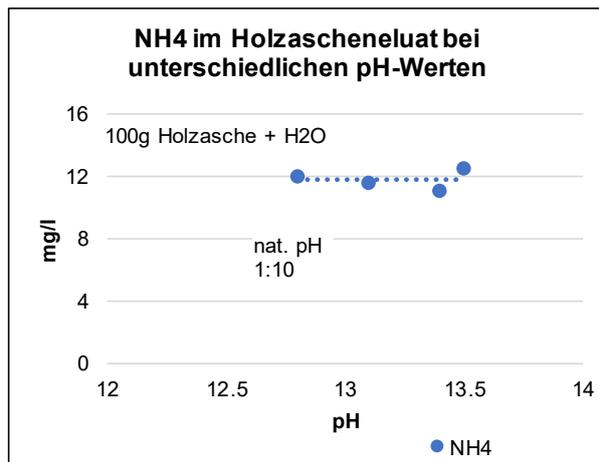
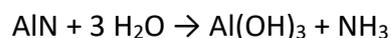
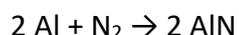


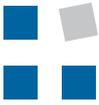
Abb. 4.9: Im Bereich von pH 12.8 bis 13.5 verändert sich die NH₄-Konzentration im Eluat aus Holzasche nicht.

4.2.3 Interpretation Versuche 1B

Ammonium

Je alkalischer das Eluat desto mehr Ammonium wurde in 24 h aus der Schlacke gelöst. Hauptquelle des Ammoniums (Ammoniak) aus Trockenschlacke waren sehr wahrscheinlich Metallnitride, v.a. Aluminiumnitrid (AlN), die sich in der KVA gebildet haben und bei Wasserkontakt im basischen Milieu unter Ammoniakabgabe hydrolysierten.





Zu diesem Thema wurde am UMTEC bereits viel geforscht [6-8] und es wurde festgestellt, dass die Kinetik der Ammoniakfreisetzung bei höherem pH schneller ablief. Sehr wahrscheinlich war die in diesem Versuch beobachtete, positive Korrelation zwischen pH und NH_4 dadurch begründet, dass zwar alle Ansätze die gleiche Menge AlN enthielten, bei höherem pH in 24 h jedoch ein grösserer Anteil davon hydrolysierte und Ammoniak freigesetzt hat. Bei Eluierungsdauer bis zur vollständigen Hydrolyse der Nitride (einige Tage), werden sehr wahrscheinlich in allen Ansätzen dieselben Ammoniumkonzentrationen festgestellt.

Im Falle der KVA-Filterasche und der Holzasche zeigte sich keine Abhängigkeit der NH_4 Konzentrationen vom pH. Diese Aschen waren frei von Metallnitriden. Das Ammonium wurde durch andere Mechanismen (z.B. Rauchgasreinigung) in die Aschen eingetragen und nicht, wie im Falle der KVA-Schlacke, erst bei Wasserkontakt mit dem in der Verbrennung entstandenen AlN gebildet.

Schwermetalle

Die Hypothese, dass ein sehr hoher pH-Wert zu vermehrter Schwermetallmobilisierung führt, wurde für die KVA-Schlacke wie auch für sauer gewaschen KVA-FA eindrucksvoll bestätigt. Gegenüber den Konzentrationen bei natürlichem pH in 1:10 Eluat waren die Konzentrationen im stark alkalischen Milieu ab pH 13.5 um Grössenordnungen höher. Wie sich im Projekt ChromatEx gezeigt hat, wurden solche pH-Werte bei kleinen Wasser/Feststoffverhältnissen im sogenannten "First Flush" des Sickerwassers durchaus erreicht (Vgl. Abb2.3).

Die Bestimmungsgrenze der ICP lag bei den Schlackenproben bei 0.25 mg/l und es wurden für Cr und Ni keine Konzentrationen über dieser Messgrenze festgestellt. Damit ist keine Aussage dazu möglich, ob die pH-Abhängigkeit auch für Cr und Ni gilt.

In Zukunft soll sauer gewaschene Filterasche gemeinsam mit KVA-Schlacke deponiert werden. In den Abb. 4.10 - 4.12 sind die Schwermetallkonzentrationen im Eluat für die KVA-Schlacke und die sauer gewaschen KVA-Filteraschen gegeneinander aufgetragen. Bei pH-Werten zwischen ungefähr 12.5 und 13.7 (natürlicher pH Trockenschlacke 1:10 und höchster pH-Wert gemessen im Technikumsversuch ChromatEx) wurden aus der gleichen Menge KVA-FA wesentlich mehr Zn und Pb ausgetragen wie aus der KVA-Schlacke. Bei Zn war dies ungefähr die zehnfache Menge, für Pb war der Faktor noch höher. Cu wurde ungefähr zehnmal mehr von der KVA-Schlacke eluiert als durch KVA-Filterasche. Je nach Mischungsverhältnis Schlacke / Filterasche, muss bei deren Co-Ablagerung mit Holzasche mit einer Erhöhung der Zink- und Bleifrachten gerechnet werden.

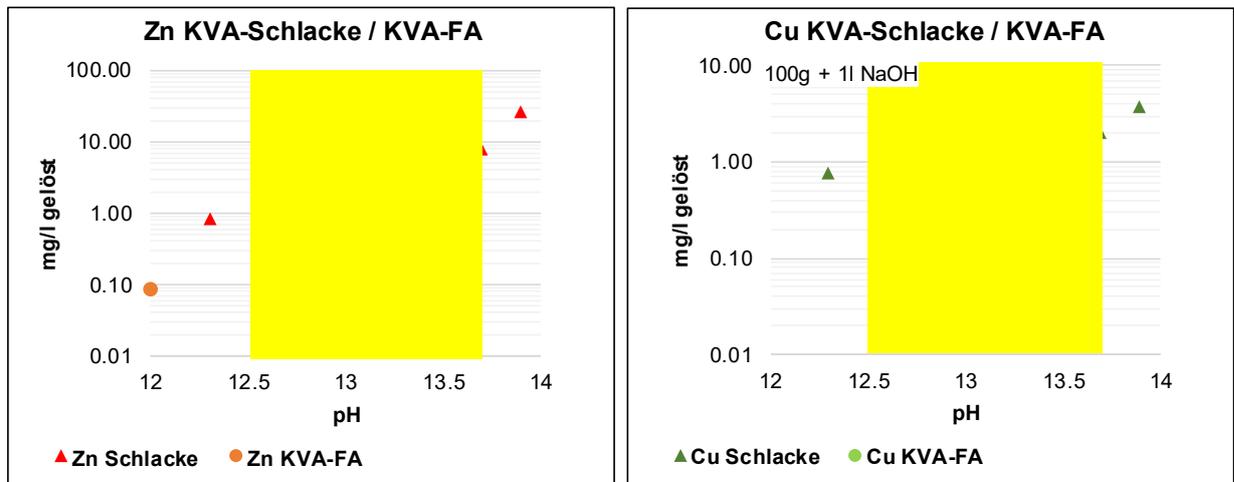


Abb. 4.10: (links) Im stark alkalischen Milieu (schattierter Bereich pH ca. 12.5-13.7) eluierte KVA-Filterasche etwa die zehnfache Zn-Menge wie KVA-Schlacke.

Abb. 4.11: (rechts) Bei Cu ist der Sachverhalt umgekehrt.

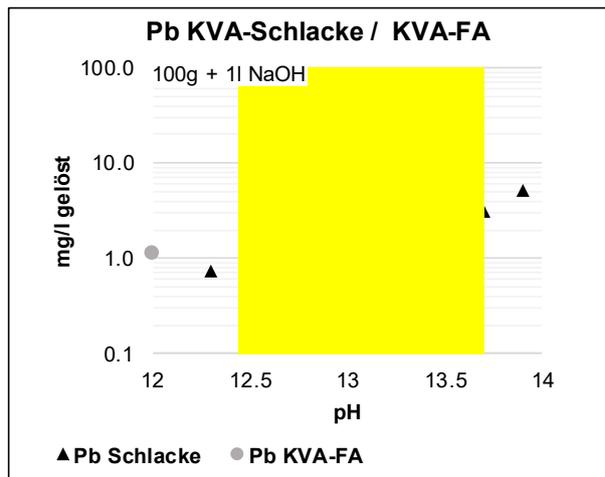


Abb. 4.12: Um pH 13 waren die aus KVA-Schlacke eluierenden Pb Konzentrationen gegenüber der KVA-Schlacke vernachlässigbar.

4.3 Versuche 1C: Schwermetalle aus Trockenschlacke bei unterschiedlicher Ammoniumkonzentration

4.3.1 Versuchsbeschreibung 1C

Ziel dieser Untersuchung war es herauszufinden, ob die Schwermetallmobilisierung bei hohen pH eine indirekte Folge der erhöhten Ammoniumkonzentration ist, oder direkt über die Mobili-

sierung der Hydroxide (vgl. Abb. 2.4) gesteuert wird. Jeweils 100 g trockene KVA-Schlacke wurden bei pH 12.3 (natürlicher pH im 1:10 Eluat) und pH 13.5 (0.3-M NaOH) bei verschiedenen Ammoniumkonzentrationen (10, 30, 100, 300, 500 mg/L, Salz: NH_4Cl) eluiert. Die Suspensionen wurden auf einem Flachsüttler für 24 h geschüttelt und die Eluate auf Ammonium und die Schwermetalle Zn, Cu, Pb, Ni, Cr untersucht. Die Schwermetallproben wurden 1:50 verdünnt, somit liegt die Bestimmungsgrenze bei 0.25 mg/l.

4.3.2 Ergebnisse und Interpretation Versuche 1C

Das Eluat mit pH 13.5 wies erhöhte Schwermetallkonzentrationen auf. Cu und Pb zeigten bei pH 12.3 einen leicht ansteigenden Trend mit zunehmender Ammoniumkonzentration in der Lösung. Bei pH 13.5 nahmen die Mengen bei höherer NH_4 Konzentration ab.

Zu den auf der x-Achse aufgetragenen NH_4 Additionen sind als Datenbeschriftung jeweils die nach 24 h im Eluat gemessenen NH_4 -Werte aufgetragen.

Ein hoher pH führte offenbar direkt zu erhöhter Schwermetallmobilisierung. Die Ammoniumkonzentration in der Lösung hatte hingegen keinen wesentlichen Einfluss auf den Schwermetallaustrag.

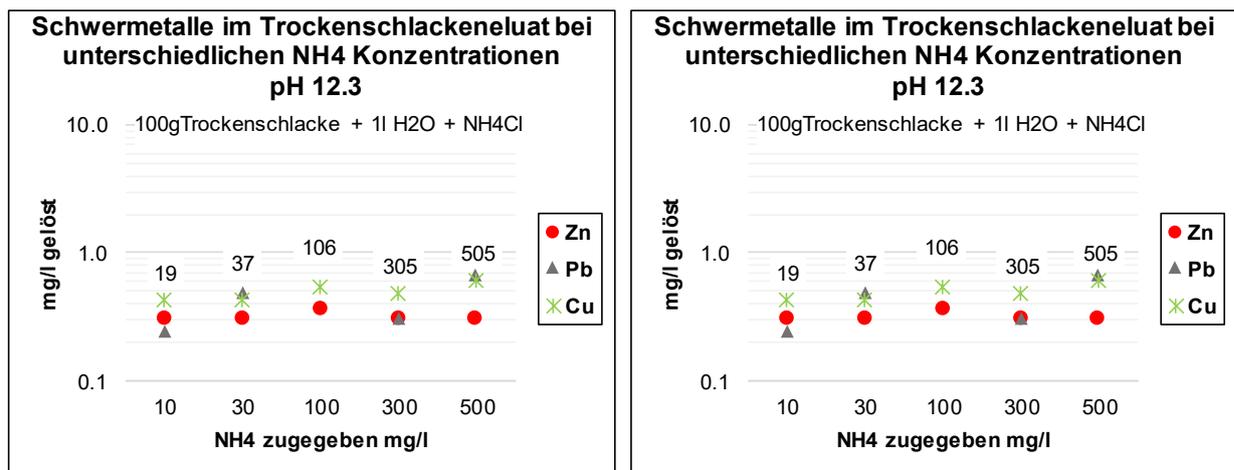


Abb. 4.13: (links) bei pH 12.3 bewirkte die Erhöhung der Ammoniumkonzentration keine wesentliche Veränderung des Schwermetallaustrages aus KVA-Schlacke.

Abb. 4.14: (rechts) bei erhöhtem pH nahm der Schwermetallaustrag mit steigender Ammoniumkonzentration leicht ab.

4.4 Versuch 1D: Zink aus Holzasche bei unterschiedlichem pH (alkalische Zinkextraktion)

4.4.1 Versuchsbeschreibung 1D

Filteraschen aus KVA werden in der Schweiz in Filter- und Flugaschenwäschen (FLUWA) behandelt mit dem Ziel der Abreicherung von Schwermetallen. Dabei werden Extraktionsausbeuten von 60 – 80 % erreicht [4]. Zurzeit finden Versuche mit saurer Wäsche von Holzaschen mit dem



gleichen Ziel in bestehenden FLUWA-Anlagen statt. Da Holzaschen sehr alkalisch sind, werden dazu grosse Mengen Säure benötigt. Aufgrund der Ergebnissen aus den Laborversuchen 1B (erhöhte Zn Mobilisierung aus KVA-Schlacke und KVA-FA bei hohen pH) wurde ein Versuch zur alkalischen Zink-Extraktion von Holzfilterasche gefahren. Es sollte untersucht werden, ob dieser Effekt auch bei Holzasche auftritt und ob sich durch Zugabe von Lauge anstatt Säure ebenfalls wesentliche Anteile des im Feststoff vorhandenen Zink lösen lassen.

100 g Holzfilterasche wurden der Reihe nach 1: 5 folgendermassen eluiert, filtriert und der Zinkgehalt im Eluat bestimmt:

1. H₂O, pH 13.1
2. 1M-NaOH, pH 13.9
3. H₂O-pH 12.7
4. 10M-NaOH
5. HCl, pH 2.1

Es wurde immer der gleiche Filterkuchen für 24 h in einer Weithals-Schottflasche auf dem Flachschüttler geschüttelt, die Suspension filtriert und gelöstes Zn im Eluat gemessen.

4.4.2 Ergebnisse und Interpretation Versuche 2A

Mit einem wellendispersiven Röntgenfluoreszenzgerät (XRF) wurde der Zinkgehalt der Holzasche von 13'600 mg/kg bestimmt. Im neutralen 1:5 Eluat mit Wasser (1) wurden 55 mg Zn/kg Holzasche gelöst. 1-M NaOH (2) löste 13-mal so viel Zn wie ein neutrales Eluat. In der Summe vermochten die Eluate 1-4 ca. 1000 mg Zn/kg aus dem Feststoff zu lösen, was rund 8 % des Feststoffgehaltes an Zn entspricht (Abb. 4.15). HCl vermochte nochmals die doppelte Menge Zn zu lösen, welche zuvor schon mit Wasser und Lauge gelöst wurde. In diesem Versuch erreichte die saure Wäsche die wesentlich bessere Extraktionsausbeute.

Dieses Ergebnis legt nahe, dass auch andere Schwermetalle einer pH-abhängigen Auswaschung unterliegen, wie dies auch bei KVA-Schlacke und KVA-Filterasche der Fall ist (Versuche 1B und 1C). Aus Kostengründen wurde auf eine vollständige Schwermetallanalyse verzichtet.

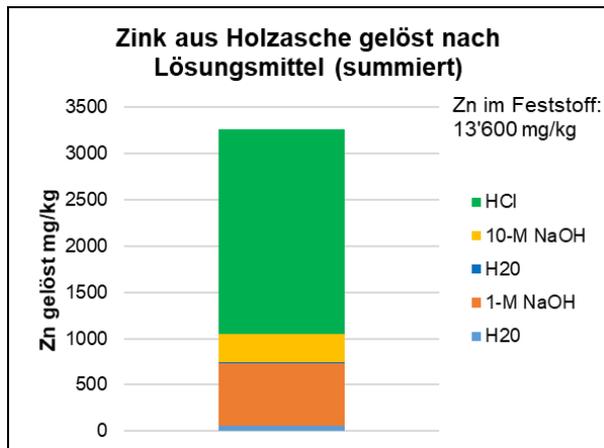


Abb. 4.15: Insgesamt wurden durch die fünf Eluierungsstufen rund 3200 mg Zn/kg aus der Holzasche gelöst. Durch neutrale und alkalische Extraktion konnte nur etwa ein Drittel dieser Menge gelöst werden. HCl war das deutlich stärkere Extraktionsmittel.

4.5 Versuch 2A: Quereinfluss von Salzen und Ammonium aus Holzaschen auf Schwermetallfracht aus KVA-Schlacke

4.5.1 Versuchsbeschreibung 2A

Holzfilteraschen enthalten grosse Mengen löslicher Salze und sind teilweise stark ammoniumhaltig. In diesem Versuch wurde untersucht, ob diese Salze oder Ammonium aus Holzaschen zu Schwermetallmobilisierung in der KVA-Schlacke führen.

Zwei der im Projekt URESOLV beschafften Holzfilteraschen waren sehr stark mit Ammonium beladen (5500 mg/l und 760 mg/kg). Der Salzanteil lag bei ca. 25 Massen- %. Sie sind als untypisch anzusehen, da sie einen ungewöhnlich niedrigen pH-Wert im 1:10 Eluat von ca. pH 6.6 und ein stark positives Redoxpotential (eH) von ca. 200 mV aufweisen. Diese beiden Aschen wurden, obwohl vermutlich nicht repräsentativ für Holzaschen, zu gleichen Anteilen gemischt und dann mit der nass ausgetragenen KVA-Schlacke < 10 mm im Mengenverhältnis 1 zu 4 vermengt.

Folgende 1:5 Eluate wurden hergestellt, für 24 h "über Kopf" geschüttelt und zur Analyse (NH₄, Cu, Ni, Cr, Pb, Zn) an die analytischen Labore Bachema überstellt:

1. Die beiden Holzfilteraschen im Verhältnis 1:1, je 200 g. -> Eluat "Holzasche"
2. 2 kg nass ausgetragene KVA-Schlacke. -> Eluat "KVA-Schlacke"
3. 2 kg Gemisch aus 1.6 kg Schlacke und 400 g Holzasche. Verhältnis 4:1. -> Mischeluat "Holzasche + KVA-Schlacke"

Falls Salze oder Ammonium aus der Holzasche einen Einfluss auf Schwermetallmobilisierung in der Schlacke haben, sollte dies im Eluat 3 (Mischeluat) ersichtlich sein.

4.5.2 Ergebnisse Versuche 2A

Die Analysewerte sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Die gemessene Konzentration im Mischeluat ist mit der rechnerischen Mischkonzentration, die sich aus den Mengenverhältnissen ergibt, verglichen. Folgende Beobachtungen wurden gemacht:

- Der pH-Wert im Gemisch lag bei 11.4, zwischen dem reinen Schlacken- und Holzascheneluat.
- Im Mischeluat entsprach der Gehalt an Ammonium, Pb, Cu und Ni in etwa dem erwarteten Mischverhältnis Asche zu Schlacke von 1 zu 4.
- Die Zinkkonzentration war deutlich niedriger als die erwartete Mischkonzentration.
- Aus der Holzasche und der KVA-Schlacke eluierte sehr wenig Cr. Im Mischeluat war jedoch eine starke Zunahme der Cr-Konzentration festgestellt worden.

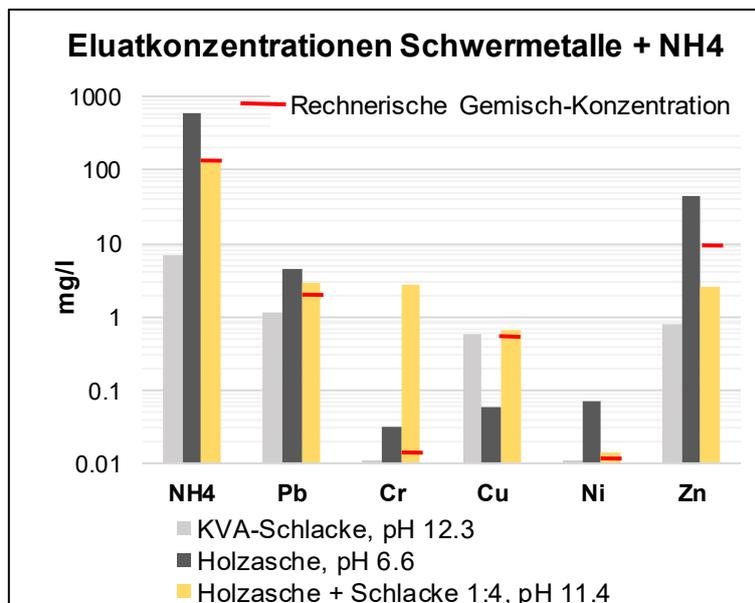


Abb. 4.16: Analysewerte Versuch 2A. Dargestellt sind die Messwerte und die rechnerische Mischkonzentration. Der hohe Ammoniumgehalt und die Salze aus der Holzasche führten nicht zu erhöhter Mobilisierung von Pb, Cu, Ni und Zn. Die Cr Mischkonzentration lag wesentlich höher als der Erwartungswert.

4.5.3 Interpretation Versuche 2A

Die hohen Ammonium- und Salzgehalte in der Holzasche haben nicht zu erhöhter Mobilisierung von Pb, Cu, Ni und Zn aus KVA-Schlacke geführt. Falls wesentliche Mengen dieser Schwermetalle an Oberflächen adsorbiert waren, wurden diese durch den Salzstoss nicht desorbiert.

Trotz des "progressiven" Mischungsverhältnisses von 1 zu 4 im Vergleich zum angestrebten Mischungsverhältnis auf der Deponie (1:10) sind keine "negativen" Quereinflüsse festgestellt worden.

Der starke Anstieg der Cr Konzentration im Mischeluat war überraschend. Der Effekt ist auf die Stabilitätsbedingungen von Chromspezies zurückzuführen, die im Pourbaix Diagramm (Abb. 4.17) dargestellt sind: Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit von Cr(III) sollte das gemessene Cr im Mischeluat als Cr(VI) vorliegen, was ein photometrischer Test bestätigte. Die Holzasche enthielt demnach Cr(VI), welches jedoch im reinen Holzascheneluat bei pH 6.6 als schwer lösliches Chrom(III)-hydroxid ausfiel und nach der Filtrierung nicht als gelöstes Cr gemessen wurde. Durch die Mischung mit KVA-Schlacke hat sich der pH auf 11.4 erhöht und das Redoxpotential sank auf ca. 80 mV. Unter diesen Bedingungen lag das Chromat nun in gelöster Form vor und wurde im Eluat gemessen. Demnach waren weder Ammonium noch Salze aus der Holzasche für die Cr Mobilisierung verantwortlich, sondern die Speziation von Chrom unter den verschiedenen Bedingungen.

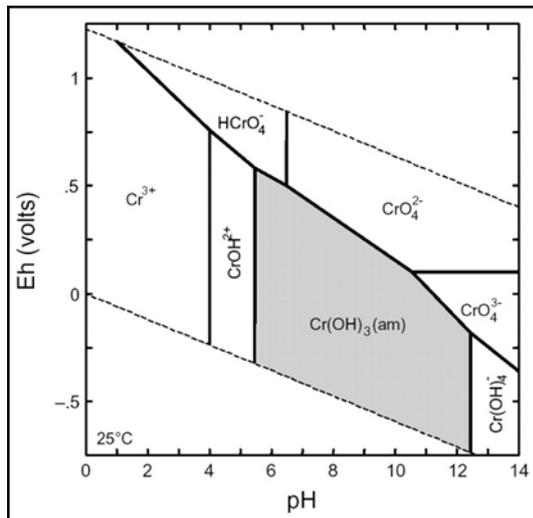


Abb. 4.17: Pourbaix Diagramm für Chrom.

4.6 Versuch 2B: Ammonium und Schwermetalle aus Gemischen von KVA-Schlacke + sauer gewaschener KVA-Filterasche und Holzasche

4.6.1 Versuchsbeschreibung 2B

Mischungen aus Holzasche, nass ausgetragener KVA-Schlacke und KVA-Filterasche wurden hergestellt. Der KVA-Schlacke wurde jeweils 10 % KVA-Filterasche beigemischt. In den drei Gemischen A-C wurde nur der Mengenanteil Holzasche verändert. Folgende Gemische wurden mit Wasser 1:1 Fest/Flüssig 24 h "über Kopf" eluiert und auf Schwermetalle und Ammonium untersucht:

Tab. 4.1: Gemische Holzrasche & KVA Schlacke mit 10 % KVA-Filterrasche

| HA / Schlacke Eluat 1:1 | pH | Schla- cke | KVA- FA | Holz- rasche | Total | H ₂ O |
|----------------------------|------|---------------|------------|-----------------|-------|------------------|
| | | g | g | g | g | ml |
| 1:10 [A] | 12.4 | 450 | 50 | 50 | 550 | 550 |
| 1:5 [B] | 12.8 | 450 | 50 | 100 | 600 | 600 |
| 1:2 [C] | 13.1 | 450 | 50 | 250 | 750 | 750 |

4.6.2 Ergebnisse Versuch 2B

Die einzelnen Komponenten wurden zuerst 1:10 mit Wasser eluiert und die Eluatkonzentrationen der Stoffe auf mg/kg Trockengewicht hochgerechnet. Die KVA-Schlacke enthält gegenüber der Filterrasche und der Holzrasche wenig NH₄.

Tab. 4.2 Messwerte 1:10 Eluate der einzelnen Komponenten in den Gemischen.

| Eluate 1:10 | pH | mg/kg | | | |
|--------------|------|-----------------|------|---------|---------|
| | | NH ₄ | Zn | Pb | Cu |
| KVA-Schlacke | 10.8 | 2.3 | 0.2 | 0.9 | 2.9 |
| KVA-FA | 8 | 150 | 0.25 | < 0.005 | < 0.005 |
| Holzrasche | 12.8 | 12.5 | 24.7 | 41.2 | 0.06 |

In den drei Gemischen A-C wurde nur der Mengenanteil Holzrasche verändert. Konzentrationsänderungen von Ammonium und der Schwermetalle sind daher nur auf den erhöhten Holzrascheanteil und pH-gesteuerten Austrag aus den Komponenten zurückzuführen. Der Holzrascheanteil in Gemisch C ist rund fünfmal so hoch wie in Gemisch A. Der pH steigt von 12.4 auf 13.1.

In Abb. 4.18 ist die gemessene Ammoniumkonzentration in den Gemisch-Eluaten A-C abgebildet. Ebenfalls dargestellt ist die rechnerische Gemischkonzentration, wie sie sich aus den NH₄-Konzentrationen der Komponenten im 1:10 Eluat und deren Massenanteilen in den Gemischen ergibt. Die gemessenen Konzentrationen liegen im Bereich des Erwartungswertes. Gegenüber den 1:10 Eluaten wird bei erhöhtem pH kein zusätzliches Ammonium aus den Komponenten ausgewaschen. Falls dennoch eine pH getriebene NH₄ Auswaschung wie bei der Trockenschlacke geschieht, ist der Effekt aufgrund des niedrigen Ammoniumgehaltes der hier verwendeten Nassschlacke nicht erkennbar.

4.6.3 Interpretation Versuch 2B

Bei grösserem Mengenanteil Holzasche stieg der pH und auch die Schwermetallkonzentrationen in den Eluaten. In der Abb. 4.19 sind die Konzentrationen inkl. der berechneten Zn und Pb Konzentrationen aus den 1:10 Eluaten der Komponenten dargestellt. Weshalb die gemessenen Konzentrationen weit unter den erwarteten Werten liegen kann hier nicht abschliessend erklärt werden. Es können Quereinflüsse zwischen den Komponenten erfolgt sein. Im Vergleich mit den neutralen 1:10 Eluaten kam es im Gemisch zu keiner erhöhten Schwermetallmobilisierung.

Betrachtet man allerdings nur die gemessenen Konzentrationen, wird ersichtlich, dass Zn und Pb im Gemisch C um Faktor 15 grösser sind als in A bei nur fünffacher Holzaschemenge. Da nur die Menge Holzasche verändert wurde, weist dieser überproportionale Anstieg auf zusätzliche, pH-gesteuerte Schwermetallfracht aus den Komponenten hin, was die Ergebnisse aus Versuch 1B unterstreicht. Die Kupferlöslichkeit nimmt im beobachteten pH Bereich der drei Gemische ab, was ebenfalls im Versuch 1B ermittelt wurde. Cu wurde dort erst über pH 13.1 mobilisiert.

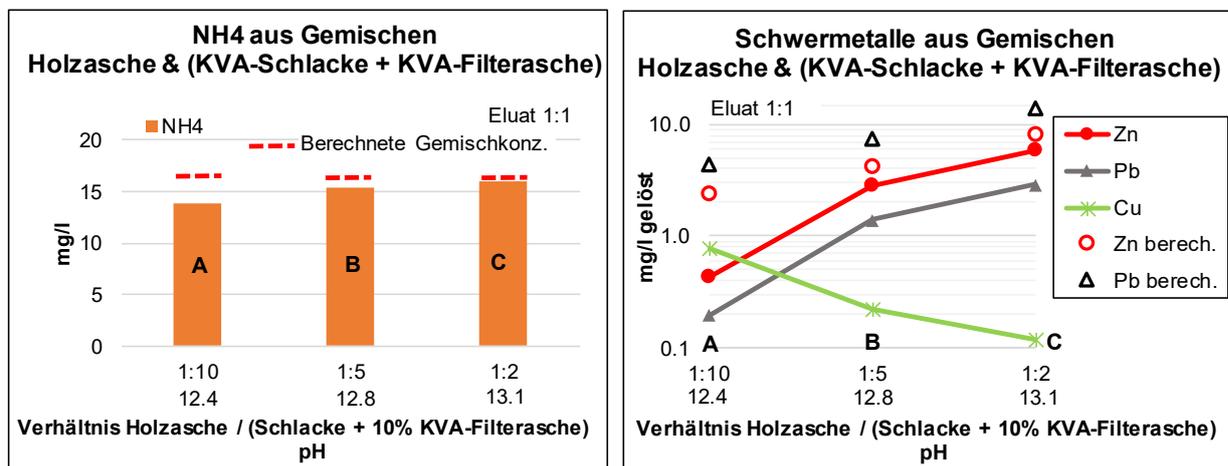


Abb. 4.18: (links) Ammoniumkonzentrationen in den Eluaten der Gemische im Vergleich mit den erwarteten Mengen aus den neutralen 1:10 Eluaten der Komponenten.

Abb. 4.19: (rechts) Die gleiche Darstellung für die Schwermetalle.

4.7 Versuch 3: Technikumsversuch

4.7.1 Hintergrund

Der Technikumsversuch wurde im Projekt ChromatEx aufgebaut, um das in den vorangegangenen Laborversuchen ermittelte Chromatreduktionspotential von KVA-Schlacke zu verifizieren. Es sollte überprüft werden, ob ein Massenverhältnis von 1:10 (Holzasche – KVA-Schlacke) auf der Deponie ausreicht, um das in Holzasche enthaltene Chromat zu inaktivieren. Im Sickerwasser waren nach drei Bewässerungen nur sehr kleine Cr Mengen messbar. Die KVA-Schlacke ver-



mochte bereits bei einem Mischungsverhältnis von 1:5 (Schlacke zu Holzasche) das aus der Holzasche eluierende Chromat zu inaktivieren. Allerdings zeigte sich wie im Kapitel 2.1 erwähnt, eine erhöhte Ammonium- und Schwermetallfracht gegenüber den 1:5 Eluaten der Edukte, was Anlass dazu gab, den Versuch im Rahmen des vorliegenden Projektes weiterzuführen und die Stofffrachten weiter zu beobachten.

4.7.2 Aufbau Technikumsversuch

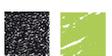
Der Versuch bestand aus einer Kaskade von zwei nebeneinanderstehenden 120 l Fässern gefüllt mit jeweils 100 kg nass ausgetragener, aufbereiteter KVA-Schlacke (KVA Linth, Korngrösse < 10 mm), wovon das erste mit 20 kg Holzasche überdeckt wurde. Das Holzaschen-Gemisch wurde aus vier Filteraschen hergestellt, die im Rahmen eines anderen Projektes am UMTEC beschafft wurden. 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. Die Fässer erhielten zuvor unten einen Ablaufhahn und wurden mit einer ca. 10 cm dicken Kiessickerschicht befüllt, um das Verstopfen des Ablaufs zu verhindern (Abb. 4.20).

Die KVA-Schlacke wurde (vor Einbau der Holzasche) verdichtet und mit jeweils 36 l Wasser bis zur Sättigung geflutet. Das Wasser wurde nach 20 h wieder abgelassen und davon eine Mischprobe 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 20 cm der Schlacke eingearbeitet.

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.

4.7.3 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. Brausenaufsatz 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. Die Anlage wurde nach der Flutung (Nullprobe) 18-mal bewässert. Die berechnete Fläche (Fassquerschnitt) beträgt ungefähr 0.1 m². Somit wurden exklusive Flutung (Nullmessung) hochgerechnet 1.8 m Niederschlag pro m² ausgebracht, was etwa der doppelten jährlichen Niederschlagsmenge für einen Deponiestandort im Schweizer Mittelland entspricht. Unter Annahme, dass auf einem Deponiekörper pro Jahr eine Wassersäule von ungefähr 0.5 m versickert, wurde in diesem Versuch eine Zeitspanne von ungefähr 4 "Jahren Beregnung" simuliert.



In den Sickerwasserproben inkl. Nullproben wurden gleich nach Beprobung der pH und die Leitfähigkeit gemessen. Für die Bestimmung von Ammonium und der gelösten Schwermetalle Cu, Zn, Pb, Ni, Cr wurden die Sickerwasserproben nach den Bewässerungen 1, 3, 5, 7, 11 und 18 an Bachema geschickt. Im Falle von Cr wurde aufgrund der schlechten Löslichkeit von Cr(III) angenommen, dass das gemessene Cr als Cr(VI) vorliegt.

Nach 18 Bewässerungen waren die Schadstoffe aus dieser Anordnung weitestgehend abgelaufen. Das in den Fässern befindliche Material wurde im zweiten Teil des Versuches weitere 12mal (2,4 "Jahre Beregnung") im gleichen Prozedere mit 0.3-M Natronlauge (pH 13.5) anstatt normalem Wasser weiter eluiert und damit ein "worst case" Szenario simuliert ("Stresstest"). Die Bewässerungen 21,24,27,30 beider Fässer wurden auf Schwermetalle und Ammonium untersucht.



Abb. 4.20: (links) Schematische Darstellung des Technikumsversuches. Kaskade aus zwei mit Schlacke gefüllten Fässern und Sickerwasserbeprobung.

(rechts oben) Bild der Anlage Technikumsversuch.

(rechts unten) Blick in das erste Fass auf die bewässerte Holzasche.

4.8 Ergebnisse Technikumsversuch

4.8.1 Beobachtungen zum Versuchsablauf

Bei der Bewässerung hat sich gezeigt, dass die Holzasche nach Benetzung mit Wasser eine extrem "klebrige" Masse bildet (Abb. 4.20), 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.

Nach der zehnten Bewässerung wurden Stichproben der Holzschicht entnommen, 1:10 mit Wasser eluiert und photometrisch auf Cr(VI) gemessen. Der Cr(VI)-Gehalt war < 0.5 mg/kg und es darf davon ausgegangen werden, dass das gesamte Chromat ausgewaschen wurde.

4.8.2 Ergebnisse 1:5 Eluate der Komponenten

Die 1:5 Eluate der Holzschicht und der KVA-Schlacke haben folgende Resultate ergeben. Die Summen entsprechen den zu erwartenden Mengen im Sickerwasser der Fässer.

Tab. 4.3: Resultate der 1:5 Eluate auf die totale Menge Holzschicht und KVA-Schlacke hochgerechnet. ¹ Annahme: Gemessen wurde Cr (gesamt). Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Cr(III) gilt die Annahme, dass alles gelöste Cr als Cr(VI) vorliegt.

| Probenbezeichnung | Eluat 1/5 | NH ₄ | Pb | Cr (VI) ¹ | Cu | Ni | Zn |
|---|------------------------|-----------------|-------------|----------------------|------------|------------|-------------|
| KVA-Schlacke pH 12.5 | mg/kg | 35 | 5.65 | 0.057 | 2.93 | 0.055 | 4.03 |
| Holzschicht pH 13.1 | mg/kg | 55 | 42.5 | 61 | 0.03 | <0.005 | 67 |
| <hr/> | | | | | | | |
| KVA-Schlacke | mg/100 kg | 3500 | 565 | 5.7 | 293 | 5.5 | 403 |
| Holzschicht | mg/20 kg | 1100 | 849 | 1220 | 0.6 | <0.01 | 1340 |
| Summe 100kg Schlacke (Erwartungswert Fass 1) | mg total 100 kg | 4600 | 1414 | 1226 | 294 | 5.5 | 1743 |
| Summe 200kg Schlacke (Erwartungswert Fass 2) | mg total 200 kg | 8100 | 1979 | 1231 | 587 | 11 | 2952 |

4.8.3 Sickerwasser

In den Abb. 4.21 & Abb. 4.22 sind der pH-Wert und die Leitfähigkeit im Sickerwasser der beiden Fässer abgebildet. Auf der X-Achse ist das W/F Verhältnis der Berechnungsphase für das gesamte System, also nach Fass 2 angegeben (Aufgegebenes Wasser / 200 kg Schlacke). Zusätzlich ist die Zeitachse dargestellt, die das W/F Verhältnis in "Jahre Berechnung" übersetzt (Bsp: 10 Berechnungen = 1000 mm versickerter Niederschlag = 2 Jahre, vgl. Kapitel 4.7.3). Nach der Flutung der Schlacke wurde die Holzschicht (HA) aufgegeben und bewässert (Bew X). PH- Wert und Leitfähigkeit stiegen schnell an. Die löslichen Salze und damit auch die alkalischen Bestandteile wurden

schnell ausgewaschen. Mit fortlaufender Bewässerung sanken die beiden Werte wieder ab. Im Fass 2 lag der maximal erreichte pH-Wert (13.6) leicht niedriger als im Fass 1 (13.7). Der pH-Wert blieb im weiteren Verlauf höher als im Fass 1. Die gleiche Beobachtung wurde auch für die Leitfähigkeit gemacht. Mit Beginn des Stresstest (0.3-M NaOH, pH 13.5) bei Bew. 19 stiegen pH und Leitfähigkeit wieder an.

Die Abbildung 4.23 stellt den Konzentrationsverlauf von Ammonium und der Schwermetalle in den gemessenen Sickerwasserproben der beiden Fässer dar. Bei allen Parametern war ein starker Konzentrationsanstieg in den ersten drei Bewässerungen gegenüber der Nullmessung der Schlacke (Flutung) festzustellen. Danach sanken die Sickerwasserkonzentrationen wieder schnell ab. Die Cr Konzentrationen waren gering und die Trends nur schwach ausgeprägt (Rauschen). Die Ammoniumkurve verlief gegenüber den Schwermetallen flacher. Die Konzentrationen im Sickerwasser von Fass zwei waren erwartungsgemäss höher, da die doppelte Menge KVA-Schlacke ausgewaschen wird (ausser bei Zn). Die Aufgabe von NaOH im Stresstest führt zu erneut ansteigenden Konzentrationen bei Zn, Cu, Cr und vor allem Pb. Die Ammoniumkonzentrationen nehmen auch während der Stressphase weiter ab. Im Ammonium-plot ist exemplarisch die Zeitachse dargestellt

Abbildung 4.24 stellt die Stofffrachten im Sickerwasser der Fässer dar (Bis Bew. 18, ohne Stresstest). Die Werte der nicht mit ICP gemessenen Bewässerungen wurden linear interpoliert. Die Linien stellen die aus den 1:5 Eluat zu erwartenden Mengen im Sickerwasser für die beiden Fässer dar (Tab. 4.3). Gegenüber den erwarteten Mengen ist etwa doppelt so viel Zn, dreimal so viel NH_4 und ca. die fünffache Menge Cu und Ni ausgetreten. Pb wurde nur etwa die Hälfte ausgetragen. Die Menge Cr war gegenüber dem aus der Holzasche ausgewaschene Cr(VI) weiterhin sehr gering.

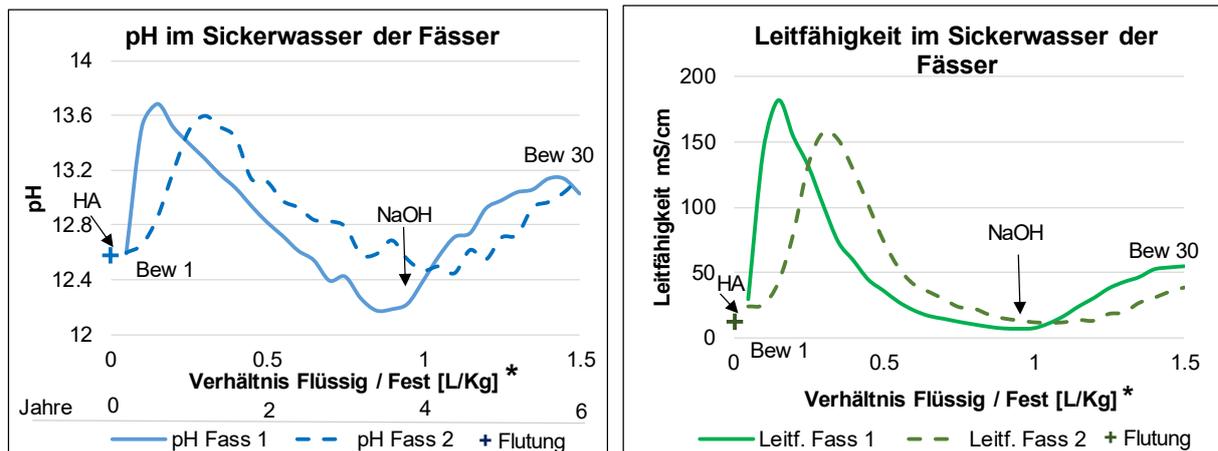


Abb. 4.21: (links) pH-Werte im Sickerwasser beider Fässer über die gesamte Beregnung inkl. Stresstest. * X-Achse: Flüssig/Fest Verhältnis nach dem zweiten Fass (200 kg Schlacke). NaOH = Start Stresstest. Flutung = Nullprobe, HA = Aufgabe Holzasche. Angegeben ist die Skala, wie das W/F Verhältnis in "Jahre Beregnung" zu übersetzen ist.

Abb. 4.22: (rechts) Leitfähigkeit im Sickerwasser der beiden Fässer.

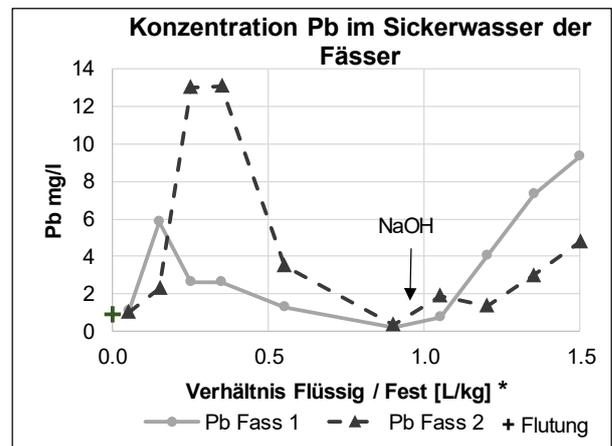
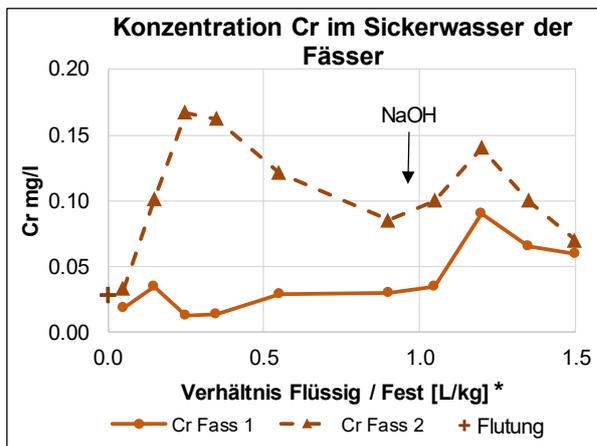
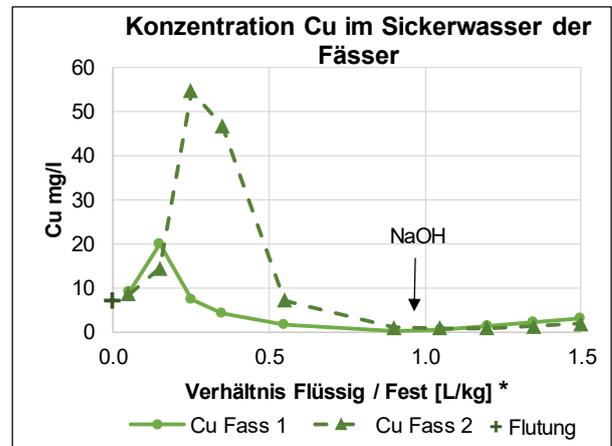
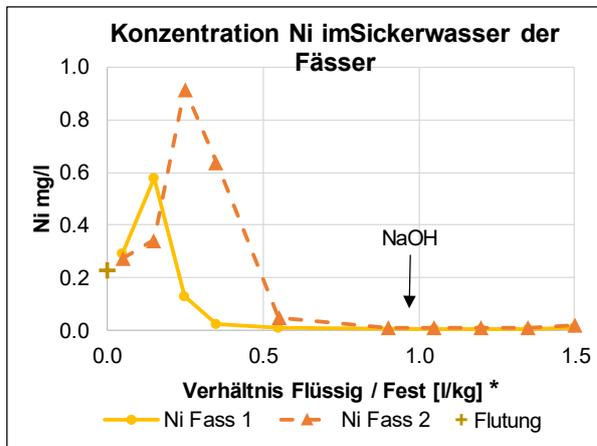
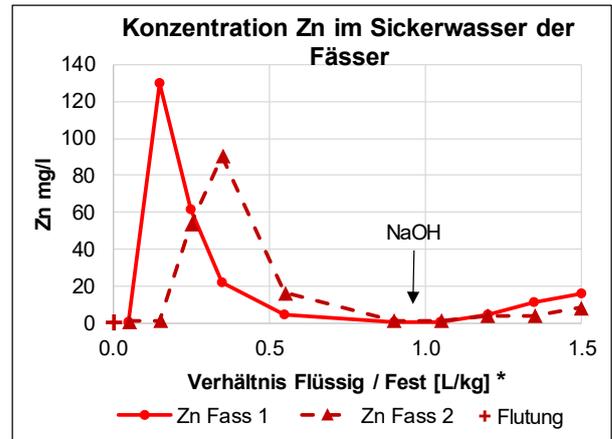
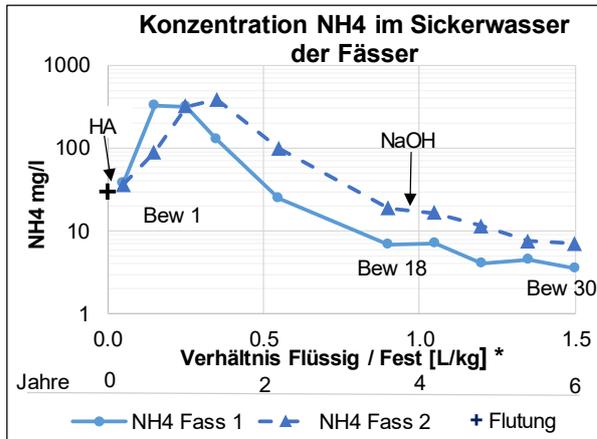


Abb. 4.23: Konzentrationen der Schwermetalle und Ammonium im Sickerwasser der beiden Fässer. *X-Achse: Flüssig/Fest Verhältnis nach dem zweiten Fass (200 kg Schlacke). Im Graph links oben die Skala, wie das W/F Verhältnis in "Jahre Beregnung" zu übersetzen ist. NaOH = Start Stresstest, Flutung = Nullprobe, HA = Aufgabe Holzasche.

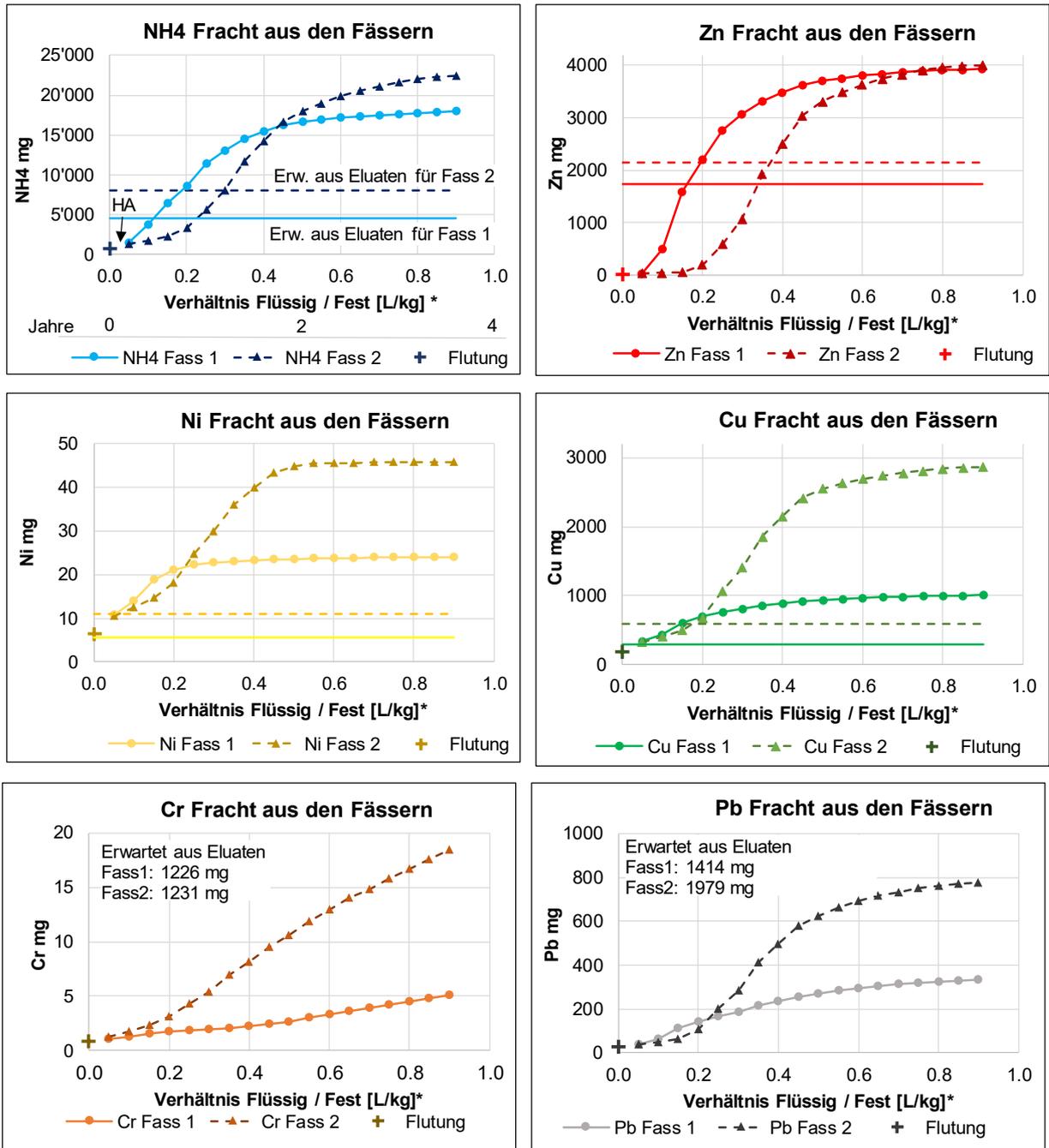


Abb. 4.24: Stofffrachten im Sickerwasser der Fässer ohne Stresstest. *X-Achse: Flüssig/Fest Verhältnis nach dem zweiten Fass (200 kg Schlacke). Im Graph links oben die Skala, wie das W/F Verhältnis in "Jahre Berechnung" zu übersetzen ist. Linie = Erwartete Menge aus Eluaten für Sickerwasser Fass 1, Gestrichelt = Erwartete Menge nach Fass 2. Flutung = Nullprobe, HA = Aufgabe Holzasche.

4.8.4 Interpretation Technikumsversuch

Die Schwermetall- und Ammoniumfracht aus dem Gemisch KVA Schlacke / Holzasche ist grösser als die Summe aus den 1:5 Eluaten der Komponenten. Diese Beobachtung lässt sich mit den Ergebnissen der Laborversuche durch den hohen pH-Wert des Sickerwassers im Vergleich zu den 1:5 Eluaten erklären. Durch die Auswaschung der hoch alkalischen Holzasche gepaart mit dem kleinen W/F Verhältnis zu Beginn des Versuches werden sehr hohe pH-Werte im Sickerwasser erreicht, welche – wie bereits in den Laborversuchen - zu stark erhöhter Schwermetall- und beschleunigter Ammoniumauswaschung aus der KVA-Schlacke führen. Die beobachtete Mobilisierung von zwei- bis fünffachen Schwermetallfrachten gegenüber den individuellen Eluaten ist zwar deutlich aber nicht übermässig.

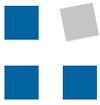
Das aus der Holzasche ausgewaschene Chromat wird im Sickerwasser nicht wiedergefunden. Es darf also davon ausgegangen werden, dass das gesamte Chromat aus der Holzasche ausgewaschen und durch die KVA-Schlacke fixiert (reduziert) wurde.

Der erneute Anstieg der Schwermetallkonzentration im Sickerwasser im Stresstest mit NaOH unterstreicht die direkte Abhängigkeit der Metallmobilisierung vom pH-Wert. Der Effekt war allerdings recht gering – die mobilisierbaren Schwermetalle waren ganz überwiegend schon vorher ausgewaschen worden (Ausnahme: Pb). Ammonium wurde durch NaOH nicht mehr zusätzlich mobilisiert, da die Metallnitride, also die Quellen des Ammoniums, bereits vollständig hydrolysiert waren.

In Tabelle 4.4 sind die Anforderungen für die Einleitung von Deponiesickerwasser in die Kanalisation und Gewässer angegeben. Nach 18 Bewässerungen, was mit den gemachten Annahmen ca. 4 Jahren Lagerung auf der Deponie entspricht, wurden die Einleitungsgrenzwerte für Schwermetalle unterschritten, der pH-Wert im Sickerwasser war jedoch noch zu hoch.

Tab. 4.4: Anforderungen der Gewässerschutzverordnung an Deponiesickerwasser.

| Nr. | Parameter | Kolonne 1: Anforderungen an die Einleitung in Gewässer | Kolonne 2: Anforderungen an die Einleitung in die öffentliche Kanalisation |
|-----|------------------------|--|--|
| 1 | pH-Wert | 6,5 bis 9,0 | 6,5 bis 9,0; Abweichungen sind bei ausreichender Vermischung in der Kanalisation zulässig. |
| 6 | Blei (<i>Pb</i>) | 0,5 mg/l Pb (gesamt) | 0,5 mg/l Pb (gesamt) |
| 7 | Cadmium (<i>Cd</i>) | 0,1 mg/l Cd (gesamt) | 0,1 mg/l Cd (gesamt) |
| 8 | Chrom (<i>Cr</i>) | 2 mg/l Cr (gesamt); 0,1 mg/l Cr-VI | 2 mg/l Cr (gesamt) |
| 9 | Kobalt (<i>Co</i>) | 0,5 mg/l Co (gesamt) | 0,5 mg/l Co (gesamt) |
| 10 | Kupfer (<i>Cu</i>) | 0,5 mg/l Cu (gesamt) | 1 mg/l Cu (gesamt) |
| 11 | Molybdän (<i>Mo</i>) | – | 1 mg/l Mo (gesamt) |
| 12 | Nickel (<i>Ni</i>) | 2 mg/l Ni (gesamt) | 2 mg/l Ni (gesamt) |
| 13 | Zink (<i>Zn</i>) | 2 mg/l Zn (gesamt) | 2 mg/l Zn (gesamt) |



5 Diskussion

Zielsetzung von pH-Mob war es, die Mobilisierung von Schadstoffen in der KVA-Schlacke, insbesondere von Schwermetallen und Ammonium, durch aus der Holzasche eluierende Stoffe zu untersuchen.

Die beobachtete Schwermetallmobilisierung aus der KVA-Schlacke wird über den hohen pH kontrolliert, der sich durch die Auswaschung der hoch alkalischen Bestandteile der Holzasche und durch das kleine W/F Verhältnis im System einstellt. Im hoch alkalischen Bereich werden Metallhydroxide wieder löslich.

Die erhöhte Ammoniaklösung bei hohen pH beruht auf der unter diesen Bedingungen beschleunigten Auflösung von Metallnitriden. Im hoch alkalischen Milieu wird bei ausreichender pH-Pufferung nicht mehr Ammonium aus der Schlacke gelöst, der Prozess geschieht einfach schneller.

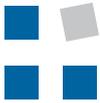
Die Schwermetallmobilisierung ging zwar in den Versuchen mit erhöhter Ammoniumauswaschung einher, die beiden Effekte sind jedoch offensichtlich nicht direkt gekoppelt, sondern beide werden über den pH in der Lösung gesteuert.

Die aus der Holzasche ausgetragenen, löslichen Salze zeigte keinen Effekt auf Schwermetallmobilisierung in der Schlacke. Desorptionseffekte durch einen hohen Salzschock sind nicht festgestellt worden.

Die im Technikumsversuch gemessene, erhöhte Schwermetallmobilisierung gegenüber den Eluatn ist deutlich, aber nicht dramatisch. Die hier gemachten Versuche wurden mit Holzfilteraschen durchgeführt, welche einen höheren pH-Wert als Holzbettaschen aufweisen. Durch Vermischung von Holzfilterasche mit deren Bettasche ist eine Verringerung des pH-Wertes zu erwarten. Durch die Ablagerung des Holzasche/Schlacke Gemisches auf einem alten, ausgelaugten Deponiekörper ist eine zusätzliche Verringerung des pH-Wertes im Sickerwasser zu erwarten, was den Austrag von Ammonium bremst und die Löslichkeit der Schwermetalle hemmt. Die Beimischung von sauer gewaschener KVA-Filterasche erhöht einerseits die Menge an löslichen Schwermetallen beträchtlich. Auf der anderen Seite jedoch puffert die Filterasche den pH im Sickerwasser und beeinflusst den Schwermetallaustrag dadurch positiv. Wie sich die Beimischung von KVA-Filterasche auswirkt hängt vom Mischungsverhältnis ab. Dieser Frage konnte im Rahmen dieses Projektes nicht nachgegangen werden.

Die Chromatfixierung darf aufgrund der Ergebnisse auch bei einem Mischungsverhältnis Holzasche zu KVA-Schlacke von 1:5 als langzeitstabil bezeichnet werden. Auch im Hinblick auf Schwermetalle und Ammoniumaustrag stellt die Abmagerung des bislang empfohlenen KVA-Schlacke/Holzasche-Verhältnisses von 10:1 auf 5:1 kein Problem dar.

Die hier gewonnenen Erkenntnisse stammen aus Laboruntersuchungen und wurden unter "worst case" Bedingungen gewonnen (reine Holzfilterasche, hohe Chromatbelastung, Extrem-Regenereignis). Auf das Verhalten von Holzasche/KVA-Schlacke Gemischen im Deponiemassstab kann nicht ohne Weiteres geschlossen werden. UMTEC plant in den ersten beiden Jahren der Co-Ablagerung von Holzasche und Schlacke auf ausgewählten Deponien detaillierte Untersuchungen zur Sickerwasserbelastung durch Ammonium Schwermetalle durchzuführen.



6 Quellenverzeichnis

- [1] M Zbinden, "Wasserstofffreisetzung aus KVA-Verbrennungsrückständen", UMTEC 2009. Studie im Auftrag des BAFU
- [2] A. Keel, „Holzaschen auf Deponien - Vortrag an der dritten Deponietagung VBSA,“ Holzenergie Schweiz, Fisibach, 2017.
- [3] Bundesamt für Umwelt, Bern: Erhebung der Kehrrichtzusammensetzung 2012.
- [4] A. Bühler, Schlumberger S., "Schwermetalle aus der Flugasche zurückgewinnen «Saure Flugaschewäsche –FLUWA-Verfahren» ein zukunftsweisendes Verfahren in der Abfallverbrennung ", BSH Umweltservice AG. <https://www.bsh.ch/assets/PDF-Datenbank/BSH-Saure-Flugaschenwaesche-FLUWA-Verfahren.pdf>
- [5] A. Gauer " Uresolv-Wasserlösliche Anteile in Holzaschen", UMTEC 2018. Studie im Auftrag des BAFU
- [6] G. Hunziker & Y. Winkler, "Ammoniak-Bildung von KVA-Schlacke", Bachelorarbeit UMTEC, 2014
- [7] T. Stegmann, "Ammoniakfreisetzungspotential trocken ausgetragener KVA-Schlacke, Semesterarbeit UMTEC, 2013
- [8] M. Schifferle und A. Wildhaber, "Gasemissionen von KVA-Schlacken" Bachelorarbeit UMTEC, 2013



7 **Abbildungsverzeichnis**

| | | |
|------------|--|----|
| Abb. 2.1: | pH-Wert im Sickerwasser Fass 1 Technikumsversuch ChromatEx..... | 3 |
| Abb. 2.2: | NH ₄ -Fracht im Sickerwasser Fass 1 Technikumsversuch ChromatEx..... | 4 |
| Abb. 2.3: | Cu-Fracht im Sickerwasser Fass 1 Technikumsversuch ChromatEx..... | 4 |
| Abb. 2.4: | Löslichkeit von Metallhydroxiden in Abhängigkeit des pH-Wertes..... | 4 |
| Abb. 2.5: | Löslichkeit von Metallsulfiden in Abhängigkeit des pH-Wertes..... | 4 |
| Abb. 2.6: | Ausgewählte Mechanismen der Mobilisierung von Zn durch NH ₃ bei hohen pH..... | 5 |
| Abb. 2.7: | Beispiele für die Auflösung von Niederschlägen bei hohen pH (Cr, Zn) oder hohen Ammoniakkonzentrationen (Co, Ni, Cu, Zn). | 5 |
| Abb. 4.1: | pH-Wert der Trockenschlackeneluat gleich nach Befeuchtung. | 10 |
| Abb. 4.2: | pH-Wert der Trockenschlackeneluat nach 24 h | |
| Abb. 4.3: | Zeitlicher Verlauf des pH-Wertes im Trockenschlackeneluat W/F 0.5..... | 11 |
| Abb. 4.4: | pH-Wert der Trockenschlackeneluat nach 24 h. | 11 |
| Abb. 4.5: | Ammoniumkonzentration im Trockenschlackeneluat bei unterschiedlichem pH. ... | 12 |
| Abb. 4.6: | Schwermetalle im Trockenschlackeneluat bei unteschiedlichem pH. | 12 |
| Abb. 4.7: | Ammoniumkonzentration im Eluat von sauer gewaschener KVA-Filterasche bei unteschiedlichem pH. | 13 |
| Abb. 4.8: | Schwermetallkonzentration im Eluat von sauer gewaschener KVA-Filterasche bei unteschiedlichem pH. | 13 |
| Abb. 4.9: | Ammoniumkonzentration im Eluat von Holzasche bei unterschiedlichem pH..... | 13 |
| Abb. 4.10: | Vergleich Zn im Eluat von KVA-Schlacke und sauer gewaschener KVA-Filterasche. | 15 |
| Abb. 4.11: | Vergleich Cu im Eluat von KVA-Schlacke und sauer gewaschener KVA-Filterasche t. | 15 |
| Abb. 4.12: | Vergleich Pb im Eluat von KVA-Schalacke und sauer gewaschener KVA-Filterasche. | 15 |
| Abb. 4.13: | Schwermetallaustrag aus KVA-Schlacke bei unterschiedlicher Ammoniumkonzentration und natürlichem pH. | 16 |
| Abb. 4.14: | Schwermetallaustrag aus KVA-Schlacke bei unterschiedlicher Ammoniumkonzentration bei erhöhtem pH. | 16 |
| Abb. 4.15: | Gelöstes Zn min unterschiedlichen Extraktionsmittel. | 18 |
| Abb. 4.16: | Analysewerte Versuch 2A..... | 19 |
| Abb. 4.17: | Pourbaix Diagramm für Chrom. | 20 |





Abb. 4.18: Ammoniumkonzentrationen in den Eluaten der Gemische im Vergleich mit den erwarteten Mengen aus den neutralen 1:10 Eluaten der Komponenten..... 22

Abb. 4.19: Schwermetalle in den Eluaten der Gemische im Vergleich mit den erwarteten Mengen aus den neutralen 1:10 Eluaten der Komponenten..... 22

Abb. 4.20: Schematische Darstellung des Technikumsversuches..... 24

Abb. 4.21: pH-Werte im Sickerwasser beider Fässer über die gesamte Beregnung inkl. Stresstest. 26

Abb. 4.22: Leitfähigkeit im Sickerwasser der beiden Fässer. 26

Abb. 4.23: Konzentrationen der Schwermetalle und Ammonium im Sickerwasser der beiden Fässer. 27

Abb. 4.24: Stofffrachten im Sickerwasser der Fässer ohne Stresstest. 28

8 Tabellenverzeichnis

Tab. 4.1: Gemische Holzasche & KVA Schlacke mit 10% KVA-Filterasche 21

Tab. 4.2 Messwerte 1:10 Eluate der einzelnen Komponenten..... 21

Tab. 4.3: Resultate der 1:5 Eluate auf die totale Menge Holzasche und KVA-Schlacke hochgerechnet..... 25

Tab 4.4: Anforderungen der Gewässerschutzverordnung an Deponiesickerwasser29





9 Anhang

Analyseberichte Bachema



Bachema AG
Analytische Laboratorien

Schlieren, 09. November 2018
DT

Hochschule für Technik Rapperswil
(HSR)
UMTEC
Oberseestrasse 10
8640 Rapperswil SG

Untersuchungsbericht

Objekt: Chromat Ex

Bachema AG
Rütlistrasse 22
CH-8952 Schlieren

Telefon
+41 44 738 39 00
Telefax
+41 44 738 39 90
info@bachema.ch
www.bachema.ch

Chemisches und
mikrobiologisches
Labor für die Prüfung
von Umweltproben
(Wasser, Boden, Abfall,
Recyclingmaterial)
Akcreditiert nach
ISO 17025
STS-Nr. 0064

| | |
|------------------------------|---|
| Auftrags-Nr. Bachema | 201809249 |
| Proben-Nr. Bachema | 39913-39919, 42958-42960, 46043, 48853-48854 |
| Tag der Probenahme | 20. September 2018 - 07. November 2018 |
| Eingang Bachema | |
| Probenahmeort | Hochschule für Technik Rapperswil (HSR) |
| Entnommen durch | |
| Auftraggeber | Hochschule für Technik Rapperswil (HSR), UMTEC, Oberseestrasse 10, 8640 Rapperswil SG |
| Rechnungsadresse | Hochschule für Technik Rapperswil (HSR), UMTEC, Oberseestrasse 10, 8640 Rapperswil SG |
| Bericht an | Hochschule für Technik Rapperswil (HSR), UMTEC, A. Gauer, Oberseestrasse 10, 8640 Rapperswil SG |
| Bericht per e-mail an | Hochschule für Technik Rapperswil (HSR), UMTEC, A. Gauer, andreas.gauer@hsr.ch |
| Excel-File | Hochschule für Technik Rapperswil (HSR), UMTEC, A. Gauer, andreas.gauer@hsr.ch |

Freundliche Grüsse
BACHEMA AG

Rahel Comte
MSc ETH Umwelt-Natw.





Bachema AG
Analytische Laboratorien

Objekt: Chromat Ex
Auftraggeber: Hochschule für Technik Rapperswil (HSR)
Auftrags-Nr. Bachema: 201809249

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 |
| 42958 | W Chromat Ex_ Fass1_ Regen 5 | / 04.10.18 |
| 42959 | W Chromat Ex_ Fass1_ Regen 7 | / 04.10.18 |
| 42960 | W Chromat Ex_ Fass2_ Regen 3 | / 04.10.18 |
| 46043 | W Chromat Ex_ Fass1_ Regen 11 | / 23.10.18 |
| 48853 | W Chromat Ex_ Fass2_ Regen 5 | / 07.11.18 |
| 48854 | W Chromat Ex_ Fass2_ Regen 11 | / 07.11.18 |

Bachema AG
Rütistrasse 22
CH-8952 Schlieren

Telefon
+41 44 738 39 00
Telefax
+41 44 738 39 90
info@bachema.ch
www.bachema.ch

Chemisches und
mikrobiologisches
Labor für die Prüfung
von Umweltproben
(Wasser, Boden, Abfall,
Recyclingmaterial)
Akkreditiert nach
ISO 17025
STS-Nr. 0064

Abkürzungen

| | |
|----|--|
| W | Wasserprobe |
| F | Feststoffprobe |
| TS | Trockensubstanz |
| < | Bei den Messresultaten ist der Wert nach dem Zeichen < (kleiner als) die Bestimmungsgrenze der entsprechenden Methode. |
| * | Die mit * bezeichneten Analysen fallen nicht in den akkreditierten Bereich der Bachema AG oder sind Fremdmessungen. |

Akkreditierung

| | |
|---|--|
|   | <p>Auszugsweise Vervielfältigung der Analysenresultate sind nur mit Genehmigung der Bachema AG gestattet. Detailinformationen zu Messmethode, Messunsicherheiten und Prüfdaten sind auf Anfrage erhältlich (s. auch Dienstleistungsverzeichnis oder www.bachema.ch).</p> |
|---|--|





Bachema AG
Analytische Laboratorien

Objekt: Chromat Ex
Auftraggeber: Hochschule für Technik Rapperswil (HSR)
Auftrags-Nr. Bachema: 201809249

| Probenbezeichnung | | Chromat Ex_Holzasche | Uresolv_KVA Schlacke | Uresolv_Holz-aschemix | Uresolv_Holz-asche + KVA Schlacke | Referenzwert | |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------------------|--------------|--|
| | | | | | | | |
| Proben-Nr. Bachema | | 39913 | 39914 | 39915 | 39916 | | |
| Tag der Probenahme | | | | | | | |
| 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 | | |

Bachema AG
Rütistrasse 22
CH-8952 Schlieren

Telefon
+41 44 738 39 00
Telefax
+41 44 738 39 90
info@bachema.ch
www.bachema.ch

Chemisches und
mikrobiologisches
Labor für die Prüfung
von Umweltproben
(Wasser, Boden, Abfall,
Recyclingmaterial)
Akkreditiert nach
ISO 17025
STS-Nr. 0064

| Probenbezeichnung | | Chromat Ex_Fass1_Nullprobe | Chromat Ex_Fass1_Regen 1 | Chromat Ex_Fass1_Regen 3 | Chromat Ex_Fass1_Regen 5 | Referenzwert | |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------|--|
| | | | | | | | |
| Proben-Nr. Bachema | | 39919 | 39917 | 39918 | 42958 | | |
| Tag der Probenahme | | | | | | | |
| N- und P-Verbindungen | | | | | | | |
| Ammonium | mg/L NH ₄ | 30 | 38 | 326 | 319 | | |
| Elemente und Schwermetalle | | | | | | | |
| Blei (gelöst) ICP | mg/L Pb | 0.855 | 1.06 | 5.82 | 2.64 | | |
| Chrom (gelöst) ICP | mg/L Cr | 0.0277 | 0.0188 | 0.0351 | 0.0125 | | |
| Kupfer (gelöst) ICP | mg/L Cu | 7.15 | 9.00 | 20.0 | 7.39 | | |
| Nickel (gelöst) ICP | mg/L Ni | 0.228 | 0.291 | 0.577 | 0.129 | | |
| Zink (gelöst) ICP | mg/L Zn | 0.829 | 0.616 | 130 | 61.8 | | |

| Probenbezeichnung | | Chromat Ex_Fass1_Regen 7 | Chromat Ex_Fass1_Regen 11 | Referenzwert | | | |
|-----------------------------------|----------------------|--------------------------|---------------------------|--------------|--|--|--|
| | | | | | | | |
| Proben-Nr. Bachema | | 42959 | 46043 | | | | |
| Tag der Probenahme | | | | | | | |
| N- und P-Verbindungen | | | | | | | |
| Ammonium | mg/L NH ₄ | 126 | 24.8 | | | | |
| Elemente und Schwermetalle | | | | | | | |
| Blei (gelöst) ICP | mg/L Pb | 2.62 | 1.31 | | | | |
| Chrom (gelöst) ICP | mg/L Cr | 0.0141 | 0.0291 | | | | |
| Kupfer (gelöst) ICP | mg/L Cu | 4.25 | 1.55 | | | | |
| Nickel (gelöst) ICP | mg/L Ni | 0.025 | 0.010 | | | | |
| Zink (gelöst) ICP | mg/L Zn | 22.0 | 4.99 | | | | |





Bachema AG
Analytische Laboratorien

Objekt: **Chromat Ex**
Auftraggeber: Hochschule für Technik Rapperswil (HSR)
Auftrags-Nr. Bachema: 201809249

| Probenbezeichnung | Chromat Ex_Fass2_ Regen 3 | Chromat Ex_Fass2_ Regen 5 | Chromat Ex_Fass2_ Regen 11 | Referenzwert | |
|--|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------|--|
| | | | | | |
| Proben-Nr. Bachema Tag der Probenahme | 42960 | 48853 | 48854 | | |
| N- und P-Verbindungen | | | | | |
| Ammonium | mg/L NH ₄ | 89.1 | 318 | 99.1 | |
| Elemente und Schwermetalle | | | | | |
| Blei (gelöst) ICP | mg/L Pb | 2.31 | 13.0 | 3.52 | |
| Chrom (gelöst) ICP | mg/L Cr | 0.101 | 0.167 | 0.121 | |
| Kupfer (gelöst) ICP | mg/L Cu | 14.4 | 54.7 | 7.18 | |
| Nickel (gelöst) ICP | mg/L Ni | 0.343 | 0.918 | 0.050 | |
| Zink (gelöst) ICP | mg/L Zn | 1.37 | 53.8 | 16.7 | |

Bachema AG
Rütistrasse 22
CH-8952 Schlieren

Telefon
+41 44 738 39 00
Telefax
+41 44 738 39 90
info@bachema.ch
www.bachema.ch

Chemisches und
mikrobiologisches
Labor für die Prüfung
von Umweltproben
(Wasser, Boden, Abfall,
Recyclingmaterial)
Akkreditiert nach
ISO 17025
STS-Nr. 0064





Bachema AG
Analytische Laboratorien

Schlieren, 18. März 2019
EA

Hochschule für Technik Rapperswil
(HSR)
UMTEC
Oberseestrasse 10
8640 Rapperswil SG

Untersuchungsbericht

Objekt: pH-Mob

Bachema AG
Rütlistrasse 22
CH-8952 Schlieren

Telefon
+41 44 738 39 00
Telefax
+41 44 738 39 90
info@bachema.ch
www.bachema.ch

Chemisches und
mikrobiologisches
Labor für die Prüfung
von Umweltproben
(Wasser, Boden, Abfall,
Recyclingmaterial)
Akkreditiert nach
ISO 17025
STS-Nr. 0064

| | |
|------------------------------|---|
| Auftrags-Nr. Bachema | 201812598 |
| Proben-Nr. Bachema | 792-795, 2032-2038, 8044-8047, 56047-56051 |
| Tag der Probenahme | 18. Dezember 2018 - 01. März 2019 |
| Eingang Bachema | |
| Probenahmeort | A. Gauer, Hochschule für Technik Rapperswil (HSR) |
| Entnommen durch | |
| Auftraggeber | Hochschule für Technik Rapperswil (HSR), UMTEC, Oberseestrasse 10, 8640 Rapperswil SG |
| Rechnungsadresse | Hochschule für Technik Rapperswil (HSR), UMTEC, Oberseestrasse 10, 8640 Rapperswil SG |
| Bericht an | Hochschule für Technik Rapperswil (HSR), UMTEC, A. Gauer, Oberseestrasse 10, 8640 Rapperswil SG |
| Bericht per e-mail an | Hochschule für Technik Rapperswil (HSR), UMTEC, A. Gauer, andreas.gauer@hsr.ch |

Freundliche Grüsse
BACHEMA AG

Annette Rust
Dr. sc. nat. / Dipl. Umwelt-Natw. ETH





HSR

HOCHSCHULE FÜR TECHNIK
RAPPERSWIL

FHO Fachhochschule Ostschweiz



Bachema AG
Analytische Laboratorien

Objekt: pH-Mob
Auftraggeber: Hochschule für Technik Rapperswil (HSR)
Auftrags-Nr. Bachema: 201812598

Probenübersicht

| Bachema-Nr. | Probenbezeichnung | Probenahme / Eingang Labor |
|-------------|---|----------------------------|
| 56047 | W TS-pH 12.3 | / 18.12.18 |
| 56048 | W TS-pH 12.5 | / 18.12.18 |
| 56049 | W TS-pH 13 | / 18.12.18 |
| 56050 | W TS-pH 13.5 | / 18.12.18 |
| 56051 | W TS-pH 14 | / 18.12.18 |
| 792 | W Zn_HA Filtrat 1 | / 11.01.19 |
| 793 | W Zn_HA Filtrat 2 | / 11.01.19 |
| 794 | W Zn_HA Filtrat 3 | / 11.01.19 |
| 795 | W Zn_HA Blank | / 11.01.19 |
| 2032 | W Zn_HA Filtrat 4 | / 22.01.19 |
| 2033 | W Zn_HA Filtrat 5 | / 22.01.19 |
| 2034 | W Zn_HA Filtertest | / 22.01.19 |
| 2035 | W pH-Mob Gemisch 1:10 | / 22.01.19 |
| 2036 | W pH-Mob Gemisch 1:5 | / 22.01.19 |
| 2037 | W pH-Mob Gemisch 1:2 | / 22.01.19 |
| 2038 | W pH-Mob HA 1:5 | / 22.01.19 |
| 8044 | W Stress_Fass1_Bew3 | / 01.03.19 |
| 8045 | W Stress_Fass1_Bew6 | / 01.03.19 |
| 8046 | W Stress_Fass1_Bew9 | / 01.03.19 |
| 8047 | W ChromatEx_Fass2_Regen 7 (Ausfällungen nach dem Ansäuern mit Salpetersäure. Saure Probe filtriert und Filtrat gemessen.) | / 01.03.19 |

Bachema AG
Rütlistrasse 22
CH-8952 Schlieren

Telefon
+41 44 738 39 00
Telefax
+41 44 738 39 90
info@bachema.ch
www.bachema.ch

Chemisches und
mikrobiologisches
Labor für die Prüfung
von Umweltproben
(Wasser, Boden, Abfall,
Recyclingmaterial)
Akkreditiert nach
ISO 17025
STS-Nr. 0064

Abkürzungen

| | |
|-----|--|
| W | Wasserprobe |
| F | Feststoffprobe |
| TS | Trockensubstanz |
| < | Bei den Messresultaten ist der Wert nach dem Zeichen < (kleiner als) die Bestimmungsgrenze der entsprechenden Methode. |
| {1} | Die Analysenmethode liegt zurzeit nicht im akkreditierten Bereich der Bachema AG. |
| {2} | Externe Analyse von Unterauftragnehmer / Fremdlabor. |
| {3} | Feldmessung von Kunde erhoben. |

Akkreditierung

| | |
|---|--|
|   | <p>Die Resultate der Untersuchungen beziehen sich auf die im Prüfbericht aufgeführten Proben und auf den Zustand der Proben bei der Entgegennahme durch die Bachema AG. Der vollständige Prüfbericht steht dem Kunden zur freien Verfügung. Die Verwendung von Auszügen (einzelne Seiten) oder Ausschnitten (Teile einzelner Seiten) des Prüfberichts sowie Hinweise auf den Prüfbericht (z.B. zu Werbezwecken oder bei Präsentationen) sind nur mit Genehmigung der Bachema AG gestattet. Detailinformationen zu Messmethode, Messunsicherheiten und Prüfdaten sind auf Anfrage erhältlich (s. auch Dienstleistungsverzeichnis oder www.bachema.ch)</p> |
|---|--|



201812598 / 18. März 2019

Seite 2/4



UMTEC

INSTITUT FÜR UMWELT- UND
VERFAHRENSTECHNIK



Bachema AG
Analytische Laboratorien

Objekt: pH-Mob
Auftraggeber: Hochschule für Technik Rapperswil (HSR)
Auftrags-Nr. Bachema: 201812598

| Probenbezeichnung | ChromatEx _ Fass2_ Regen 7 | pH-Mob Gemisch 1:10 | pH-Mob Gemisch 1:2 | pH-Mob Gemisch 1:5 | Referenzwert | |
|--|----------------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------|--|
| | | | | | | |
| Proben-Nr. Bachema Tag der Probenahme | 8047 | 2035 | 2037 | 2036 | | |
| N- und P-Verbindungen | | | | | | |
| Ammonium | mg/L NH ₄ | 386 | | | | |
| Elemente und Schwermetalle | | | | | | |
| Blei (gelöst) ICP | mg/L Pb | 13.1 | 0.196 | 2.91 | 1.40 | |
| Chrom (gelöst) ICP | mg/L Cr | 0.162 | 4.03 | 11.7 | 5.81 | |
| Kupfer (gelöst) ICP | mg/L Cu | 46.8 | 0.784 | 0.117 | 0.221 | |
| Nickel (gelöst) ICP | mg/L Ni | 0.640 | 0.016 | 0.002 | 0.005 | |
| Zink (gelöst) ICP | mg/L Zn | 90.6 | 0.431 | 5.94 | 2.84 | |

Bachema AG
Rütlistrasse 22
CH-8952 Schlieren

Telefon
+41 44 738 39 00
Telefax
+41 44 738 39 90
info@bachema.ch
www.bachema.ch

Chemisches und
mikrobiologisches
Labor für die Prüfung
von Umweltproben
(Wasser, Boden, Abfall,
Recyclingmaterial)
Akkreditiert nach
ISO 17025
STS-Nr. 0064

| Probenbezeichnung | pH-Mob HA 1:5 | Stress_ Fass1_ Bew3 | Stress_ Fass1_ Bew6 | Stress_ Fass1_ Bew9 | Referenzwert | |
|--|------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------|--|
| | | | | | | |
| Proben-Nr. Bachema Tag der Probenahme | 2038 | 8044 | 8045 | 8046 | | |
| Elemente und Schwermetalle | | | | | | |
| Blei (gelöst) ICP | mg/L Pb | 8.24 | 0.750 | 4.06 | 7.32 | |
| Chrom (gelöst) ICP | mg/L Cr | 8.21 | 0.0350 | 0.0903 | 0.0658 | |
| Kupfer (gelöst) ICP | mg/L Cu | 0.012 | 0.358 | 1.19 | 2.28 | |
| Nickel (gelöst) ICP | mg/L Ni | <0.001 | 0.003 | 0.005 | 0.006 | |
| Zink (gelöst) ICP | mg/L Zn | 4.93 | 0.731 | 4.61 | 11.5 | |

| Probenbezeichnung | TS-pH 12.3 | TS-pH 12.5 | TS-pH 13 | TS-pH 13.5 | Referenzwert | |
|--|----------------------|------------|----------|------------|--------------|--|
| | | | | | | |
| Proben-Nr. Bachema Tag der Probenahme | 56047 | 56048 | 56049 | 56050 | | |
| N- und P-Verbindungen | | | | | | |
| Ammonium | mg/L NH ₄ | 1.59 | 1.30 | 1.65 | 2.21 | |





Bachema AG
Analytische Laboratorien

Objekt: **pH-Mob**
Auftraggeber: Hochschule für Technik Rapperswil (HSR)
Auftrags-Nr. Bachema: 201812598

| | | | | | Referenzwert | |
|-----------------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------|--|
| Probenbezeichnung | TS-pH 14 | Zn_HA Blank | Zn_HA Filtertest | Zn_HA Filtrat 1 | | |
| Proben-Nr. Bachema | 56051 | 795 | 2034 | 792 | | |
| Tag der Probenahme | | | | | | |
| N- und P-Verbindungen | | | | | | |
| Ammonium | mg/L NH ₄ | 2.29 | | | | |
| Elemente und Schwermetalle | | | | | | |
| Zink (gelöst) ICP | mg/L Zn | | 0.003 | 0.023 | 11.1 | |
| | | | | | Referenzwert | |
| Probenbezeichnung | Zn_HA Filtrat 2 | Zn_HA Filtrat 3 | Zn_HA Filtrat 4 | Zn_HA Filtrat 5 | | |
| Proben-Nr. Bachema | 793 | 794 | 2032 | 2033 | | |
| Tag der Probenahme | | | | | | |
| Elemente und Schwermetalle | | | | | | |
| Zink (gelöst) ICP | mg/L Zn | 136 | 1.88 | 60.0 | 443 | |

Bachema AG
Rütistrasse 22
CH-8952 Schlieren

Telefon
+41 44 738 39 00
Telefax
+41 44 738 39 90
info@bachema.ch
www.bachema.ch

Chemisches und
mikrobiologisches
Labor für die Prüfung
von Umweltproben
(Wasser, Boden, Abfall,
Recyclingmaterial)
Akkreditiert nach
ISO 17025
STS-Nr. 0064

