

CoDep

Co-Deponierung von Holzasche und KVA-Schlacke

Abschlussbericht



Verfasser

Andreas Gauer

Verantwortlich

Prof. Dr. Rainer Bunge

Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik

Oberseestrasse 10

8640 Rapperswil

Tel: 058 257 48 60

11. Juni 2023

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)

Diese Studie wurde im Auftrag des BAFU verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.

Zusammenfassung

Hintergrund Versuchsaufbau

Bei der Holzverbrennung entsteht das leicht wasserlösliche, toxische Chromat (Cr(VI)), das sich in der Holzasche anreichert. In Zukunft könnte die Co-Ablagerung von Holzasche und Schlacke auf Deponien des Typs D in Betracht gezogen werden. Hierdurch würde das elektrochemische Reduktionspotenzial eines Abfalls (KVA-Schlacke) benutzt, um einen anderen Abfall (Holzasche) durch eine "Chromatentgiftung" ablagerungsfähig zu machen.

Mehrere Projekte am UMTEC bestätigten, dass KVA-Schlacke in der Tat gut dazu geeignet ist, die mit der Ablagerung von Holzaschen verbundene Chromatproblematik zu lösen. Anhand der Ergebnisse der Studien wurde ein Mischungsverhältnis Holzasche/KVA-Schlacke von 1:10 empfohlen. Bei den im Rahmen der Energiewende zu erwartenden ansteigenden Holzaschemengen wird die Kapazität an KVA-Schlacke zur Aufnahme von Holzaschen allerdings bereits in wenigen Jahren erschöpft sein.

Die Zielsetzung des Projekts CoDep bestand darin, erstens die Umsetzung der Co-Deponierung von Holzasche und KVA-Schlacke bei dem empfohlenen Verhältnis 1:10 zu begleiten und zweitens aus den Resultaten dieser Begleitung unter realistischen Versuchsbedingungen Wege aufzuzeigen, die eine Verringerung des Verhältnisses von Holzasche zu KVA-Schlacke auf 1:5 oder sogar noch darunter ermöglichen.

Dazu wurde auf der Schlackendeponie Tambrig im Rahmen eines Feldversuches in einem 400 m² grossen Musterkompartiment die Co-Ablagerung von KVA-Schlacke mit Holz-Rostasche durch ein detailliertes Monitoring zweieinhalb Jahre lang begleitet. Zuerst wurden 300 t aufbereitete Schlacke während eines Jahres unter "natürlichen" Bedingungen ausgelagert (Exposition dieser Pufferschicht gegenüber einem Jahresniederschlag). Anschliessend wurden weitere 300 t Schlacke und rund 30 t Rostaschen aus Holzfeuerungen auf der Pufferschicht aufgeschichtet. Im Rahmen des Monitorings wurden die relevanten chemischen Parameter pH, Leitfähigkeit, Ammonium und Schwermetalle inkl. Cr gemessen. Da Cr(III) im Gegensatz zu Cr(VI) kaum wasserlöslich ist, wurde nur Cr total gemessen, da es sich bei dem im Sickerwasser gemessenen Cr um Cr(VI) handelt.

Ergebnisse

Die Cr-Konzentration im Sickerwasser stieg nach Einbau der Holzaschen an und verblieb während der Versuchsdauer bei 0.5 mg/l. Das Eisen in der Schlacke vermochte demnach das Chromat nur unvollständig zu reduzieren. Wahrscheinlich war die Schlackenpufferschicht zu wenig mächtig und zu stark durchlüftet, so dass sich keine reduzierenden Bedingungen einstellen konnten und die Oxidation von Chromat durch Luftsauerstoff mit der Reduktion des Chromats an den Eisenoberflächen konkurrierte. Alternativ ist auch möglich, dass das an den Eisenoberflächen vorliegende Fe⁰ respektive das daraus entstehende Fe(II) durch den Luftsauerstoff sofort zu Fe(III) weiteroxidiert wird und hierdurch das für die Chromatreduktion erforderliche Fe(II) gezehrt wurde.

Weiter gehen wir davon aus, dass die Sickerwege des Niederschlagswasser bei so geringer Aufbauhöhe sehr kurz waren. Daher waren die Kontaktoberfläche und –Zeit des Cr (VI) mit dem reduzierend wirkenden Eisen in der Schlacke begrenzt und damit war auch die Menge an Chromat, die reduziert wurde, limitiert.

Auf den Aufbau einer 1:5 Schicht Holzasche/Schlacke wurde deshalb verzichtet. Stattdessen wurde ein Versuch mit Eisen(II)-Sulfat ("Chromatkiller")-Zugabe in den Deponiekörper durchgeführt. Wir erhofften uns damit, dass die künstliche Zugabe eines wasserlöslichen Eisensalzes auf den Schlackenkörper zumindest vorübergehend zur Verringerung der Cr-Konzentration im Sickerwasser führen würde. Das Ausbringen von 4000 l Lösung mit rund 50 kg gelöstem Eisen hatte allerdings keinen Effekt auf die Chromatkonzentration, was wahrscheinlich wiederum durch die Eisen(II)-Oxidation durch Luftsauerstoff erklärbar ist (Zehrung des vorgelegten Fe(II) durch Oxidation zu Fe(III)).

Wie bereits im Vorprojekt pH-Mob vermutet, wurde hier im Feldversuch eine Korrelation zwischen dem pH-Wert und der Konzentrationen von Ammonium und Kupfer im Sickerwasser beobachtet. Die Holzasche ist wesentlich stärker alkalisch als die Schlacke und nach Ausbringen der Holzasche stiegen pH-Wert und Cu Konzentration an. Wir vermuten folgenden Zusammenhang: Das pH-Wert abhängige NH_4/NH_3 Gleichgewicht verschiebt sich durch die pH-Wert-Erhöhung hin zu NH_3 und vermehrter Bildung von Cu-Tetraamminkomplexen und dadurch zur Cu-Mobilisierung. Alternativ kommt auch in Betracht, dass durch den hohen pH komplexbildende TOC zu DOC mobilisiert wurden, welche das Kupfer in Lösung brachten (z.B. höhere Carbonsäuren und andere anionische Komplexbildner).

Schlussfolgerungen

Die Co-Deponierung von Holzaschen mit KVA-Schlacke sollte auf einem viele Meter mächtigen Schlackenkörper erfolgen. Bei unseren Versuchen war der Schlackenkörper von 1.6 Meter Dicke offenkundig nicht mächtig genug, sodass die Reduzierung von Cr(VI) vorgesehene Fe(II) in der Schlacke durch Luftsauerstoff zu Fe(III) oxidiert wurde und damit nicht mehr als Reduktionsmittel verwertbar war.

Bei genügend hohem Aufbau oder ausreichend mächtigem Schlackenunterbau gehen wir davon aus, dass die Bedingungen im Innern hinreichend reduzierend wirken (da nicht durchlüftet) und genügend lange Sickerwege bestehen, damit das Chromat praktisch vollständig reduziert wird. Das hatten auch unsere Technikumsversuche im vorausgegangenen Projekt pH-Mob am UMTEC klar gezeigt (z.B. Säulenversuche). Was genau ein "hinreichend mächtiger" Schlackenkörper ist, hängt von zahlreichen Bedingungen ab, insbesondere davon, bei welcher Tiefe des Schlackenkörpers reduzierende Bedingungen garantiert werden können. Wichtige Einflussgrößen darauf sind:

- Verdichtung beim Einbau. Eine gute Verdichtung führt zu einem geringeren Austausch des Schlackenkörpers mit der Aussenluft und zu einer geringeren Perkolation des Niederschlagswassers. Die Verdichtung ist nicht nur abhängig von der Art des Einbaus, sondern unter anderem auch von der Korngrößenabstufung der Schlacke. Ideal wäre

einer Korngrössenzusammensetzung entsprechend den Normen für Kiessand zur Betonherstellung.

- Reduktionspotenzial in der Schlacke. Dieses ist in Wesentlichen eine Funktion des Gehalts an Eisen in den Oxidationsstufen Fe(II) und Fe(0). In der Schlackenaufbereitung wird in der Regel vor dem Wirbelstromabscheider für die Feinfraktion (üblicherweise <8mm) aus technischen Gründen eine aggressive Magnetscheidung vorgenommen. Diese "Magnetschlacke" ist nicht in Stahlwerken verwertbar, sondern sie wird zusammen mit der Schlacke deponiert. Wir schlagen vor, diese Magnetschlacke mit der Holzasche zu mischen und dieses Gemisch in die Schlackendeponie einzubringen.
- Art des Einbaus. Der Einbau sollte so erfolgen, dass lange "Offenzeiten" der frischen Schlackenoberfläche vermieden werden. Der Einbau sollte also nicht flächig in dünnen Lagen erfolgen, sondern möglichst in dicken Lagen, die übereinander "gestapelt" werden. Vor allem die eingebaute Holzascheschicht sollte mit einer Lage Schlacke überschüttet und diese verdichtet werden, um die Holzascheschicht gegen den Eintrag von Luftsauerstoff zu versiegeln.

Die Holzasche sollte vor der Ablagerung möglichst gut mit der KVA-Schlacke vermischt werden um die Kontaktflächen und -zeiten des gelösten Cr(VI) mit Eisenoberflächen zu maximieren. Ist vorausgehendes Mischen nicht möglich, soll die Holzasche bei der Ablagerung zumindest so gut wie möglich in die Schlackenoberfläche eingearbeitet werden.

Ein ausreichend mächtiger Schlackenkörper puffert auch gegen den möglichen Anstieg des pH-Wertes und der potenziell damit einhergehenden Kupfermobilisierung, wie im Versuch beobachtet wurde. Eine solche Kupfermobilisierung wird auch auf einigen Deponien D (ohne Holzaschenzugabe) beobachtet. Es gibt verschiedene Theorien dazu, die dazu führenden Mechanismen sind aber nicht abschliessend geklärt.

Sofern auf einem hinreichend mächtigem Schlackenkörper abgelagert, erachten wir die Verringerung des Mischungsverhältnisses auf 1:5 als nicht problematisch. In jedem Fall sollte aber nach der Co-Ablagerung von Holzaschen ein engmaschiges Monitoring des Deponiesickerwassers erfolgen.

Ist die Ablagerung von Holzasche/Schlacke-Gemischen nicht auf genügend mächtigen Schlackenkörpern möglich, z. B. beim Anfahren neuer Schlackekompartimente, sollte auf die Beimischung von Holzasche verzichtet werden. Das nachträgliche Ausbringen von Eisensulfat auf die Oberfläche der Deponie als meliorierende Massnahme zeigte im Feldversuch keine Verbesserung der Chrommobilisierung. Die orange/braune Verfärbung der Deponieoberfläche indizierte bereits, dass offenbar das eingebrachte Fe(II) durch Oxidation mit Luftsauerstoff weitestgehend zu Fe(III) oxidiert worden war welches als Fe(OH)₃ ausgefällt wurde.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Hintergrund	1
1.2	Zielsetzung und Vorgehen	1
2	Grundlagen	2
2.1	Grundlagen Cr(VI) (Chromat)	2
2.2	Chromatreduktion durch Eisen(II) Ionen in KVA-Schlacke	2
2.3	Reduktion in Behandlungsanlagen mittels Fe(II)-Lösungen	4
2.4	Vorversuche UMTEC (pH-Mob)	4
3	Material und Methoden	5
3.1	Versuchsablauf	5
3.2	Versuch Eisensulfat	7
3.3	Sickerwassermonitoring	8
3.4	Eluate	8
4	Ergebnisse und Auswertung	8
4.1	Eluate	8
4.2	Ergebnisse Sickerwassermessung	9
4.3	Interpretation	11
5	Schlussfolgerungen und Empfehlungen	14

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

Die Möglichkeit der Co-Ablagerung von Holzasche und aufbereiteter KVA-Schlacke auf Deponien der Klasse D sollte untersucht werden. Hierdurch würde das elektrochemische Reduktionspotenzial eines Abfalls (KVA-Schlacke) benutzt um einen anderen Abfall (Holzasche) durch eine Chromatentgiftung ablagerungsfähig zu machen.

Allerdings zeigte sich im Rahmen von Versuchen im Labor und im Technikum (Projekte UMTEC im Auftrag BAFU: ChromatEx und URESOLV), dass die Co-Ablagerung von Holzasche und KVA-Schlacke zwar punkto Chromatentgiftung gut funktioniert, dass aber unerwünschte Sekundäreffekte nicht ausgeschlossen werden können. Diese beruhen darauf, dass die Eluate der Holzasche wesentlich alkalischer sind als die der Schlacke. Bei sehr hohen pH-Werten können diverse Schwermetalle, die bei schlackentypischen pH immobil sind, aus den Schlacken in Form von höheren Hydroxidkomplexen mobilisiert werden. Dieser Mechanismus kann durch hohe Ammoniumkonzentrationen, oder durch einen hohen TOC, wie sie bei einigen Holzaschen auftreten, noch weiter verschärft werden.

Um bei allen Schadstoffen auf der "sicheren Seite" zu bleiben, wurde bisher die Co-Ablagerung mit einem Verhältnis KVA-Schlacke zu Holzasche von nicht weniger als 10:1 empfohlen. Allerdings reicht die Kapazität der in der Schweiz ausgebrachten 840'000t Schlacke bei dem Mischungsverhältnis 1:10 zwar aus um die aktuell 72'000t Holzasche aufzunehmen. Bei den im Rahmen der Energiewende zu erwartenden ansteigenden Holzaschemengen wird die Kapazität an KVA-Schlacke zur Aufnahme von Holzaschen allerdings bereits in wenigen Jahren erschöpft sein. Vor diesem Hintergrund hatte das BAFU eine weitere Studie in Auftrag gegeben, um die Möglichkeiten zur "Abmagerung" des Schlacke/Holzasche-Verhältnisses zu untersuchen, z.B. auf ein Verhältnis 1:5 (Projekt pH-Mob).

In der Feldstudie CoDep sollte nun die Co-Ablagerung von Holzasche und KVA-Schlacke auf einer Deponie begleitet werden.

1.2 Zielsetzung und Vorgehen

Die Zielsetzung des Projekts CoDep bestand darin, erstens die Umsetzung der Co-Deponierung von Holzasche und KVA-Schlacke bei dem empfohlenen Verhältnis 1:10 zu begleiten und zweitens aus den Resultaten dieser Begleitung unter realistischen Versuchsbedingungen Wege aufzuzeigen, die eine Verringerung des Verhältnisses von Schlacke zu Asche auf 5:1 oder sogar noch darunter ermöglichen.

In diesem Sinne wurde auf der Schlackendeponie Tambrig in einem Musterkompartiment die Co-Ablagerung von KVA-Schlacke mit Holz-Rostasche durch ein detailliertes Monitoring zweieinhalb Jahre lang begleitet. Im Rahmen des Monitorings wurden die relevanten chemischen Parameter im Sickerwasser beurteilt (Chromat, Ammonium, Schwermetalle).

2 Grundlagen

2.1 Grundlagen Cr(VI) (Chromat)

Chrom ist ein Schwermetall und liegt in Spuren im Boden vor. Pflanzen nehmen Chrom auf und lagern es in der Biomasse ein. Chrom(III) ist bei pH-Werten um den Neutralpunkt sehr schlecht wasserlöslich. Bei der Verbrennung von Biomasse entsteht bei oxidierenden Verhältnissen und hohen Temperaturen das sechswertige Chrom Cr(VI), welches das Chromat Ion (CrO_4^{2-}) bildet. Cr (VI)-Verbindungen sind gut wasserlöslich. Im stark alkalischen Bereich unter oxidierenden Bedingungen, wie sie in einem frischen, gut durchlüfteten Schlackenkörper herrschen, bleibt Cr in sechswertiger Form als CrO_4^{2-} löslich (Abb. 2.1). Erst nach langer Zeit, respektive bei einem hinreichend mächtigen Schlackenkörper, stellen sich im Inneren dieses Schlackenkörpers reduzierende Bedingungen ein. Chrom (VI) wird zu Chrom (III) reduziert und dieses fällt als Cr_2O_3 aus (Pfeil in Abb. 2.1).

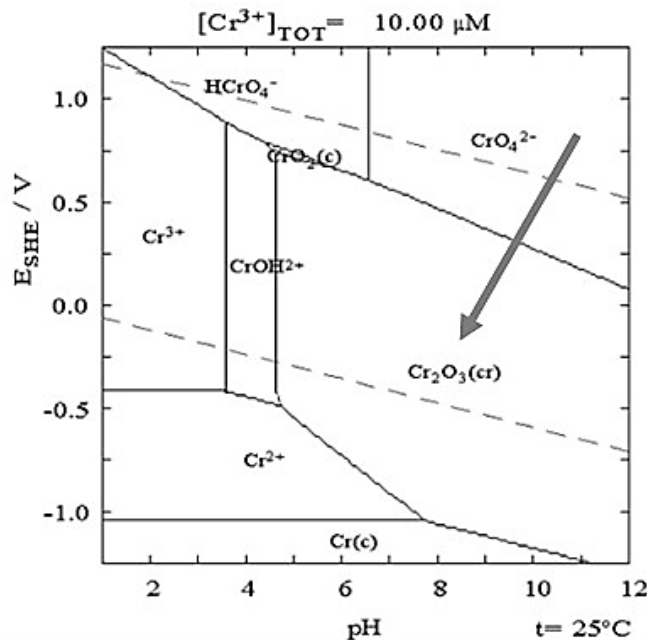
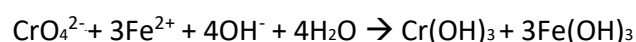


Abb. 2.1: Spezierung von Cr in Abhängigkeit des Redoxpotentials und des pH-Wertes in der Lösung (Pourbaix Diagramm). Der Pfeil zeigt schematisch die Entwicklung des pH-Redox Milieus in einem alternden Schlackenkörper und die Verschiebung der Spezierung weg von gelöstem Cr(VI) und hin zu unlöslichem Cr(III).

2.2 Chromatreduktion durch Eisen(II) Ionen in KVA-Schlacke

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



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

In Abb. 2.2 sind die Redoxbedingungen für Eisen und Chrom skizziert. Die Verhältnisse in Schlackendeponien sind sehr viel komplizierter als dargestellt, z.B. durch die Anwesenheit von anderen Metallen (Aluminium, Kupfer...) sowie von Sulfiden und Carbonaten. Gleichwohl kann diese Abbildung zur Groborientierung dienen. Bei den im Inneren von Schlackendeponien zu erwartenden Bedingungen (pH 12.5 und Eh -0.7...0V) sind folgende Spezies vorherrschend:

- Eisen: Fe(OH)_2 , $\text{FeOxFe}_2\text{O}_3$ (= Fe_3O_4) und Fe_2O_3
- Chrom: Cr(OH)_3 , Cr(OH)_4^- , CrO_4^{3-}

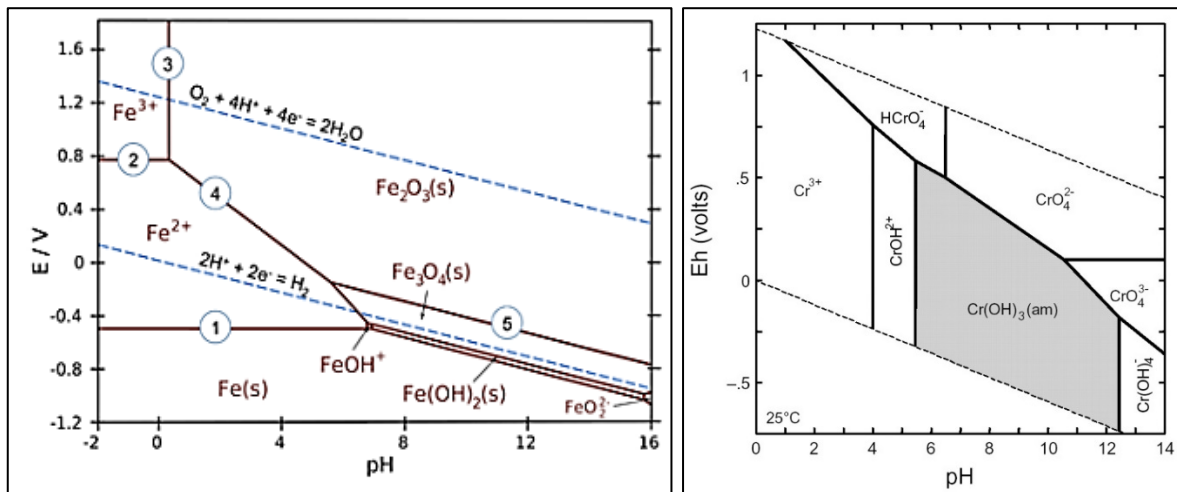


Abb. 2.2: Pourbaix-Diagramme einer Eisenlösung (links) und einer Chromlösung (rechts). Der pH von Schlacke und Holzasche liegt bei ungefähr 12.5. Der eH im Inneren einer Schlackendeponie liegt im negativen Bereich.

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

Die vorherrschenden Chromspezies sind Cr(III)-Verbindungen. Chromat, welches aus der Holzasche eluiert und in den anaeroben Bereich einer Schlackendeponie eingetragen wird, ist dort nicht stabil, sondern es wird zu Cr(III) reduziert. Als Reduktionsmittel kann z.B. (lokal) Fe(II) direkt dienen oder z.B. auch der bei der Metallkorrosion freigesetzte Wasserstoff H_2 . Das entstehende Cr(III) wird in der Schlacke zunächst als schwerlösliches Cr(OH)_3 fixiert und wandelt sich im Laufe der Zeit zusammen mit Eisenspezies zu praktisch wasserunlöslichen „gemischten“ Fe,Cr-Hydroxiden respektive Fe,Cr-Oxiden um. Diese sind auch bei stark variierenden Redoxbedingungen langzeitstabil.

2.3 Reduktion in Behandlungsanlagen mittels Fe(II)-Lösungen

Als Vorbehandlung zur Ablagerung nach Anhang 5 Ziffer 4.4 VVEA kommt grundsätzlich eine Chromatreduktion in Frage, wie sie z.B. in einer Anlage im Kanton BL betrieben wird. Als Reduktionsmittel dient hierbei Eisen(II), welches meist als FeSO_4 in wässriger Lösung vorgelegt wird.

2.4 Vorversuche UMTEC (pH-Mob)

Die Thematik der schlackeninduzierten Chromatreduktion in Schlackendeponien wurde am UMTEC bereits in mehreren Projekten beleuchtet. Im Vorprojekt pH-Mob wurde in einem Technikumsversuch aufbereitete KVA-Schlacke mit Holzfilterasche im Massenverhältnis bis 1:5 überdeckt und in einer Laborsäule (2x 100 kg Schlacke mit jeweils 50 cm Füllhöhe, Abb. 2.3) ausgelaugt. Das aus der Holzasche ausgewaschene Chromat wurde im Sickerwasser nicht wiedergefunden und wir schlossen daraus, dass das gesamte Chromat zwar aus der Holzasche ausgewaschen wurde, aber gleich anschliessend noch in der Säule durch das in der KVA-Schlacke vorhandene Eisen reduzierend fixiert wurde. Die damals gewonnenen Erkenntnisse stammten aus Technikumsuntersuchungen und wurden unter "worst case" Bedingungen gewonnen (reine Holzfilterasche, hohe Chromatbelastung, Extrem- Regenereignis). Inwiefern sich diese Ergebnisse auf das Verhalten von Holzasche/KVA-Schlacke Gemischen im Depo-niemassstab übertragen lassen, sollte in der vorliegenden Studie untersucht werden.

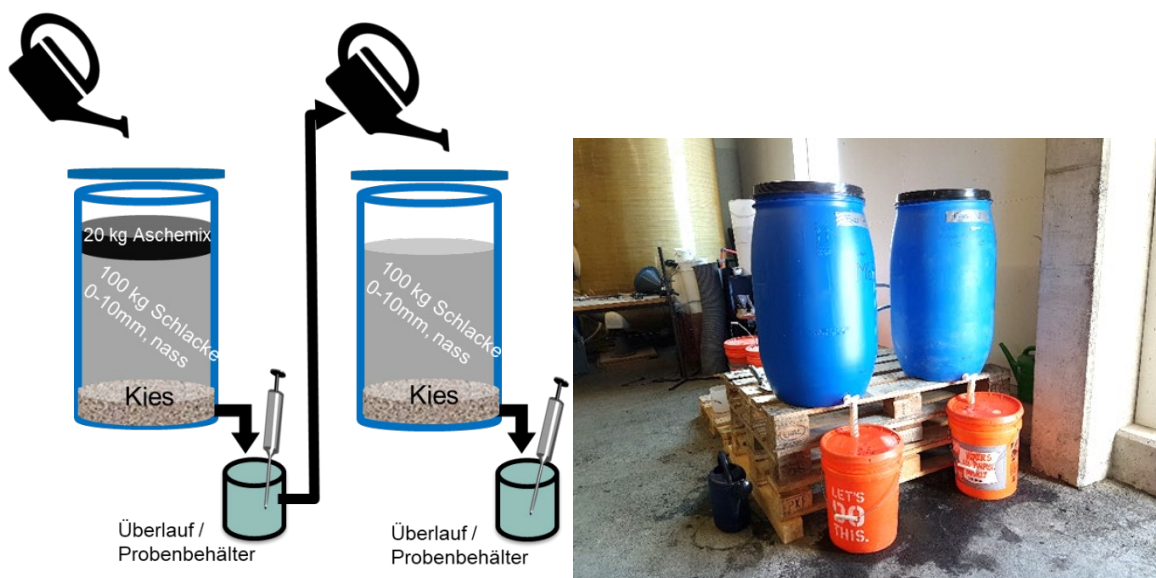


Abb. 2.3: Links: Schematische Darstellung des Säulenversuches im Projekt pH-Mob bestehend aus zwei mit Schlacke gefüllten Fässern.
Rechts: Bild des Säulenversuches

3 Material und Methoden

3.1 Versuchsablauf

Einrichtung Testkompartiment

Der Versuch auf der Deponie Tambrig wurde im März 2020 zusammen mit der Fertigstellung des neuen Pumpenhauses gestartet. Für den Versuch wurde im Bereich der Deponieerweiterung auf dem Schlackenkompartiment D ein separates Testkompartiment eingerichtet. Dieses mass ungefähr 10x40 m (Fläche ca. 400 m²) und verfügte über eine separate Sickerwasserleitung, die im Pumpenhaus beprobt werden konnte. In die unterste Schicht wurden 40 cm. Sickerkies eingelagert zur Abtrennung der Schlacke von den Sickerleitungen. Abb. 3.1 zeigt das Testkompartiment mit Drainagerohren vor dem Schlackenaufbau.



Abb. 3.1: Testkompartiment vor Einbau der Puffer-Schlackenschicht.

Einbau Schlackepufferschicht

Am 29.7 2020 wurden 370 t aufbereitete, frische Nassschlacke von Eberhard AG als unterste Pufferschicht eingebaut. Diese Schicht stellte wurde für 9 Monate offen gelassen zur Auslaugung. Am 29.3.21. wurde die zweite Schlackenschicht aufgebaut. Es wurden 262.5 t frische, aufbereitete Nassschlacke auf den bestehenden Schlackenkörper aufgebaut. Der Schlackenkörper wies danach eine Mächtigkeit von ca. 1.6 m auf. Abb. 3.2 zeigt das Kompartiment mit eingebauter Schlackenschicht.



Abb. 3.2: Testkompartiment nach Einbau der zweiten Schlackenschicht.

Einrichtung Gemisch Schlacke / Holzasche

Drei Monate nach Aufbau der zweiten Schlackenschicht wurde am 10.6.2021 die erste Holz-
aschenschicht aufgebaut. 15 t Gemisch aus drei Rostaschen der Biomassenkraftwerke Otel-
fingen, Richi Weinigen und Axpo Tegra Domat/Ems, alle mit Altholzverbrennung, wurden mit
der Baggerschaufel vermischt (Bezeichnung HA, Abb. 3.3). Die Oberfläche der Schlacke
wurde maschinell aufgelockert, die Holzasche ausgebracht und nochmals maschinell in die
Oberfläche mit der Schlacke eingearbeitet. Diese 15 t ergaben mit den 260 t Schlacke der
oberen Schlackenschicht ein Gemisch von ca. 5 % Holzaschenanteil.

Weitere 12 t Holzasche wurden 3 Monate später am 24.9.21 aus denselben drei Werken be-
schafft und aufgebaut (Bezeichnung HA 2). Die Holzasche wurde dabei erneut in die Schla-
ckenoberfläche eingearbeitet. Nach diesem Aufbau betrug das vorgesehene Mischungsver-
hältnis Holzasche zu Schlacke in der oberen Schlackenschicht 1:10 (Schema in Abb. 3.4).

Die Rostaschen waren bei Anlieferung feucht. Holzaschen sollten für Transport und Ablage-
rung befeuchtet werden, da sie stark stauben (v.a. Filteraschen).



Abb. 3.3: Die drei Holz-Rostaschen aus denen die Mischung hergestellt wurde.

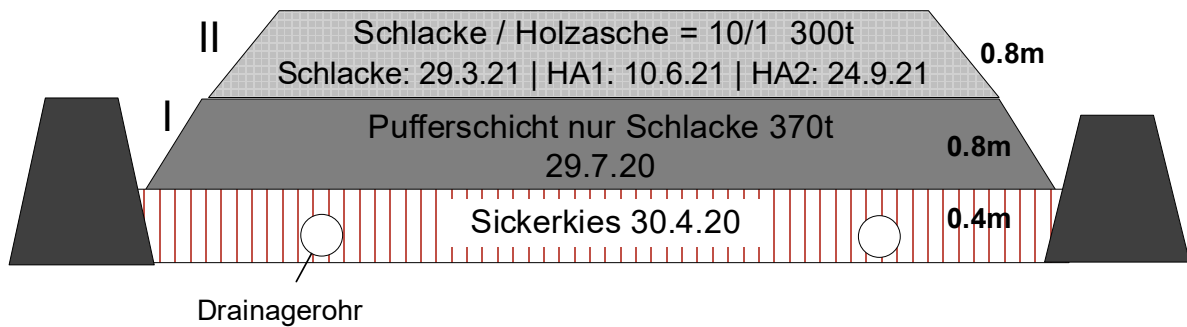


Abb. 3.4: Schematische Darstellung des Versuchskompartmentes

3.2 Versuch Eisensulfat

Der Cr-Wert im Sickerwasser stieg nach Einbau der Holzasche an und blieb erhöht bei 0.5mg/l stabil und damit über dem Einleitgrenzwert für Cr(VI) (Kap. 4.2). Auf den Aufbau einer 1:5 Schicht Holzasche/Schlacke wurde deshalb verzichtet. Stattdessen wurde ein Versuch mit Eisen(II)-Sulfat (FeSO_4) Zugabe in den Deponiekörper durchgeführt. FeSO_4 wird in Industrieanlagen als Reduktionsmittel ("Chromatkiller") im Zement oder Holzaschen beige-mischt. Wir erwarteten, dass dessen Zugabe auf den Schlackenkörper zumindest vorübergehend zur Verringerung der Cr(VI)-Konzentration im Sickerwasser führt.

Am 5. Juli 2022 wurden ca. 300 kg FeSO_4 als Heptahydrat (entspricht ca. 50 kg Fe) auf der Deponie in einem IBC Container mit Wasser aufgelöst und die Lösung sofort auf dem Kompartiment ausgebracht. Der IBC Container wurde 4-mal befüllt, die Lösung gepumpt und per Schlauch auf dem Kompartiment verteilt. Die 4000 l Lösung entsprachen auf dem rund 400 m² grossen Kompartiment einem Niederschlagsereignis von 10 mm/m². Vor und nach dem Ausbringen herrschte lange und intensive Trockenheit. Bei den ersten Niederschlagsereignissen nach dem Feldversuch wurde das Sickerwasser beprobt.



Abb. 3.5: Links: IBC mit Eisensulfatlösung und Pumpe

Abb. 3.6: Rechts: Ein Teil des Eisen(II)sulfats oxidierte (rostete) im Kontakt mit Luftsauerstoff spontan und färbte die Schlackenoberfläche rötlich (Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$).

3.3 Sickerwassermonitoring

Das Sickerwasser wurde jeweils am Beprobungshahn direkt aus der Sickerwasserleitung im Pumpenhaus gezogen. Die Sickerwassermenge wurde mit dem installierten Durchflussmessgerät gemessen.

Die Niederschlagswerte der Station Zwillikon (Meteoschweiz) wurden mit der Sickerwassermenge verglichen. Rund 50% des Niederschlags verdunstet, was etwa dem Erfahrungswert der Deponie Tambrig für andere Schlackenkompartimente entspricht.

Start des Versuches war am 30.4. Zu Beginn wurden zwei Nullmessungen ohne eingelagerte Schlacke vorgenommen, um Verfälschungen durch Hintergrundbelastungen auszuschliessen. Zu Beginn wurde das Sickerwasser wöchentlich beprobt. Im Verlauf des Versuches wurde das Monitoring rollend den Niederschlagsereignissen angepasst.

Das Sickerwasser wurde durch Bachema analysiert. Folgende Parameter wurden gemessen:

- pH, Leitfähigkeit
- Ammonium in mg/l
- Cu, Zn, Pb, Ni, Cr in mg/l

Im alkalischen Sickerwasser ist das sechswertige Cr (VI) gut, Cr(III) aber kaum löslich. Aufgrund dieses Zusammenhanges wurde im Sickerwasser nur gelöstes Cr total gemessen, da es sich dabei weitestgehend um Cr(VI) handelt (siehe Kap. 2.1).

3.4 Eluate

Zur Charakterisierung der Schlacke und der Holzaschen wurden Eluate nach VVEA hergestellt und die Konzentrationen der gelösten Schwermetalle ermittelt. Anhand dieser Werte wurde die total lösliche Menge Schwermetalle aus der gesamten Schlacke und der Holzasche abgeschätzt.

4 Ergebnisse und Auswertung

4.1 Eluate

Die Ergebnisse der Eluate sind in Tab. 4.1 aufgeführt. Die pH-Werte der neutralen Holzascheneluate liegen bei 12.1 – 12.3 und damit erwartungsgemäss wesentlich höher als bei den Schlackeneluat. Die Holzaschen weisen im Eluat gegenüber der Schlacke eine wesentlich höhere Leitfähigkeit und damit erheblich höhere Salzfrachten auf. Die Konzentrationen von Pb und Cr sind im neutralen Eluat wesentlich höher als bei der Schlacke, die Cu Konzentrationen sind geringer.

Aus dem neutralen Eluat der Holzasche abgeschätzt errechnet sich die Gesamtmenge löslichen Chroms (Cr VI) in der Trockensubstanz der Holzasche (ca. 23 t Trockenmasse) auf ca. 570 g.

Tab. 4.1: Zusammenstellung der Eluatwerte der Schlacken und Holzaschen

Eluate 1/10	Schlacke 1 370 t		Schlacke 2 262.5 t		Holzasche 1 15 t		Holzasche 2 12 t	
	Neutral	CO ₂	Neutral	CO ₂	Neutral	CO ₂	Neutral	CO ₂
TS %	85%		86%		78%		86%	
pH	11.3	5.93	11.3	5.84	12.3	6.1	12.1	5.42
Leitfähigkeit µs/cm	2'600		2'250		10'300		8'740	
NH ₄ mg/l	0.39		1.12		0.15		0.39	
Pb mg/l	0.006	0.011	0.003	0.01	22.4	0.776	19.4	1.2
Cr tot mg/l	0.068	0.035	0.029	0.013	3.85	0.084	1.17	0.037
Cu mg/l	0.39	0.722	0.35	0.564	0.026	0.175	0.02	0.314
Ni mg/l	0.003	0.031	0.009	0.074	<0.002	0.028	<0.002	0.034
Zn mg/l	0.04	4.32	0.02	3.54	1.83	12.3	1.5	31.7

4.2 Ergebnisse Sickerwassermessung

In Abb. 4.1 sind die zeitlichen Entwicklungen des pH-Wertes und der Leitfähigkeit im Sickerwasser dargestellt. Abb. 4.2 zeigt die gleiche Darstellung mit der kumulierten Sickerwassermenge auf der X-Achse. Abb. 4.3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Schwermetall- und Ammonium Konzentrationen im Sickerwasser.

Vor Schlackeneinbau (nur Kies im Kompartiment) waren die Hintergrundkonzentrationen der gemessenen gelösten Bestandteile sehr tief oder unter Detektionslimit. Nach dem Schlackeneinbau stiegen pH-Wert und Leitfähigkeit, sowie Ammonium, Cu, Cr an, was die beginnende Schlackenauslaugung anzeigte. Die Konzentration von Cr lag im Bereich von 0.1 bis 0.2 mg/l. Die Schlacke allein eluierte also bereits Cr in Konzentrationen über dem Einleitgrenzwert für Cr(VI). Die Konzentrationen von Ni, Zn, Pb waren im gesamten Versuchszeitraum sehr gering oder unter Detektionslimit, so dass sie hier nicht weiter diskutiert werden. Der Aufbau der zweiten Schlackenschicht führte zu keinen wesentlichen Veränderungen.

Nach Einbau der Holzasche stieg der pH merklich an und blieb bis auf einen Ausreisser im Bereich von pH 11. Der steile Anstieg der Leitfähigkeit zeigt die anfänglich starke Auswaschung der aus der Holzasche gelösten Salze. Ebenfalls angestiegen waren die Cr und Cu-

Konzentrationen. Diese Kurven sind in Abb. 4.4. in Detail abgebildet. Die Cr-Konzentration war gegenüber der letzten Messung vor Holzscheneinbau auf ca. 0.5 mg/l angestiegen und verblieb für die Versuchsdauer auf diesem Niveau und damit über dem Einleitgrenzwert für Cr(VI).

Die konstant erhöhte Cr-Konzentration war schliesslich der Grund für die Durchführung des Versuches mit Eisensulfat. Nach dem Ausbringen des Eisensulfates herrschte erst lange Trockenheit bis wieder Sickerwasser beprobt werden konnte. Der pH im Sickerwasser war zwischenzeitlich stark gefallen. Das Eisensulfat wirkt bei Lösung sauer, was sich im Sickerwasser abbildete. Die Cr Konzentration im Sickerwasser ging kurzzeitig nur unwesentlich zurück und blieb im Bereich der "natürlichen" Schwankungen im Versuchsverlauf im Bereich um 0.5 mg/l. Eine reduzierende Wirkung des Fe(II) auf das Chromat war nicht erkennbar.

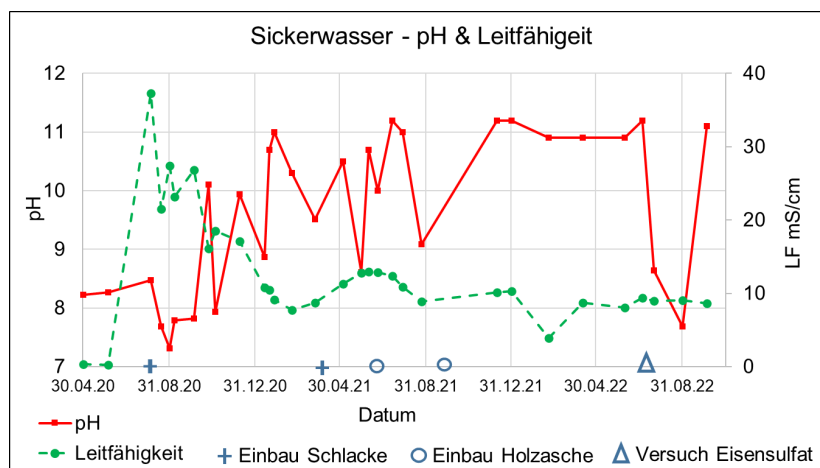


Abb. 4.1: Zeitlicher Verlauf des pH-Wertes und der Leitfähigkeit im Sickerwasser

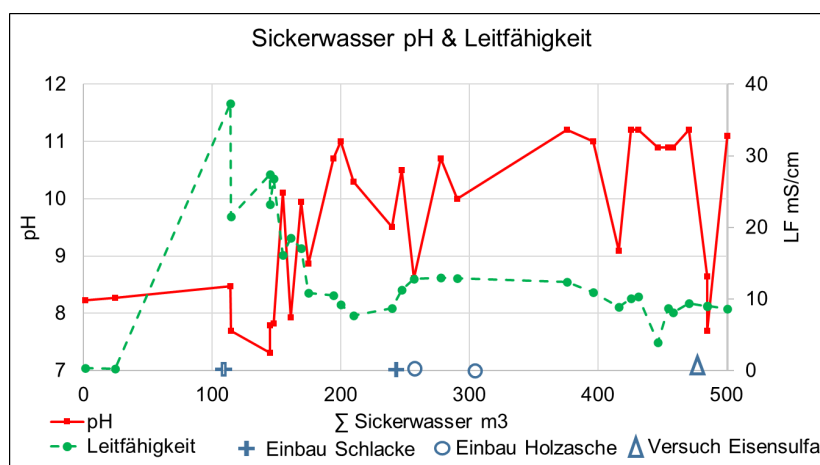


Abb. 4.2: Verlauf des pH-Wertes und der Leitfähigkeit im Sickerwasser, auf der x-Achse ist die kumulierte Sickerwassermenge dargestellt.

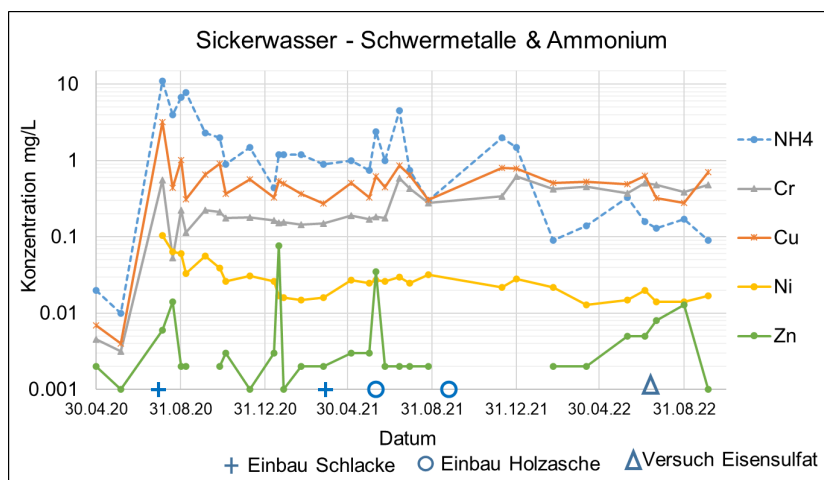


Abb. 4.3: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen an gelösten Schwermetallen und Ammonium im Sickerwasser

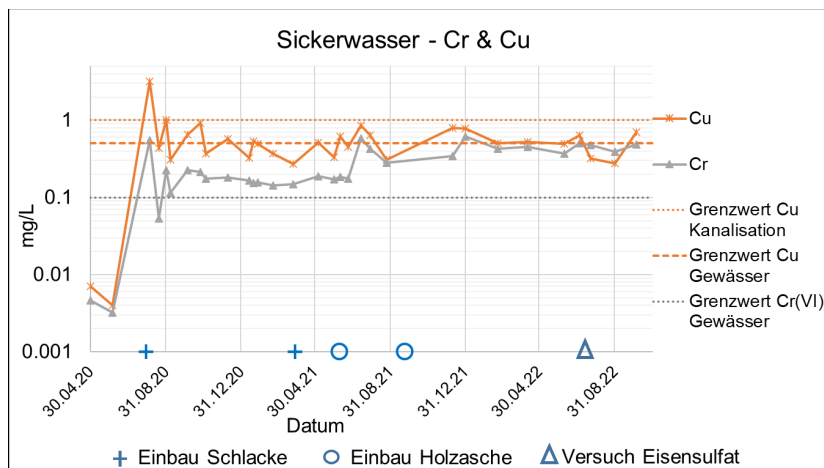


Abb. 4.4: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen an gelöstem Cu & Cr im Sickerwasser

4.3 Interpretation

4.3.1 Cr-Konzentration im Sickerwasser

Der Cr-Wert im Sickerwasser blieb nach Einbau der Holzasche bei 0.5mg/l stabil und damit weiterhin über dem Einleitgrenzwert von 0.1mg/l. Die Schichtdicke des Kompartiments betrug weniger als 2 m und sehr wahrscheinlich war ein Grossteil des Deponiekörpers gut durchlüftet, sodass sich im Versuchsverlauf kaum reduzierende Bedingungen einstellen konnten und die Oxidation von Chromat durch Luftsauerstoff mit der Reduktion des Chromats an den Eisenoberflächen konkurrierte. Alternativ ist auch möglich, dass das an den Eisenoberflächen vorliegende Fe^0 respektive das daraus entstehende $Fe(II)$ durch den Luftsauerstoff sofort zu $Fe(III)$ weiteroxidiert und hierdurch das für die Chromatreduktion erforder-

liche Fe(II) zerstört wurde. Das Eisen in der Schlacke vermochte demnach das Cr(VI) nur unvollständig zu reduzieren.

Bei geringer Aufbauhöhe des Schlackenkompartiments sind die Sickerwege für das Niederschlagswasser sehr kurz. Zudem zeigen Ergebnisse aus einem anderen, momentan am UMTEC laufenden Projekt (DepoCarb), dass KVA-Schlackenkörper in Deponien D stark zur Ausbildung präferentieller Fliesswege neigen. Diese Beobachtungen werden auch durch jene der Uni Bern betätigt. Wie bei typischen Schlackendeponien ist auch hier im Testkompartiment anzunehmen, dass sich präferentielle Fliesswege bildeten. Dadurch war die Kontaktoberfläche und –Zeit des Cr (VI) mit dem grundsätzlich reduzierend wirkenden Eisen in der Schlacke begrenzt und damit war auch die Menge an Chromat, die reduziert werden kann, limitiert.

Auf den Aufbau einer 1:5 Schicht Holzasche/Schlacke wurde deshalb verzichtet und der Versuch mit Eisensulfat durchgeführt, um die Möglichkeit einer nachträglichen meliorierenden Massnahme zu prüfen. Diese "in situ" Behandlung sollte im Versuch in Analogie zu der "ex situ" Behandlung von Holzasche in Mischanlagen (z.B. Kt. BL) geschehen.

Aus dem neutralen Eluat der Holzasche berechnet sich die Gesamtmenge löslichen Chroms (Cr VI) in der Trockensubstanz (ca. 23 t Trockenmasse) auf ca. 570 g. Seit dem Aufbau der Holzasche wurden ca. 115 g Cr ausgewaschen. Etwa 40 % dieses Chroms (stammen an der Schlacke (berechnet aus den Durchschnittswerten für Cr vor dem Aufbau der Holzasche). Aus der Holzasche wurden demnach ca. 70 g Cr ausgewaschen. Die 23 t Holzasche (TS) bilden eine nur sehr dünne Schicht auf dem Kompartiment und werden wahrscheinlich gut ausgewaschen (keine Bildung präferentieller Fliesswege). Dennoch wurden bis Versuchsende nur etwa 12% des enthaltenen Chroms im Sickerwasser wiedergefunden. Dies deutet zumindest teilweise auf die erwartete Pufferung der Chromauswaschung durch die Schlacke hin.

4.3.2 Korrelation pH/Cu/NH⁴

Jeweils nach dem Aufbau der Holzaschen waren die Cu Konzentrationen im Sickerwasser angestiegen. Im Holzascheneluat war die Cu Konzentration sehr gering und weit unter derjenigen der Schlacke. Abb. 4.5 zeigt, dass die Cu-Auswaschung mit dem pH-Wert im Sickerwasser korreliert (auch bereits vor dem Aufbau der Holzasche). Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass nicht der pH-Wert direkt die Löslichkeit des Cu steuert. Bei sehr hohen pH-Werten nimmt die Löslichkeit von Cu als Cu(OH)₄²⁻ Hydroxidverbindung zwar zu, sowohl unter oxidierenden und leicht reduzierenden Bedingungen (Abb. 4.6). Dieser Effekt ist von frischen KVA-Schlacken bekannt, aber im Versuch hier waren die pH-Werte bereits so weit abgeklungen, dass die löslichen Kupferhydroxidkomplexe nicht im Sickerwasser erscheinen sollten.

Die Korrelation des pH-Wertes mit der Cu-Löslichkeit ist womöglich ein indirekter Effekt. Es wird gemutmasst, dass hohe pH-Werte organische Komplexbildner, wie sie bei einer unvollständigen Verbrennung entstehen können, mobilisieren.

Eine alternative Möglichkeit ist, dass bei hohen pH-Werten aus Ammonium Ammoniak freigesetzt wird, welcher Kupfer aus dem Kupferhydroxid durch Komplexbildung mobilisiert. Durch die Holzasche wurde zwar nicht viel zusätzliches NH₄⁺ eingetragen, aber bei hohen pH-

Werten, wie sie im Versuch auftraten (aufgrund der Holzasche), verschiebt sich das Dissoziationsgleichgewicht Richtung NH_3 (Abb. 4.7) und dieses bildet lösliche Kupfertetraammin-Komplexe. In Abb. 4.5 ist dargestellt, dass die Cu- und NH_4^+ -Konzentrationen im Sickerwasser korrelieren, was die oben formulierte Vermutung stützt. Diesen Effekt und auch das amphotere Verhalten anderer Schwermetalle gilt es bei der Mischung von Holzasche und KVA-Schlacke zu beachten. Die hoch alkalische Holzasche erhöht den pH-Wert im Sickerwasser, was direkt über Hydroxidbildung oder indirekt über Tetraamminkomplexe zur Mobilisierung von Schwermetallen führen kann.

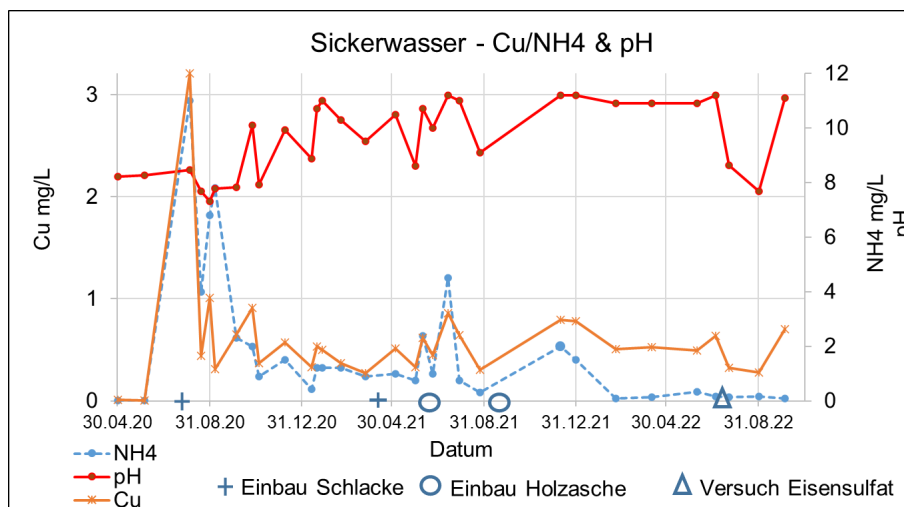


Abb. 4.5: Die Cu und NH_4 Konzentrationen im Sickerwasser korrelieren mit dem pH-Wert.

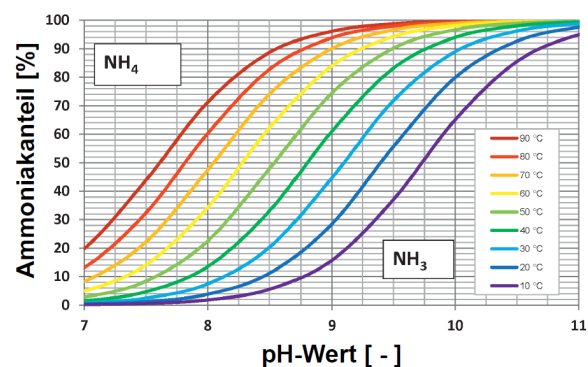
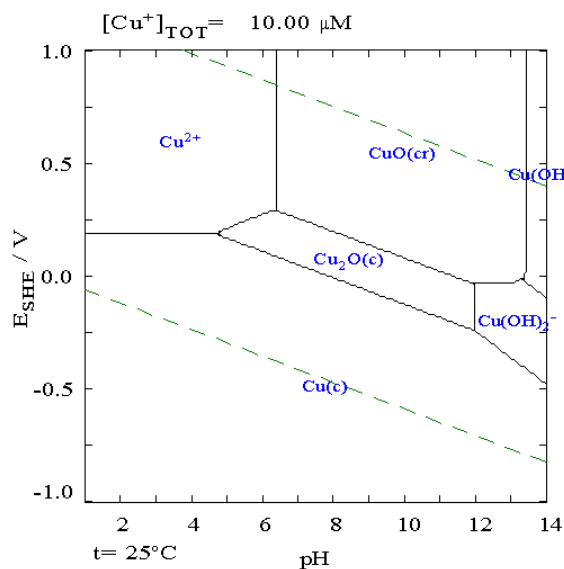


Abb. 4.6: Cu Spezies in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Redoxbedingungen. Im hoch alkalischen Bereich wird Cu- als wasserlösliche Hydroxide $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ gelöst.

Abb. 4.7: Temperaturabhängiges Dissoziationsgleichgewicht zwischen NH_4 und NH_3 . Bei den vorliegenden pH-Werten im Sickerwasser ist mit NH_3 zu rechnen.

5 Schlussfolgerungen und Empfehlungen

Die zugrundeliegende Idee des Projektes war, dass die Schlacke das Auswaschen des Chromats aus der Holzasche puffert. Dieser Effekt war aus den Labor- und Technikumsversuchen am UMTEC zu erwarten.

Im Feldversuch erhöhte sich die Chromatkonzentration im Sickerwasser nach Einbau der aufbereiteten KVA-Schlacke bereits ohne Holzaschezugabe auf einen Wert von etwa 0.2mg/l, also mehr als dem Grenzwert von 0.1mg/l.

Bei einem Mischungsverhältnis von Schlacke und Holzasche von 1:10 stieg die Cr Konzentration im Sickerwasser nach Ausbringen der Holzasche an und verblieb für den Rest des Versuches auf konstant erhöhtem Niveau von ca. 0.5mg/l, also deutlich über dem Limit von 0.1mg/l. Sehr wahrscheinlich war ein Grossteil des Schlackenkörpers durchlüftet und das zur Reduzierung von Cr(VI) benötigte Fe(II) mit Luftsauerstoff zu Fe(III) oxidierte. Ein weiterer Grund für die ungenügende Reduktion liegt wahrscheinlich in den kurzen Sickerwegen und daher limitierten Kontaktfläche des Chromats mit dem Eisen.

Die Deponierung von Holzaschen mit KVA-Schlacke sollte deshalb auf einem viele Meter mächtigen Schlackenkörper erfolgen. Bei genügend hohem Aufbau oder ausreichend mächtigem Schlackenunterbau gehen wir davon aus, dass die Bedingungen im Innern des Schlackenhaufens hinreichend reduzierend wirken (da nicht durchlüftet) und genügend lange Sickerwege bestehen, damit das Chromat praktisch vollständig reduziert wird. Das hatten auch unsere Technikumsversuche im vorausgegangenen Projekt pH-Mob am UMTEC klar gezeigt.

Was genau ein "hinreichend mächtiger" Schlackenkörper ist, hängt von zahlreichen Bedingungen ab, insbesondere davon, bei welcher Tiefe des Schlackenkörpers reduzierende Bedingungen garantiert werden können. Wichtige Einflussgrössen darauf sind:

- Verdichtung beim Einbau. Eine gute Verdichtung führt zu einem geringeren Austausch des Schlackenkörpers mit der Aussenluft und zu einer geringeren Perkolation des Niederschlagwassers. Die Verdichtung ist nicht nur abhängig von der Art des Einbaus, sondern unter anderem auch von der Korngrössenabstufung der Schlacke. Ideal wäre einer Korngrössenzusammensetzung entsprechend den Normen für Kiessand zur Betonherstellung.
- Reduktionspotenzial in der Schlacke. Dieses ist in Wesentlichen eine Funktion des Gehalts an Eisen in den Oxidationsstufen Fe(II) und Fe(0). In der Schlackenaufbereitung wird in der Regel vor dem Wirbelstromabscheider für die Feinfraktion (üblicherweise <8mm) aus technischen Gründen eine aggressive Magnetscheidung vorgenommen. Diese "Magnetschlacke" ist nicht in Stahlwerken verwertbar, sondern sie wird zusammen mit der Schlacke deponiert. Wir schlagen vor diese Magnetschlacke mit der Holzasche zu mischen und dieses Gemisch in die Schlackendeponie einzubringen.
- Art des Einbaus. Der Einbau sollte so erfolgen, dass lange "Offenzeiten" der frischen Schlackenoberfläche vermieden werden. Der Einbau sollte also nicht flächig in dünnen Lagen erfolgen, sondern möglichst in dicken Lagen, die übereinander "gestapelt"

werden. Vor allem die eingebaute Holzascheschicht sollte mit einer Lage Schlacke überschüttet und diese verdichtet werden, um die Holzascheschicht gegen den Eintrag von Luftsauerstoff zu versiegeln.

Ein ausreichend mächtiger Schlackenkörper puffert auch gegen den möglichen Anstieg des pH-Wertes durch die Holzasche und der potenziell damit einhergehenden Kupfermobilisierung, wie im vorliegenden Versuch beobachtet wurde.

Ist die Ablagerung von Holzasche/Schlacke-Gemischen nicht auf hinreichend mächtigen Schlackenkörpern möglich, z. B. beim Anfahren neuer Schlackenkompartimente, sollte auf die Beimischung von Holzasche verzichtet werden. Das nachträgliche Ausbringen von Eisensulfat auf die Oberfläche der Deponie als meliorierende Massnahme zeigte im Feldversuch keine Verbesserung der Chrommobilisierung.

Die Abmagerung des Mischverhältnisses Holzasche zu Schlacke auf 1:5 wurde im Labormassstab mit 200 kg Probenmaterial erfolgreich geprüft, im vorliegenden Feldversuch aber nicht untersucht. Sofern über vielen Meter Schlackenkörper abgelagert wird, erachten wir die Verringerung des Mischungsverhältnisses auf 1:5 als nicht problematisch.

Für den vorliegenden Versuch wurde die Holzasche maschinell in die Oberfläche der Schlacke eingebracht. Um die Kontaktfläche Holzasche/Schlacke (bzw. Eisen) zu maximieren, empfehlen wir die Holzasche vor der Ablagerung bereits mit der Schlacke zu vermischen. Holzaschen können bei Benetzung schlammig werden und Stauschichten bilden, welche die Versickerung des Niederschlagswassers behindern. Auch deshalb sollten Holzasche und Schlacke gut vermischt werden. Ein gut funktionierendes und sehr robustes Verfahren zum Mischen ist das Ausheben von Gruben auf dem Schlackenkompartiment, in welche die feuchten Holzaschen direkt entladen werden. Diese Holzasche wird dann in der Grube mit aufbereiteter Schlacke mittels Bagger vermischt und das Gemisch anschliessend abgelagert.