

## Qualitätsentwicklung konventionell ausgetragener Schlacke

## Impressum

### Auftraggeberin:

Baudirektion des Kantons Zürich  
AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft  
Abteilung Abfallwirtschaft und Betriebe (AW)

### Autoren / Grafiken:

Dr. Leo Morf, GEO Partner AG, Zürich  
Neu seit 1.1.2009, AWEL/AW, Zürich [leo.morf@bd.zh.ch](mailto:leo.morf@bd.zh.ch)  
Dr. Elmar Kuhn, AWEL/AW, Zürich [elmar.kuhn@bd.zh.ch](mailto:elmar.kuhn@bd.zh.ch)

### Mitwirkung:

Daniel Böni, KEZO Hinwil, Hinwil [daniel.boeni@kezo.ch](mailto:daniel.boeni@kezo.ch)  
Dr. Christoph Huter, Entsorgung& Recycling Zürich [christoph.huter@zuerich.ch](mailto:christoph.huter@zuerich.ch)

Hansruedi Schmid, AWEL/AW, Zürich

Christian Sieber, AWEL/AW, Zürich [christian.sieber@bd.zh.ch](mailto:christian.sieber@bd.zh.ch)

Zürich, im April 2009

## ***Inhaltsverzeichnis***

<b>0. ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>8</b>
<b>1. EINLEITUNG.....</b>	<b>15</b>
<b>2. QUALITÄT VON SICKERWASSER AUS ZÜRCHER SCHLACKEKOMPARTIMENTEN.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1 Kritische Parameter.....</b>	<b>17</b>
<b>2.2 Fazit.....</b>	<b>18</b>
<b>3. QUALITÄT VON KVA-SHLACKE.....</b>	<b>21</b>
<b>3.1 Frühere Messungen in Zürcher KHKWs und der KVA Thurgau.....</b>	<b>21</b>
3.1.1 Gesamtgehalte.....	22
3.1.2 Eluatwerte.....	23
3.1.3 Messung der Ausbrandqualität - Zusammenhänge zwischen GV, TOV und DOC.....	25
<b>3.2 Messungen in allen ZAV-Anlagen im Jahr 2008.....</b>	<b>31</b>
3.2.1 Gesamtgehalte im Vergleich.....	31
3.2.2 Bezug von Gesamtgehalten zu aktuellen Grenzwerten (TVA).....	33
3.2.3 Bezug von Eluat- und anderen Parametern zu aktuellen Grenzwerten (TVA).....	34
3.2.4 Zusammenhänge zwischen einzelnen Parametern.....	38
<b>3.3 Vergleich von Schlacke-Eluatwerten zur Qualität von Sickerwasser aus Schlackedeponien.....</b>	<b>41</b>
<b>3.4 Frühere Untersuchungen zur Toxizität von Schlacke.....</b>	<b>44</b>
<b>3.5 Untersuchungen zur Metallabscheidung in einer Schlackebehandlung.....</b>	<b>45</b>
<b>3.6 Beziehung zwischen Gesamtgehalten und Eluatwerten von KVA-Schlacken – deutsche Studien.....</b>	<b>48</b>
<b>4. KURZER EXKURS ZU TROCKEN AUSGETRAGENER SCHLACKE IN DER KEZO HINWIL.....</b>	<b>51</b>
<b>5. EINFLUSS DES MÜLLINPUTS AUF DIE SCHLACKEQUALITÄT.....</b>	<b>52</b>
<b>5.1 Erkenntnisse aus grosstechnischen Versuchen:.....</b>	<b>52</b>
<b>5.2 Erkenntnisse aus Versuchen im Labor und in Pilotanlagen.....</b>	<b>56</b>
<b>6. EINFLUSS DER PROZESSFÜHRUNG AUF DIE SCHLACKEQUALITÄT.....</b>	<b>59</b>

<b>6.1</b>	<b>Erkenntnisse aus grosstechnischen Versuchen</b> .....	<b>59</b>
<b>6.2</b>	<b>Erkenntnisse aus Untersuchungen in Pilotanlagen, im Labor und in Theorie</b> .....	<b>64</b>
<b>7.</b>	<b>VERBESSERUNG DER SCHLACKEQUALITÄT</b> .....	<b>67</b>
<b>7.1</b>	<b>Ziel und Lösungsansatz</b> .....	<b>67</b>
<b>7.2</b>	<b>Zielkritische Parameter</b> .....	<b>67</b>
7.2.1	Sickerwasserqualität gemäss Einleitungsbedingungen.....	67
7.2.2	Schlackenqualität.....	68
<b>7.3</b>	<b>Operative und qualitative Anforderungen im Hinblick auf die Schlackequalität (Empfehlungen)</b> .....	<b>69</b>
7.3.1	Empfehlung 1: Aufnahme von Anforderungen bezüglich der Qualität ins Betriebsreglement .....	69
7.3.1.1	Kontinuierlicher Verbesserungsprozess.....	69
7.3.1.2	Messungen der (Leit-)Parameter.....	70
7.3.2	Empfehlung 2: Auswertung und Entwicklung von Zielwerten .....	70
7.3.3	KHKWs (Betriebsbewilligungen) .....	71
7.3.4	Schlackendeponierung (AWEL-Ziel).....	71
<b>7.4</b>	<b>Potential höherer Qualitätsziele</b> .....	<b>72</b>
<b>8.</b>	<b>LITERATUR</b> .....	<b>73</b>
<b>9.</b>	<b>ANHANG</b> .....	<b>76</b>
<b>9.1</b>	<b>Kohlenstoffparameter in Rückständen</b> .....	<b>76</b>
<b>9.2</b>	<b>Schwermetall-Auswaschung aufgrund chemisch-biologischer Prozesse in der deponierten Schlacke</b> .....	<b>78</b>
<b>9.3</b>	<b>Weitere Literatur zum Verhalten von Schlacke</b> .....	<b>85</b>
<b>9.4</b>	<b>Die Rolle von Schwefel im MVA-Prozess und auf die Schlackequalität</b> .....	<b>86</b>
<b>9.5</b>	<b>Wasserstoffbildung in Schlackedeponien</b> .....	<b>89</b>
<b>9.6</b>	<b>CO-Abgasmessung und Schlacke-Ausbrand</b> .....	<b>90</b>
<b>9.7</b>	<b>Auswertung der Schlackedaten in der KVA Thurgau und Zürcher KHKWs</b> .....	<b>92</b>
9.7.1	Gesamtgehalte bezogen auf Trockensubstanz.....	92
9.7.2	Eluatwerte.....	96
9.7.3	Korrelation GV, C <sub>tot</sub> , TOC und DOC.....	102
<b>9.8</b>	<b>Auswertung der Schlackeproben der Zürcher KHKWs im Februar 2008</b> .....	<b>104</b>
9.8.1	Probenahme- und Aufbereitungskonzept.....	104

9.82	Resultate für alle KHKW im Überblick.....	106
9.83	Methode zur Bestimmung der Metallgehalte in aufbereiteter Schlacke.....	107

## Abkürzungsverzeichnis:

AOX	Summenparameter, Abkürzung für "adsorbierbare organische Halogene im Wasser" (X steht in der organischen Chemie für die Halogene Fluor, Chlor, Brom und Jod).
ARA	Abwasserreinigungsanlage
As	Arsen
B	Bor
BSB5	Biochemischer Sauerstoffbedarf während 5 Tage
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
CKW	Chlorierte Kohlenwasserstoffe
Cr	Chrom
Co	Kobalt
Cu	Kupfer
C	Kohlenstoff
Cl	Chlor, Chlorid
CN-	Cyanide
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DOC	Dissolved organic carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)
Eawag	Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz
EC	Elementarer Kohlenstoff
EF	Elektrofilter
EOX	Extrahierbare organisch gebundene Halogenverbindungen (abgekürzt als X), eine Bezeichnung für Adsorbierbare organisch gebundene Halogene in Feststoffproben.
ERZ	Entsorgung und Recycling Zürich
Fe	Eisen
FOCl	Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe
FS	Feuchtsubstanz
Ges.	Gesamt
GSchV	Gewässerschutzverordnung
GUS	Gesamte ungelöste Stoffe
GV	Glühverlust
Hg	Quecksilber
IC	anorganischer Kohlenstoff
i.O.	In Ordnung
J	Ja
K	Kalium
KW	Kohlenwasserstoffe
KHKW	Kehrichtheizkraftwerk
KI	Konfidenzintervall
KVA	Kehrichtverbrennungsanlage
l	Liter
m	Meter
Mg	Mangan
Mo	Molybdän
MVA	Müllverbrennungsanlage
MW	Mittelwert
N	Stickstoff bzw. Nein
Ni	Nickel
OC	Organischer Kohlenstoff
Öff. Gew.	Öffentliche Gewässer
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenstoffe
PSI	Paul Scherer Institut
Pb	Blei
PCB	Polychlorierte Biphenyle
POC	Partikulärer organischer Kohlstoff
S	Schwefel

t	Tonne
TOC	Total organic carbon
TIC	Total inorganic carbon
Tot	Gesamt
TS	Trockensubstanz
TVA	Technische Verordnung für Abfälle
VOX	leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe
X	Halogene Verbindungen
ZAV	Zürcher Abfallverwertungs-Verbund
Zn	Zink

## 0. Zusammenfassung

### Emissionen aus Schlackekompartimenten - abgeleiteter Handlungsbedarf

Die Sickerwässer der heute betriebenen Zürcher Schlackekompartimente müssen – trotz Schlackelagerungszeiten von bis zu 20 Jahren - einer Kläranlage zugeführt werden. Ziel des AWEL ist es, dass das von der Schlacke ausgehende Sickerwasser nach wenigen Jahren der Lagerung bzw. nach Abdeckung der Deponie ohne Vorbehandlung direkt in ein öffentliches Gewässer eingeleitet werden kann.

Langjährige Messungen von Sickerwasser aus Zürcher Schlackekompartimenten wurden mit den Einleitgrenzwerten für Oberflächengewässer verglichen. Ein massives (3-10 faches) Überschreiten des Einleitgrenzwerts besteht bei **DOC** (gelöster organischer Kohlenstoff). Bei **Cu** gibt es anfängliche Überschreitungen des Einleitgrenzwertes und die Werte der **Stickstoff-Verbindungen (Ammonium/Ammoniak, Nitrit)** sind viel zu hoch für eine Direkteinleitung. In den ersten Ablagerungsjahren von Kehrichtschlacke stehen auch **pH-Wert, Aussehen, Geruch** und die gesamten ungelösten Stoffe (**GUS**) der direkten Einleitung im Wege. Für die nicht gemessenen Parameter Cobalt, Cyanid, flüchtige organische Halogenverbindungen (FOCI/VOX), Phenole, organische Schadstoffe, biologischer Sauerstoffbedarf und Toxizität ist zur Zeit keine Bewertung möglich. Für diese Parameter besteht Abklärungsbedarf.

**Handlungsbedarf:** Damit eine zeitliche Verkürzung der Nachsorge von abgelagerter Schlacke erreicht werden kann, muss zumindest bei den kritischsten Parametern (DOC, Stickstoffparameter) eine deutliche Verbesserung erreicht werden. Obwohl heutige Schwermetall-Eluatwerte mit Ausnahme von anfänglichen Überschreitungen von Cu kein eigentliches Problem bereiten, ist zu beachten, dass unter Berücksichtigung langer Zeithorizonte (>100 Jahre) davon ausgegangen werden muss, dass nach dem Abbau des „Säurepuffers“ der Deponie eine erhöhte Auswaschung der Schwermetalle Cd, Pb etc. stattfinden wird. Eine Metallabreicherung der Schlacke ist demnach nicht nur aus der Ressourcensicht sondern auch infolge Langzeitverhalten der Ablagerungen grundsätzlich anzustreben.

### Messungen an konventionell ausgetragener Schlacke

Aktuelle Messungen an konventionell ausgetragener Schlacke zeigen, dass

- die **Reststoffqualität gemäss TVA** heute nicht in gewährleistet ist. Die aktuell durchgeführten Messungen in 5 KHKW des ZAV zeigen, dass die Grenzwerte für pH nicht und diejenigen für Sulfit und Kupfer nicht immer eingehalten werden. Diese Resultate decken sich grundsätzlich mit Erkenntnissen aus der Auswertung von früheren umfangreichen Messungen in drei Schweizer KVA (periodische Überschreitungen für pH und Kupfer).

Die aktuellen Messungen in der Schlacke der ZAV-Anlagen zeigen zudem, dass der Grenzwert für den biologischen Sauerstoffbedarf deutlich überschritten wird; ferner wurde eine hohe Gewässertoxizität festgestellt. Die Tests im Hinblick auf die Verträglichkeit des Sickerwassers in der Abwasserreinigungsanlage (Bakterien- bzw. Nitrifikantentoxizität) fallen hingegen konsequent gut aus. Mit den Eluatgrenzwerten für Reststoffdeponien war ursprünglich beabsichtigt worden (Erläuternder Bericht zur TVA-Einführung), dass das anfallende Sickerwasser die Einleitgrenzwerte für Oberflächengewässer unterschreitet und dieses somit in ein Oberflächengewässer eingeleitet werden kann.

- bezüglich der **Inertstoffdeponie** die **Eluatgrenzwerte** für Ammonium, Sulfit, Zink, Kupfer und Chrom-VI in den 5 KHKW des ZAV meist überschritten werden. Überschreitungen gibt es zudem bei DOC, Kobalt, Arsen und beim pH-Wert. Messungen in drei Schweizer KVA zeigen Überschreitungen für Kupfer, Zink, Sulfit, Nitrit, DOC. Bei Sulfit, Nitrit und DOC bestehen grosse Differenzen zwischen den verschiedenen KVA. Die Gesamtgehalt-Grenzwerte wurden für Nickel und Quecksilber eingehalten, für Cadmium teilweise und für die restlichen Metalle nicht. Diese Resultate wurden auch in den umfangreicheren Messungen in den drei Schweizer KVA bestätigt. Werden die Eluatgrenzwerte für Inertstoffdeponien eingehalten, so sollte gemäss Bericht zur TVA die Qualität des Sickerwassers mit Flusswasser vergleichbar sein und eine Einleitung in Oberflächengewässer keine Gefährdung darstellen.
- **bezüglich der Gesamtgehalte** beim Kohlenstoffgehalt zwischen den 5 ZAV KHKW grosse Unterschiede vorherrschen. So variiert der TOC um mehr als einen Faktor 3. Frühere GV-Messungen im ZAV zeigen im Vergleich Unterschiede bis Faktor 2. Diese Variationen von sowohl TOC und GV spiegeln das unterschiedlich gute Ausbrandverhalten im Prozess der einzelnen KHKW wieder. Die festgestellten, grossen Unterschiede bezüglich der Metallgesamtgehalte Kupfer, Zink, Blei, Chrom und Nickel deuten – neben einem möglichen Prozesseinfluss - auf stark unterschiedliche Abfallinputfrachten hin.

### **Zusammenhang zwischen Gesamtgehalten und Eluate in der Schlacke**

Anhand der Messungen in den 5 ZAV KHKW und den umfangreicheren Auswertungen für drei Schweizer KVA konnten signifikante Zusammenhänge zwischen einzelnen Schlackeparametern gefunden werden:

#### **Zwischen Gesamtgehalten:**

$C_{\text{tot}}$  und TOC, Glühverlust und  $C_{\text{tot}}$  sowie GV und TOC

Wobei der Zusammenhang GV-TOC vor allem bei tieferen GV als nicht stabil betrachtet werden muss,

**Zwischen Gesamtgehalten und Eluaten:**

Zwischen C<sub>tot.</sub>, GV, TOC und DOC, Zwischen N<sub>tot.</sub> und Ammonium, zwischen Chlor und Chlorid bzw. zwischen Kaliumgesamtgehalt und dessen Eluatwert.

**Zwischen verschiedenen Eluatparametern:**

DOC und Cu, DOC und BSB<sub>5</sub>, DOC und Ammonium sowie DOC und Daphnien-Toxizität

**Einfluss des Müllinputs auf die Schlackequalität (Quellen: Literatur, technische Berichte)**

In Grossversuchen, Pilotanlagen und Laborversuchen konnten folgende Einflüsse von Abfallinputparametern auf die Schlackequalität festgestellt werden.

Abfall/Parameter	Schlackegehalt	Art der Untersuchung
Heizwert ↑	TOC ↓, C <sub>tot.</sub> ↓	G, P/L
Abfallart (Resh ↑)	Transferkoeffizient in die Schlacke SM ↓	G
	Konzentration SM ↑	G
Cl-Gehalt ↑	SM ↓	P
Müllfeuchte ↑	SM ↑	P

G=Grossversuch, P/L=Pilotanlage/Labor, SM=Schwermetalle

Inwieweit Inputfraktionen wie RESH und Klärschlamm betreffend dem Erreichen der Reststoffqualität relevant sind, ist zur Zeit ungewiss.

**Einfluss der Prozessführung auf die Schlackequalität (Quellen: Literatur, technische Berichte)**

Messungen an Grossanlagen zeigten einen Einfluss des Lastzustands und der Feuerraumtemperatur des Prozesses auf den TOC-Gehalt bzw. Ausbrand der Schlacke. Ein Einfluss infolge der Art der Rostbeschickung, Abstimmung der Rostgeschwindigkeiten untereinander; kurzzeitige Veränderungen der Rost-Beladung, der Gutbetttemperatur, Luftführung und der Stöchiometrie wurde auf das Verhältnis organischer Kohlenstoff (OC)/elementarer Kohlenstoff (EC) festgestellt. Kein klarer Zusammenhang konnte in einer grossen deutschen Studie zwischen der Prozesskonzeption konventioneller Rostsysteme und den anorganischen Elementgehalten und Eluatwerten der Schlacke festgestellt werden. Messungen in der Schweiz zeigen jedoch, dass sich bei ähnlichem Abfallinput die Transferkoeffizienten in die Schlacke (Quecksilber, Cadmium, Blei) in KVA mit unterschiedlicher Prozesskonzeption (Rosttyp, Regelung) deutlich verschieden sind. Dass neben unterschiedlichem Input in den 5 KHKW des ZAV auch eine unterschiedliche Anlagenkonzeption und Prozessführung zu von einander abweichenden TOC-Gehalten führt, ist nahe liegend.

## Zielkritische Schlacke-Parameter

Eluattests liefern Hinweise zum Verhalten in den ersten Jahren oder Jahrzehnten (Anfangszustand) der Schlacke in Deponien, kann aber nur sehr beschränkt zur Langfristprognose (100 Jahre und mehr) der Sickerwasserqualität eingesetzt werden, weil vom Festphasen/Wasser-Verhältnis sondern auch von chemischen Wechselwirkungen zwischen Lösung und Festphase sowie chemisch-physikalischer und eventuell biologischen Prozessen in den beiden Phasen abhängen. Schlüsselgrößen für die Sickerwasserqualität über längere Zeiträume sind Porosität und Mineralparagenese, Alkalinität bzw. Festphasen-Bindungsform und Vorkommen potenzieller Säurequellen (Sulfide, Stickstoff als Ammonium und organischer Kohlenstoff), welche die Alkalinität reduzieren können.

Betreffend den „gewässerkritischen“ Sickerwasserparametern in den ersten Jahren bzw. Jahrzehnten wird gefolgert, dass

- a) das Erreichen möglichst tiefer Werte im **Schlackeneluat** für das spätere Eluatverhalten in der Deponie vorteilhaft ist und daher anzustreben sei.
- b) für den gewässerrelevanten Hauptemittenten DOC ein möglichst tiefer **TOC-Gehalt** in der Schlacke (korreliert mit dem DOC-Eluatwert der Schlacke) angestrebt werden sollte.

Der so angestrebte möglichst gute Ausbrand hätte wahrscheinlich weitere positive Effekte, indem die Gehalte von Ammonium, Kupfer, organische Stickstoff- und Schwefel-Verbindungen wie auch der biologische Sauerstoffbedarf BSB<sub>5</sub> und die Gewässertoxizität (Algen- und Daphnientoxizität) verringert würden. Die Reduktion von N- und S-Verbindungen trägt zur Verhinderung eines raschen Abbaus der Alkalinität bei und wirkt daher präventiv im Hinblick auf die Schwermetallmobilisierung (Langzeitsicherheit). Demnach ist davon auszugehen, dass ein guter Ausbrand im Hinblick auf die Reststoffqualität massgeblich beitragen kann und insbesondere aber zur angestrebten Verkürzung der Nachsorgezeit führen sollte (DOC, Ammonium, Gewässertoxizität).

Verstärkte Anstrengungen hinsichtlich der Metallentfrachtung aus der Schlacke zur Ressourcenschonung und zum Klimaschutz wirken sich auch positiv auf das Langzeitverhalten des Sickerwassers aus und sind zu fördern. Auch kann damit das Potenzial der Wasserstofffreisetzung auf den Deponien stark reduziert werden, was zur Sicherheit auf Deponien und zur Stabilität des Deponiekörpers beitragen kann.

## **Operative und qualitative Anforderungen hinsichtlich der Schlackenqualität (Empfehlungen)**

Anhand der in diesem Bericht erarbeiteten fachlichen Grundlagen wurden die nachfolgend beschriebenen Empfehlungen ausgearbeitet.

### **Empfehlung 1. Aufnahme von Anforderungen bezüglich Qualität ins Betriebsreglement**

Es wird vorgeschlagen, dass im Betriebsreglement bezüglich der Qualität von Schlacke neu folgende zwei Aspekte verbindlich aufgenommen werden:

#### **1. Kontinuierlicher Verbesserungsprozess:**

- Die KHKW sind bestrebt einen kontinuierlichen Verbesserungsprozess betreffend des primär zielkritischen Parameters „Ausbrand“ bestimmt als TOC und Gehalten im Schlackeneluat (Reststoffqualitätsparameter gemäss TVA) zu betreiben.
- Die KHKW ist bestrebt durch die Metallabscheidung aus Schlacke die Restmetallgehalte in der aufbereiteten Schlacke in einem kontinuierlichen Verbesserungsprozess möglichst tief zu halten.

#### **2. Messung von (Leit-)parametern:**

- Die Zürcher KHKW führen zur Überprüfung des kontinuierlichen Verbesserungsprozesses und zur Verbesserung der Datenbasis nach vorgegebener einheitlicher Methodik und vorgegebener Messfrequenz regelmässig Messungen der zielkritischen Leitparameter durch.

Folgendes Messprogramm wird pro Anlage vorgeschlagen:

Messprogramm	Parameter:	Häufigkeit	Vorgehen
„Vollprogramm“	TOC, TIC, GV, Säurebindungsvermögen, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Hg, Zn, EOX, C, H, N, S und P	1x/Jahr (2 Wochen-Pr.)	Identisch zur ZAV Messung im Feb. 08, siehe Anhang 9.8.1) bzw. anpassen auf die in Revision stehende TVA
	Parameter gemäss TVA Reststoff		
	Toxizität: identisch der Wahl im Feb. 2008 (siehe Anhang 9.8.1) oder teilweise Reduktion zugunsten von Leitparameter-Mess.)		
„Leitparameter“	TOC	Zusätzlich AWEL: 3x/Jahr ZAV: 1x/Jahr (2 Wochen-Pr.)	Identisch zur ZAV Messung im Feb. 08, siehe Anhang 9.8.1)
	DOC, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Cu, pH, S <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
„Betriebsparameter“	- GV - optische Kontrolle - CO	- 1x pro Monat - routinemässig - Dauermessung	Gemäss ZAV-Vorgabe
<b>Allgemeine Anforderung:</b> Alle Messungen erfolgen je nach Rahmenbedingungen vor Ort entweder an einer Ofenlinie des KHKW oder als Mischproben aller Ofenlinien der KHKW			

## **Empfehlung 2: Auswertung und Entwicklung von Zielwerten**

Zur erfolgreichen Umsetzung des kontinuierlichen Verbesserungsprozesses wird empfohlen, dass der ZAV in Kooperation mit dem AWEL in den nächsten zwei Jahren folgende Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten injiziert und verfolgt:

### **Bezüglich des Leitparameters TOC für einen möglichst guten „Ausbrand“:**

- Auswertung und Vergleich der Messresultate in allen Zürcher KHKW mit den Messungen der laufenden Stoffbuchhaltung in der KEZO Hinwil.
- TOC (und allenfalls weitere kritische Parameter) → nach 1 Jahr provisorischer(n) Zielwert(e) festlegen und im Controlling des ZAV festhalten
- Allenfalls Durchführung von speziellen Verbrennungsversuchen.

### **Bezüglich der Metallentfrachtung der Schlacke:**

- (Weiter-)entwickeln einer Methodik zur Bestimmung der Effizienz der Entfrachtung sowie des Restgehalts an partikulären Metallen (zur Bestimmung des technischen Nutzungspotentials). Ausgangspunkt ist das Vorgehen von Morf/Bachema (siehe Morf et al., 2008); Ziel ist eine routinemässig anwendbare, zuverlässige und reproduzierbare Methodik. Im Idealfall ein Analysetool für den Onlinebetrieb. Lead AWEL in Zusammenarbeit mit dem ZAV.
- Vergleich der Messresultate in allen Zürcher KHKW mit den Messungen der laufenden Stoffbuchhaltung in der KEZO Hinwil.
- Allenfalls Durchführung von speziellen Metallentfrachtungsversuchen

- Anwendung der Metallabscheidung mit einer „zeitgemässen“ Technologie. Nach Entwicklung der Methodik für die Bestimmung des Abscheidegrads und technischem Potential, soll ein Zielwert für den Abscheidegrad festgelegt werden.
- Spezielle Versuche zu Input und Prozessvariationen (Grenzwertdiskussion, Sonderabfälle: RESH, Sportplatzbeläge, ...) sind noch notwendig (Verbesserung der Datenbasis).

Verantwortlich für den Betrieb des kontinuierlichen Verbesserungsprozesses, der Messung der (Leit-)parameter sowie für die diesbezügliche Dokumentation ist jedes KHKW. Nach der Erhebung der Daten nach 2 Jahren ist vorgesehen, dass das AWEL zusammen mit den Anlagebetreibern anhand der verbesserten Datenlage die Zielwerte konzipiert und festlegt.

# 1. Einleitung

## Vorgaben in der Abfallplanung des Kantons Zürich

Im Bericht „Abfall- und Ressourcenplanung 2007... 2010“ der Baudirektion des Kantons Zürich wird für den Planungsbereich „Deponien und Altlasten“ als Handlungsbedarf definiert, dass

- die Qualität der KVA-Schlacke wesentlich zu verbessern sei, damit die Schlackenkompartimente nachsorgefrei betrieben werden können.

Die Akzeptanz für neue Deponiestandorte wird künftig eher abnehmen, falls es nicht gelingt, die Deponie-Einbaumenge zu senken und den Typ Reaktordeponie zu eliminieren.

Endlagerqualität bedeutet, dass von den abgelagerten Abfällen ausgehenden Emissionen nicht umweltgefährdend sind und dass Sickerwasser nach wenigen Jahren ohne Vorbehandlung in öffentliche Gewässer eingeleitet werden kann (Bericht Abfall- und Ressourcenwirtschaft Planung 2007-2011, Kanton Zürich, S. 64). Kritisch sind hierbei kleine Vorfluter. Das Erreichen der Reststoffqualität bedeutet allerdings noch nicht gleichzeitig das Erreichen der Endlagerfähigkeit.

## Jahr 2008: Neue Betriebsbewilligungen für Kehrichtheizkraftwerke (KHKW) im Kanton Zürich

Ende 2008 werden den KHKW im Kanton Zürich neue Betriebsbewilligungen erteilt. In diesen Bewilligungen soll festgehalten werden, welchen Weg die Qualitätsentwicklung von nass ausgetragener Schlacke künftig nehmen soll (Festlegung von Leitparametern und Zielen, Kontrollen). Angestrebt wird eine Entlastung der Nachsorge von Schlackekompartimenten.

## Aktueller Klärungsbedarf bezüglich der Qualität von konventionell ausgetragener KVA Schlacke

Folgende Fragen sind von Interesse:

- Gibt es neben dem Parameter DOC (dissolved organic carbon = gelöster organischer Kohlenstoff) im Hinblick auf die Qualität von Schlacke weitere kritische Parameter? Zu betrachten sind diesbezüglich die Sickerwässer aus bestehenden Schlackekompartimenten.
- Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem TOC-Gehalt der Schlacke und dem DOC-Eluat gemäss TVA?

- Können mittels Prozessführung/Verfahrenstechnik der KVA der DOC im Eluat und all-fällig andere Schlackeparameter (auch Toxizität) gemäss heutigem Kenntnisstand reduziert werden?
- Welches sind sinnvolle Zielwerte für den DOC und für andere kritische Parameter, um eine nachsorgearme KVA-Schlacke zu erreichen?
- Was zeigen die aktuellen Messungen von konventionell ausgetragener Schlacke aus allen Zürcher KHKW bezüglich der Einhaltung der Reststoffqualität?
- Was kann aus dem Vergleich TVA-Eluate und Sickerwasserqualität gefolgert werden, und zwar im Hinblick auf die Anforderungen an die nachsorgearme Schlacke bzw. für ein Programm zu deren Überwachung?
- Welche Anforderungen sind aufgrund des aktuellen Kenntnisstands an die Qualität von nass ausgetragener Schlacke mit Metallabscheidung zu stellen?
- Wie ist eine zweckmässige Qualitätskontrolle zu definieren (Parameterart, Probenahme, Frequenz etc.)?

*In einem ersten Bericht „Qualität von Sickerwasser aus Zürcher Schlackekompartimenten“ wurde die Situation der Qualität von Sickerwasser aus Zürcher Schlackekompartimenten zusammengefasst (erste obige Frage). Es wurden Messdaten dargestellt und kritische Parameter bezüglich der geltenden Einleitgrenzwerte Oberflächengewässer abgeleitet sowie Abklärungsbedarf definiert.*

*Im vorliegenden Bericht wird eine Evaluation der Endlagerfähigkeit bzw. Reststoffqualität von Schlacke durchgeführt und Effekte von Input und Verbrennungsprozess auf die Schlackequalität beschrieben. Zusammen mit den Erkenntnissen aus dem ersten Bericht werden zukünftige operative und qualitative Anforderungen an die Schlackequalität und eine zweckmässige Erfolgskontrolle vorgeschlagen. In Kapitel 2 werden die Erkenntnisse aus dem ersten Bericht zusammengefasst.*

## 2. Qualität von Sickerwasser aus Zürcher Schlackekompartimenten

Im AWEL-internen Bericht „Qualität von Sickerwasser aus Zürcher Schlackekompartimenten“ wurden anhand der gegebenen Datenlage von 5 Schlackekompartimenten kritischen Sickerwasserparameter hinsichtlich des Gewässerschutzes evaluiert. Nachfolgend sind die Resultate zusammenfassend sowie das diesbezügliche Fazit dargestellt (Kap. 2.1. und 2.2).

### 2.1 Kritische Parameter

Tabelle 2-1 zeigt die potenziell kritischen Sickerwasserparameter hinsichtlich des Gewässerschutzes anhand des Vergleichs zwischen Messwerten und den geltenden Grenzwerten sowie der Beurteilung durch Ch. Balsiger, AWEL vom 13.11.2007 und 31.1.2008. Für Parameter mit Ampelfarbe gelb ist anhand der Datenlage unklar ob es sich um einen kritischen Parameter handelt. Es sind weitere Abklärungen notwendig.

Parameter / Farbe	Beurteilung	Ampelfarbe
DOC-Wert	Werte liegen um ein Mehrfaches über dem Grenzwert. Die vorliegenden Daten ergeben keine Hinweise auf die Art der DOC-Verbindungen. Hier ist für eine umfassendere Beurteilung notwendig, um Kenntnisse darüber zu haben, ob es sich dabei um abbaubare Verbindungen handelt oder wie gross der Anteil von toxischen Schadstoffen wie z.B. PAK, PCB oder andere prioritär gefährliche Substanzen, welche nicht in das Gewässer gelangen dürfen, ist.	rot
Organische Schadstoffe	Auch hier ist eine Beurteilung nicht möglich, da kaum spezifische Daten, die eine Beurteilung der Gefährdung zulassen würden, vorhanden sind.	gelb
AOX (FOCI, VOX)	Unspezifischer Parameter, jedoch erhöht. Müsste bekannt sein wie AOX zusammengesetzt ist, um Gefährdung abzuschätzen (von Kunststoffrückstand bis PCB alles möglich).	gelb
Ammonium/Ammoniak (NH <sub>4</sub> -N/NH <sub>3</sub> -N)	Viel zu hohe Werte für eine Direkteinleitung, Ammoniak ist ein starkes Fischgift. Gleichgewicht ist abhängig von pH-Wert, der im Deponie-Sickerwasser ins Alkalische geht und dazu führt, dass bei einem pH-Wert von 9.0 bereits 20 % als fischgiftiges freies Ammoniak vorliegt. Dies ergibt bei einer Konzentration von 18 mg/l Ammonium/Ammoniak eine Konzentration von 3.6 mg/l freies Ammoniak, welches tödlich auf Fische wirkt. Bereits Konzentrationen ab 0,1 mg/l freies Ammoniak können ein Fischsterben auslösen.	rot
Nitrit (NO <sub>2</sub> -N)	Ist wegen Toxizität (Fischgift) auch immer wieder ein Problem (bei ARA-Einleitungen). Richtwert für ARA-Einleitung in Vorfluter ist bei 0.3 mg N/l. Werte gemessen in Eluaten liegen bei rund 0.1 mg N/l.	gelb
Toxische Substanzen	Die Toxizität ist in erster Linie über biologische Tests zu beurteilen. Eine weitergehende stoffspezifische Untersuchung ist erforderlich bei Feststellen einer Toxizität (z.B. Sulfit, Phenole, Pestizide, ...) und beim Erkennen neuer Gefahrenmomente (z.B. PCB).	gelb
Cu	Cu liegt in Einzelfällen zu Beginn der Ablagerungsphase über dem Grenzwert.	gelb

#### Legende zur Ampel:

- rot relevante Gefährdung bei Einleitung
- gelb für Bewertung sind weitere Abklärungen erforderlich

Tabelle 2-1: Beurteilung von potenziell kritischen Sickerwasserparametern hinsichtlich des Gewässerschutzes (Referenz: persönliche Mitteilung Ch. Balsiger (AWEL), 13. November 2007 und 31. Januar 2008)

Aussehen, Geruch, pH-Wert und die gesamten ungelösten Stoffe (GUS) können in den ersten Ablagerungsjahren ebenfalls zu Beanstandungen führen. Für die nicht gemessenen Pa-

parameter (Co, CN-, FOCI/VOX, Phenole, organische Schadstoffe, BSB<sub>5</sub>) ist keine Bewertung möglich. Deren Relevanz wird allerdings eher als untergeordnet angenommen.

Bei einer allfälligen Direkteinleitung von Sickerwasser aus Schlackedeponien müssten nicht nur die Einleit-Grenzwerte, sondern auch weitere Anforderungen erfüllt sein (z.B. ökologische Toxizität). Demnach müsste auch das Schadstoffpotenzial der Schlacke und des Sickerwassers beurteilt werden (= Effekt von DOC, AOX, Phenole und anderen Schadstoffen; vgl. Toxizität im Schlackeneluat im Bericht „Qualität konventionell ausgetragener Schlacke“).

## 2.2 Fazit

Folgendes Fazit zur Sickerwasserqualität aus Schlackekompartimenten von Zürcher Reaktordeponien kann gezogen werden:

Ein **Vorbehalt hinsichtlich Erreichung der Endlagerqualität** besteht aufgrund der Einhaltung des Einleitungsgrenzwertes in Gewässer bei folgenden, im Sickerwasser aus Zürcher Schlackekompartimenten gemessenen Parametern:

- **DOC** mit 3 bis 15-fachen Überschreitungen
- **Kupfer** mit anfänglichen Überschreitungen
- **Stickstoffverbindungen** (Ammonium/Ammoniak (NH<sub>4</sub>-N/NH<sub>3</sub>-N)) sind viel zu hoch für eine Direkteinleitung, Nitratwerte überschreiten Grenzwerte für Oberflächengewässer.

Für pH-Wert, Aussehen, Geruch und gesamte ungelöste Stoffe (GUS) erfüllt das Sickerwasser eines Schlackekompartiments die Einleitvorgaben nicht. Nach den ersten Ablagerungsjahren fallen diese dann aber unter die Einleitgrenzwerte. Auch für die Temperatur kommt es zu einzelnen Überschreitungen des Grenzwerts. Für Parameter ohne Messdaten (Co, CN-, FOCI/VOX, Phenole, organische Schadstoffe, BSB<sub>5</sub>, Gewässertoxizität bspw. Algen- und Daphnientoxizität) sind allenfalls zusätzlich Abklärungen notwendig.

Bei Einleitung eines Sickerwassers in ein Oberflächengewässer ist aus Sicht der Salze in der Regel nicht mit toxischen Effekten zu rechnen.

Betreffend den vier untersuchten Zürcher Schlackekompartimente ist der **DOC-Gehalt im Sickerwasser** in einem Fall proportional zur jährlichen Einbaumenge, in drei Fällen proportional zur Schichthöhe (=spezifische Einbaumenge pro m<sup>2</sup>) und in einem Fall proportional mit Schichthöhe gewichtet mit dem Einbaualter. Die akkumulierte DOC-Menge des Sickerwassers ist in allen Fällen proportional zur Schichthöhe.

### **Prognose und Handlungsbedarf**

Es ist damit zu rechnen, dass Sickerwässer aus Deponien über mehrere bzw. viele Jahrzehnte nicht in Oberflächengewässer eingeleitet werden können. Wie bei Hausmülldeponien nachgewiesen könnte der offene Zutritt des Niederschlagswassers auch bei Schlackekompartimenten schneller zu einer besseren Qualität des Sickerwassers führen beispielsweise betreffend DOC und Ammonium dank Auswaschung. Um ein schnelleres Erreichen der Einleitbarkeit in Oberflächengewässer zu ermöglichen, sollen die kritischen Parameter DOC und Ammonium in der Schlacke nach Möglichkeit reduziert werden. Die diesbezüglichen TVA-Eluatwerte indizieren die spätere Situation auf der Deponie und dienen als Beurteilungsinstrument der Schlackenqualität.

Schwierig zu prognostizieren ist die sich einstellende Veränderung der Sickerwasserqualität nach einer Abdeckung mit stark reduziertem Wasserzutritt (starke Erhöhung der Schadstoffe, die eine Einleitung verhindern?). Hier besteht Klärungsbedarf.

Die Nachsorgekosten betreffend Einleitung von Sickerwasser in die Kanalisation können wie folgt abgeschätzt werden: Unter Annahme von 20% Versickerung (200L/m<sup>2</sup>) und einer Schichthöhe von 10 Metern ergibt sich eine Flächenbelastung von 0.01 m<sup>3</sup>/t Schlacke und Jahr. Die Kosten für die Reinigung in der Kläranlage betragen 3-5 Fr/m<sup>3</sup>, für Unterhalt und Erneuerung der Kanalisation sowie für die Instandhaltung der Sickerwasserinfrastruktur auf der Deponie ergibt sich ein weiterer zumindest ähnlicher Aufwand. Da die langfristigen Kosten eines Schlackekompartiments kaum abschätzbar sind, kann der Nutzen einer verbesserten Schlackequalität nicht in monetarisierter Art ausgedrückt werden. Die Aspekte der Vorsorge und der staatlichen Verantwortung der langfristigen Nachsorge einer Deponie sprechen für eine möglichst weitgehende Optimierung der Schlackequalität.

### **Langzeitverhalten**

Durch die natürliche Alterung von Schlacke aus Müllverbrennungsprozessen treten Reaktionen auf, welche das langfristige Emissionsverhalten in der Deponie beeinflussen. Solche natürlichen Alterungsprozesse von Schlacke sind z.B. Hydratation, Karbonatisierung, mikrobielle und anorganische Oxidation sowie weitere Verwitterungs- und Kristallisationsprozesse. Fast alle Alterungsprozesse führen zu einer Abnahme der Säureneutralisationskapazität der Schlacke. Dies führt zu tieferen pH-Werten und erhöht das Redoxpotenzial. Vor allem die Auswirkungen auf das Emissionsverhalten der Schwermetalle sind dabei von Interesse.

Frische Schlacke ist stark basisch. In diesem Zustand werden die leicht flüchtigen Salze ausgewaschen, die meisten Schwermetalle bleiben aber praktisch immobil, obwohl negativ geladene Hydroxidkomplexe die Löslichkeit der Schwermetalle begünstigen. Die Löslichkeit von einzelnen Komponenten wie Kalzium- und Aluminiumhydroxiden sowie Kalziumsulfaten kontrollieren die Zusammensetzung des Sickerwassers der frischen Schlacke. Kalziumverbindungen spielen eine wichtige Rolle bei Säure/Basen-Verhalten der Schlacke. Die Basen

werden durch interne Reaktionen und Auswaschungen sowie Eintrag von Säuren mit der Zeit neutralisiert und die Schwermetalle werden erst dann freigesetzt, wenn der pH-Wert genügend tief ist. (Johnson A., in Baccini& Gamper, 1994).

Auswaschberechnungen für Schwermetalle lassen erwarten, dass z.B. für Zn bei sauren Einträgen in einen homogenen Deponiekörper bei einer 1m mächtigen Ablagerung in etwa 4'500 Jahren, und in einer 20m dicken Ablagerung in rund 90'000 Jahren ein markanter Anstieg der Sickerwasserkonzentrationen zu erwarten ist. Bei heterogenem Aufbau des Deponiekörpers kann dies aber viel früher sein!

In Hellweg et al., 2005 sind Grundwasserbelastung durch Sickerwasser aus Schlackendeponie über lange Zeit modelliert worden. Dabei wird ersichtlich, dass für Cd und Cu frühestens nach mehreren 100 Jahren die Emissionsfrachten kritische Frachtwerte überschreiten werden, aber dann um Zehnerpotenzen und lange Zeitperioden! Es gilt wiederum der Vorbehalt, dass Inhomogenitäten des Deponiekörpers und präferentielle Fließwege dazu führen können, dass die Schwermetalle bereits zu einem wesentlich früheren Zeitpunkt mit dem Sickerwasser aus der Deponie „gewaschen“ werden.

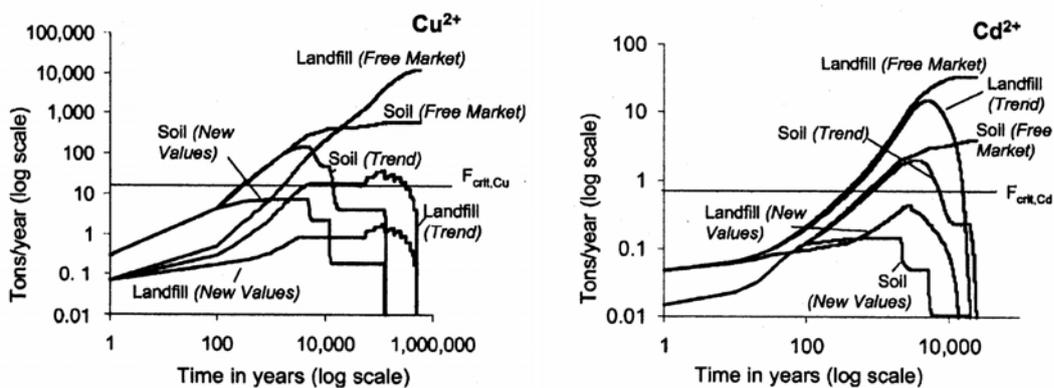


Abbildung 2-1: Grundwasserbelastung durch Sickerwasser aus Schlackendeponie, Quelle: Hellweg et al. (2005).

## 3. Qualität von KVA-Schlacke

In diesem Kapitel werden verschiedene zur Verfügung stehende Messdaten zur Qualität von Schlacke in der Schweiz und im Kanton Zürich ausgewertet und interpretiert.

*Datenquellen:*

Kapitel 3.1: ERZ: Daten zu Gesamtgehalten, Eluaten (insbesondere auch Daten zu Zusammenhängen zwischen einzelnen Parametern) zur Verfügung gestellt von Dr. Huter, 2007.

Verband KVA Thurgau: Daten zu Gesamtgehalten, Eluaten und Wertstoffpotenzialen aus Morf et al., 2008

Kapitel 3.2: ZAV: Chemisch-physikalische Parameter

AWEL: Werte zur Toxizität

### 3.1 Frühere Messungen in Zürcher KHKWs und der KVA Thurgau

In diesem Kapitel werden früher erhobene Messwerte von konventionell (nass) ausgetragener Schlacke der Zürcher KHKW und umfassende Schlacke Messwerte der KVA Thurgau im Jahre 2007 dargestellt. Folgende Daten stehen dazu zur Verfügung:

#### 1. Messungen KHKW (Hagenholz und Josefstrasse), 1992 bis 2006

*Gesamtgehalte:* Auswertung von Jahresmittelwerten 1999-2006 (Mischproben: Ofen 1+3 (Hagenholz)) und Ofen 2 (Josefstrasse) gemäss folgendem Vorgehen: 25-malige Probenahme pro Jahr; Probemenge pro Probenahme ca. 40 kg Schlacke. Chemisch-analytische Bestimmung an der Mischprobe aus den 25 Proben pro Jahr.

*Eluatwerte:* Auswertung von Wochenmittelwerten in den Jahren 1992 - 1997. Eluattests gemäss dem schweizerischen Eluattest nach TVA (Technische Verordnung Abfälle), Ofen 1 und 3: Werk Hagenholz; Ofen 1 (neu) und 2: Werk Josefstrasse.

#### 2. Messungen KVA Thurgau, Jahr 2007

*Gesamtgehalte und Eluate:* Auswertung von 12 Monatsmischproben bestehend aus jeweils mindestens 20 Stichproben à 10-12 kg. Eluattests gemäss TVA.

*Quelle:* Projekt „Schlackemonitoring in der KVA Thurgau 2007“: Morf et al. (2008, in Bearbeitung).

### 3.1.1 Gesamtgehalte

Tabelle 3-1 zeigt die prozentuale Abweichung der mittleren Gesamtgehalte ( $\Delta$ ) in der Roh-Schlacke bezüglich Trockensubstanz und ohne Berücksichtigung aussortierter Metallanteile im Labor, welche in der TVA für Inertstoffdeponien gelten. Die Auswertung der Daten im Detail ist im Anhang 9.4 zu finden.

	KVA 1 Ofen A + C	KVA 2 Ofen B	KVA 3 Ofen E
Glühverlust	-49%	-31%	-32%
Blei	490%	400%	200%
Cadmium	-37%	-37%	-45%
Kupfer	2100%	1700%	1200%
Nickel	-19%	-33%	-35%
Quecksilber	-93%	-93%	-98%
Zink	510%	410%	300%

*Tabelle 3-1: Prozentuale Abweichung der Gesamtgehalte in der metallentfrachteten\* Schlacke bezüglich TS (Mittelwert) zum TVA-Inertstoff-Grenzwert (\* = manuelle Entfrachtung von Fe- und NE-Metallen der Schlackeprobe im Labor, Details siehe z.B. Morf et al., 2008).*

Zum Glühverlust (GV) liegen vom Monitoring auf den Anlagen des Zürcher Abfallverwertungs-Verbands (ZAV) zudem Mittelwerte für das Jahr 2005 im Vergleich vor (ZAV, 2006): Tiefe Werte: 0.8% (Hinwil); mittlere Werte: 1.5% (Winterthur); hohe Werte (aber TVA grundsätzlich eingehalten): 2 bis 2.3% (Dietikon, Horgen, Hagenholz, Josefstrasse).

#### **Fazit – Vergleich mit Inertstoff-Grenzwerten und Variabilität GV**

- Glühverlust- und Hg-Grenzwerte werden von allen Schlacken vom Mittelwert nicht überschritten. Die Hg-Werte liegen deutlich (>90%), die GV-Werte mehr als 30% unter dem Grenzwert.
- Die GV-Messungen innerhalb des ZAV zeigen, dass sich diese zwischen den KVA um mehr als den Faktor 2 unterscheiden.
- Ni- und Cd-Schlackemittelwerte aller KVA liegen für manuell im Labor metallentfrachtete Schlacke nach unterhalb der Grenzwerte.
- Pb-, Zn- und Cu-Werte liegen für manuell im Labor metallentfrachtete Schlacke immer noch mehrfach über dem Grenzwert. Zn (Faktor 3 bis 5), Pb (Faktor 2 bis 5), Kupfer (Faktor 12 bis 21); zwischen den KVA sind Unterschiede bis zum Faktor 2 feststellbar.

### 3.1.2 Eluatwerte

Die folgende Tabelle zeigt die Abweichung der Eluatwerte, welche gemäss TVA für die Inertstoff- und die Reststoffdeponie gelten. Die Abweichung umfasst die Differenz zwischen dem Mittelwert über alle zur Verfügung gestellten Werte einer KVA und den Grenzwerten der TVA. Für Cyanid, Sulfid, Cr-VI, BSB5 und den KW-Index gibt es nur Werte aus der KVA 3 (Thurgau). Die Daten zur Auswertung sind im Anhang 9.4 aufgeführt.

	Inertstoffdeponie					Reststoffdeponie				
	KVA 1		KVA 2		KVA 3	KVA 1		KVA 2		KVA 3
	Ofen A	Ofen C	Ofen B	Ofen D	Ofen E	Ofen A	Ofen C	Ofen B	Ofen D	Ofen E
pH-Wert	0%	1%	0%	0%	0%	0%	1%	0%	0%	0%
Fluorid	-56%	-47%	-48%	-50%	-1%	-96%	-95%	-95%	-95%	-90%
Ammonium	-81%	-60%	-45%	-58%	-14%	-98%	-96%	-94%	-96%	-91%
Nitrit	8%	49%	76%	51%	-22%	-89%	-85%	-82%	-85%	-92%
Phosphat (ortho)	-99%	-99%	-99%	-99%	-99%	-100%	-100%	-100%	-100%	-100%
Cyanid leicht freisetzt.					-50%					-95%
Sulfid					59%					-84%
Sulfit	260%	59%	-10%	110%	480%	-64%	-84%	-91%	-79%	-43%
Aluminium	-86%	-74%	-68%	-82%	-88%	-99%	-97%	-97%	-98%	-99%
Arsen	-58%	-44%	-40%	-64%	-75%	-96%	-94%	-94%	-96%	-98%
Barium	-51%	-41%	-29%	-42%	-47%	-95%	-94%	-93%	-94%	-95%
Blei	-77%	-76%	-79%	-83%	-84%	-98%	-98%	-98%	-98%	-98%
Cadmium	-58%	-34%	-60%	-76%	-46%	-96%	-93%	-96%	-98%	-95%
Chrom	-71%	-48%	-48%	-59%	-92%	-99%	-99%	-99%	-99%	-100%
Chrom-VI					12%					-89%
Kobalt	-60%	-56%	-58%	-61%	-52%	-96%	-96%	-96%	-96%	-95%
Kupfer	110%	110%	130%	200%	120%	-18%	-15%	-10%	21%	-13%
Nickel	-66%	-62%	-65%	-69%	-54%	-97%	-96%	-97%	-97%	-95%
Quecksilber	-62%	-87%	-77%	-65%	-62%	-81%	-93%	-88%	-82%	-81%
Zink	500%	360%	280%	340%	410%	-41%	-54%	-62%	-56%	-49%
Zinn	-99%	-98%	-99%	-98%	-100%	-100%	-100%	-100%	-100%	-100%
DOC	-71%	19%	140%	24%	-72%	-89%	-52%	-5%	-50%	-89%
BSB5										-33%
KW-Index						-89%				-99%

Tabelle 3-2: Prozentuale Abweichung der Eluatwerte (Mittelwerte) zu den TVA-Grenzwerten. Hellrot unterlegt sind Grenzwertüberschreitungen.

	Anz. OL	Mittelwert	Abw. GW	o.G. (80% KI)	Abw.GW	o.G. (90% KI)	Abw.GW	Max.	Abw.GW
pH	5	2		5		5		5	pH12.5
Cu	5	1	+21%	3	+20%	5	+22%	5	+200%
DOC	5	0		2 <sup>1)</sup>	+10%	2 <sup>1)</sup>	+60%	1	+104%
Sulfid	1	0		0		0		1	+25%
Sulfit	5	0		0		0		2	+31%
BSB5	1	0		0		0		0	
Ammonium	5	0		0		0		0	
Nitrit	5	0		0		0		0	

1) Eine Anlage mit 2 Ofenlinien

Tabelle 3-3: Anzahl Ofenlinien, die betreffend ihres Mittelwerts, ihrer oberen Grenze des 80% Konfidenzintervalls (o.G. 80% KI) bzw. 90% Konfidenzintervalls (o.G. 90% KI) und ihrem Maximalwert den Reststoff-Eluatgrenzwert überschreiten. Angabe der mittleren prozentualen Abweichung gegenüber dem Eluatgrenzwert betreffend denjenigen Werten, die den Mittelwert bzw. die obere Grenze des Konfidenzintervalls überschreiten. Die letzte Kolonne führt die prozentuale Grenzwert-Überschreitung des Maximalwerts auf. Hellrot unterlegt sind die Grenzwertüberschreitungen. OL = Ofenlinie; GW = Reststoff-Eluatgrenzwert; Abw. = Abweichung.

**Fazit:**

**Reststoffdeponiegrenzwerte:**

Nicht oder nur knapp eingehalten werden Grenzwerte:

- für pH-Wert: der Mittelwert mehrerer Messungen liegt bei allen KVA ganz nahe am Grenzwert.
- für Cu: m Mittel bei einer KVA knapp überschritten

Die restlichen Parameter werden von allen KVA eingehalten. Eine differenziertere Beurteilung ist der Tabelle 3-3 zu entnehmen.

**Inertstoffdeponiegrenzwerte:**

Nicht eingehalten werden Grenzwerte:

- Cu und Zn (sehr deutlich) in allen KVA
- für Sulfit und Nitrit in vier von fünf Öfen deutlich (grosse Unterschiede zwischen KVA)
- für DOC in drei von fünf Öfen deutlich (grosse Unterschiede zwischen KVA)
- für pH-Wert (knapp) in 2 KVAs (ganz knapp)
- für Cr-VI (knapp) und Sulfid (deutlich) in jeweils 1 KVA (beide Parameter nur in 1 KVA gemessen)

Die Resultate der Auswertung für die gesamte Parameterliste sind im Anhang 9.4 zusammengestellt.

### 3.1.3 Messung der Ausbrandqualität - Zusammenhänge zwischen GV, TOV und DOC

Für die Öfen der KVA 1 und 2 konnten anhand der zur Verfügung gestellten Daten für die Kohlenstoffsummenparameter und den Glühverlust Zusammenhänge in der Form von Korrelationen untersucht werden. Für die gleichen Öfen wurden zusätzlich die zeitlichen Verläufe dargestellt und die Beobachtungen interpretiert.

Die Resultate sind in Tabelle 3-4 als Korrelationsmatrizen zusammengefasst.

Die Resultate in Tabelle 3-4 zeigen, dass:

- Für GV und  $C_{\text{tot}}$  (0.8 bis 0.9) der Korrelationskoeffizient in allen drei Ofenlinien gross (>0.8) ist (dies bedeutet ein grosser Anteil der Gesamt-Streuung ist nicht zufällig sondern infolge des untersuchten Zusammenhangs)
- $C_{\text{tot}}$  und DOC (0.2 bis 0.9) der Korrelationskoeffizient in 2 von 3 Ofenlinien gross ist
- GV und DOC (-0.3 bis 0.9) der Korrelationskoeffizient in 2 von 3 Ofenlinien gross.

deutlich ersichtlich.

KVA 1, Ofen A	GV	TOC	DOC
C tot	<b>0.80</b>	0.67	0.22
GV	–	0.69	-0.30
TOC	–	–	-0.07

KVA 2, Ofen B	GV	TOC	DOC
C tot	<b>0.84</b>	0.57	<b>0.91</b>
GV	–	0.48	<b>0.91</b>
TOC	–	–	0.45

KVA 1, Ofen C	GV	TOC	DOC
C tot	<b>0.87</b>	0.70	<b>0.89</b>
GV	–	0.68	<b>0.89</b>
TOC	–	–	<b>0.79</b>

*Tabelle 3-4 Korrelationsmatrix für Kohlenstoffsummenparameter und Glühverlust in drei Öfen.*

Der Zusammenhang TOC zu  $C_{\text{tot}}$  (0.6 – 0.7) bzw. zum GV (0.5 – 0.7) ist zwar auch gegeben, aber nicht so stark.

Ob ein Zusammenhang auch signifikant ist, muss mittels statistischen Tests geprüft werden. Die folgende Tabelle 3-5 zeigt die Gleichungen der linearen Korrelationen inklusive Angabe der Signifikanz der Korrelation bezüglich eines 95%-Konfidenzintervalls (J= Ja, N=Nein) und einer Angabe der Stärke des linearen Zusammenhangs (=Steigung der Gerade). In Abbildung 3-1 sind exemplarisch für den Ofen 3 die Korrelationen grafisch dargestellt.

	KVA 1, Ofen A			KVA 2, Ofen B			KVA 1, Ofen C		
	Korr.-Gleichung	Sig.	Beziehung	Korr.-Gleichung	Sig.	Beziehung	Korr.-Gleichung	Sig.	Beziehung
GV - C_tot	$GV = -4651 + 1.4 \cdot C_{tot}$	J	Moderat	$GV = -1316 + 1.3 \cdot C_{tot}$	J	Moderat	$GV = -11492 + 1.81 \cdot C_{tot}$	J	Moderat
TOC - C_tot	$TOC = -4158 + 0.67 \cdot C_{tot}$	N	Moderat	$TOC = -759 + 0.43 \cdot C_{tot}$	N	Moderat	$C.TOC = -5192 + 0.68 \cdot C_{tot}$	J	Moderat
DOC - C_tot	$DOC = 0.24 + 0.0005 \cdot C_{tot}$	J	Relativ schwach	$DOC = -20 + 0.0032 \cdot C_{tot}$	J	Moderat	$DOC = -11.5 + 0.0022 \cdot C_{tot}$	J	Moderat
TOC - GV	$TOC = -917 + 0.37 \cdot GV$	N	Moderat	$TOC = 2316 + 0.22 \cdot GV$	N	Relativ stark	$TOC = 132 + 0.32 \cdot GV$	N	Moderat
DOC - GV	$DOC = 9.8 - 0.00035 \cdot GV$	J	Moderat	$DOC = -6.2 + 0.0021 \cdot GV$	J	Relativ schwach	$DOC = 5.8 + 0.001 \cdot GV$	J	Moderat
DOC - TOC	$DOC = 6.3 - 0.0002 \cdot TOC$	N	Relativ schwach	$DOC = 31 + 0.0022 \cdot TOC$	N	Relativ stark	$DOC = 12 + 0.0024 \cdot TOC$	N	Moderat

Tabelle 3-5: Korrelationszusammenhänge (Korrelations-Gleichungen, Signifikanz der Beziehung, Stärke der Beziehung) der untersuchten Parameter für die drei Öfen in KVA 1 und 2.

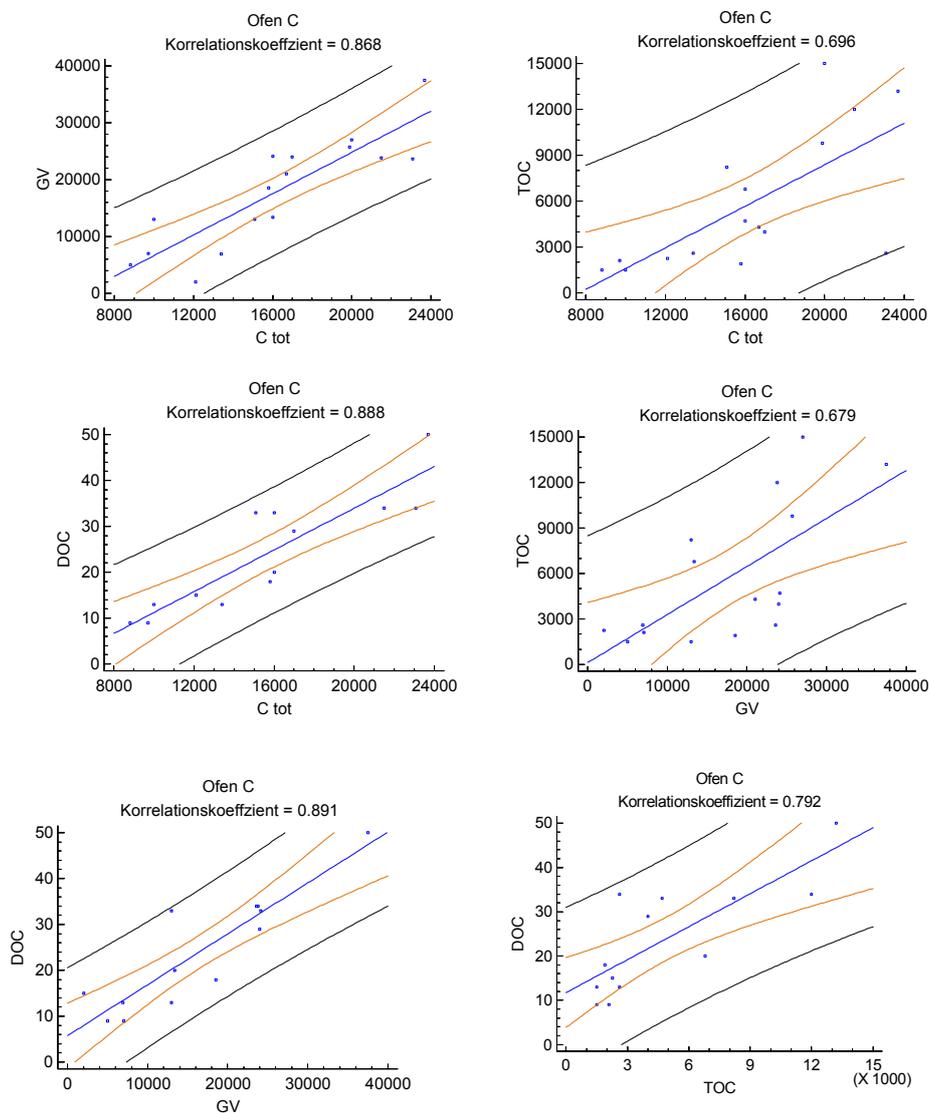


Abbildung 3-1: Grafische Darstellung der Korrelationen von Kohlenstoffparameter und dem Glühverlust in der Schlacke der KVA 1 im Ofen C; Rote Kurve = 95% Konfidenzintervall.

Wenn wir die Korrelationen von TOC mit GV und TOC mit DOC über die Datensätze aller drei Öfen berechnen, dann zeigt sich dass im Unterschied zur Untersuchung der kleinen Datensätze pro Ofen, über die Daten aller drei Öfen signifikant korrelieren (Tabelle 3-6).

	Korr.-Gleichung	Sig.	Beziehung
TOC und GV	$TOC = 226 + 0.3 \cdot GV$	J	Moderat
TOC und DOC	$DOC = 6.6 + 0.0038 \cdot TOC$	J	Moderat

Tabelle 3-6: Korrelationszusammenhänge (Korrelations-Gleichungen, Signifikanz der Beziehung, Stärke der Beziehung) der untersuchten Parameter für die Daten aller drei Öfen in KVA 1 und 2.

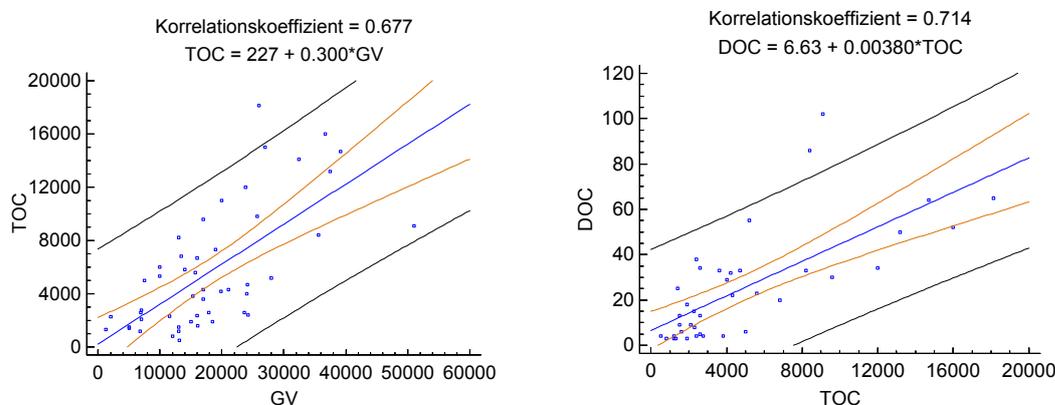


Abbildung 3-2: Grafische Darstellung der Korrelationen von Kohlenstoffparameter und dem Glühverlust in der Schlacke in allen drei Öfen in KVA 1 und 2.

Die folgenden Abbildungen zeigen für die ausgewählten Öfen zeitliche Verläufe der Jahresmittelwerte von GV, TOC und  $C_{tot}$  in den Jahren 1999 bis 2006 sowie der Verläufe der Wochenmittelwerte von GV und  $C_{tot}$  in den Jahren 1993 bis 1998. Dabei wird ersichtlich, dass die Parameter über längere Phasen positiv korrelieren, aber dass es auch Zeitpunkte bzw. Phasen gibt, wo sich die gleichen Parameterwerte sogar gegenläufig zueinander bewegen. Das Studium der Verläufe sowie Erfahrungen in anderen ZAV-KHKW (Böni, pers. Mitteilung) zeigt eine Tendenz, dass generell bei höheren Glühverlusten ein guter Zusammenhang zwischen GV und TOC besteht, bei tieferen GV dieser Zusammenhang aber eher schlecht ist.

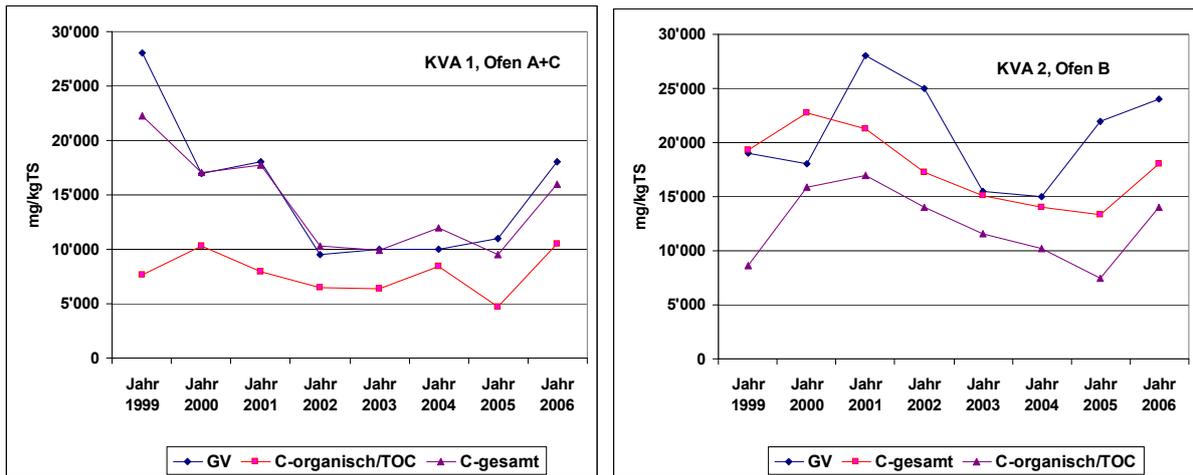


Abbildung 3-3: Zeitlicher Verlauf von GV- und TOC-Jahresmittelwerten von KVA1, Ofen A+C (links) sowie KVA2, Ofen B (rechts).

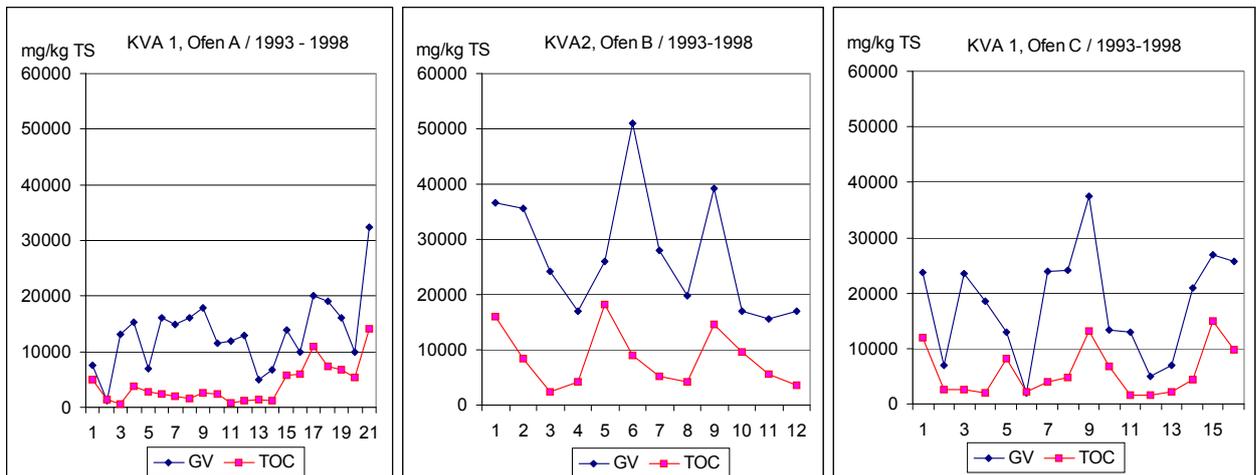


Abbildung 3-4: Zeitlicher Verlauf von GV- und TOC-Wochenmischproben während der Jahre 1993 und 1998 in Ofen A (KVA 1), B (KVA 2) und C (KVA 1).

Eine plausible Erklärung für die zeitweise sich „gegenläufig“ verhaltenen Parameter GV und TOC wird für die Messungen in den Öfen A, B und C der KVA 1 und 2 in den Schwankungen des  $\text{CaCO}_3$ -Anteils in den Bauabfällen gesehen (Ch. Huter, pers. Mitteilung). Dies führt zu einer Werterhöhung des Glühverlusts (z.B. durch Kalk).

Der TOC (Angabe in C) besteht aus (i) Russ (Gewicht ausschliesslich durch Kohlenstoff bedingt), (ii) Kunststoffresten (Gewicht liegt geringfügig über demjenigen des diesbezüglichen Kohlenstoffs; z.B. PE, PP, Styrol), (iii) biologischen Materialien wie Papier (Gewicht rund zweifaches des diesbezüglichen Kohlenstoffs;  $\text{CH}_2\text{O}$ ) und trockenem Holz (Gewicht liegt etwas über demjenigen des diesbezüglichen Kohlenstoffs) und (iv) gelöste organische Ver-

bindungen (Gewicht maximal zweifaches des Kohlenstoffs; Anteil sehr gering). Das Gewicht des organischen Materials dürfte somit wesentlich näher beim TOC als beim GV liegen.

Weil des Weiteren auch eine gute Korrelation TOC-DOC nachgewiesen wurde, liegt der TOC dem DOC, dem späteren Emittent der Schlackendeponie, somit „näher“ als der GV und sollte demnach aus dieser Sicht als Qualitätsziel festgelegt und prioritär betrachtet werden.

Stellt man die Schlackewerte GV, C<sub>tot.</sub>, TOC und DOC gegeneinander ins Verhältnis, zeigen sich ungefähr die folgenden Verhältnisse (Abbildung 3-5). In Relation zum Kohlenstoff wird das Gewicht des DOC auf das 2.5fache, der TOC (OC+EC) auf das 1.5 fache geschätzt. Der mittels der Glühverlustbestimmung bei 550°C gemessene Glühverlustwert kann je nach Metalloxidbildung oder Zersetzung von Carbonaten deutlich vom „wahren“ Glühverlustwert der Schlackeprobe abweichen (abnehmen bzw. zunehmen). Welche der beiden Ursachen beim gemessenen Wert eine Abweichung in die eine oder andere Richtung vom „wahren“ nicht bekannten GV-Wert bewirkten, ist jeweils nicht bekannt.

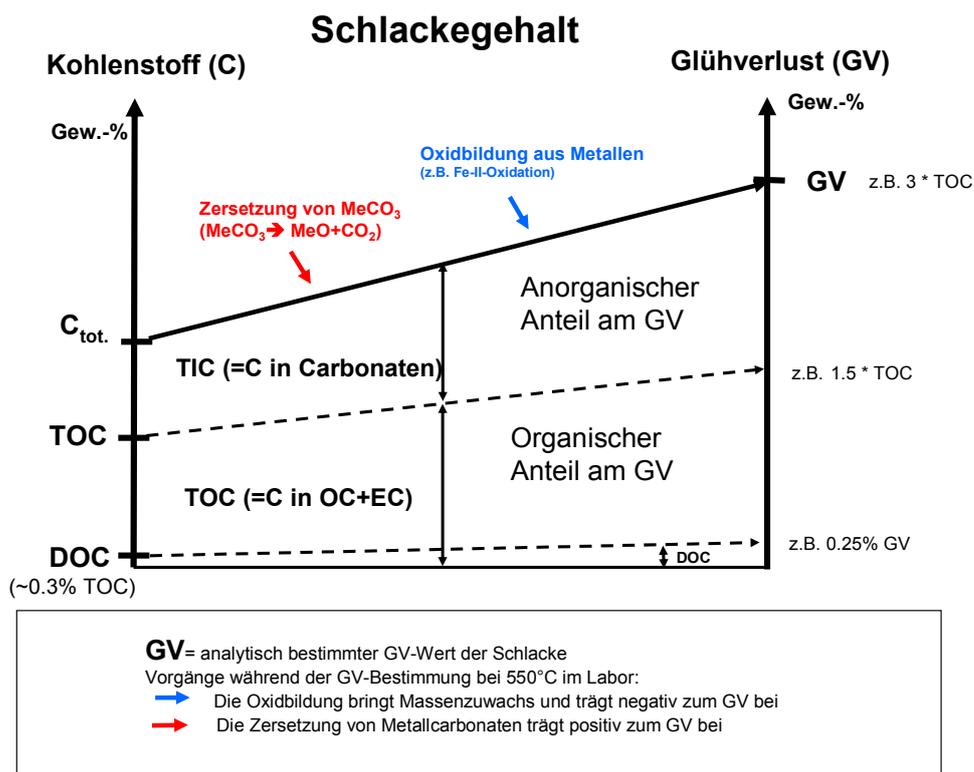


Abbildung 3-5: Vergleich der Schlacke-Werte GV, C<sub>tot.</sub>, TOC und DOC

**Fazit:**

***Glühverlust und Kohlenstoffgehalt:***

Untersuchungen in drei KVAs zeigen, dass durch Messungen des GV anhand von teilweise signifikanten Korrelationen Aussagen zum  $C_{\text{tot}}$  und auch zum TOC gemacht werden können. Es kann aber auch beobachtet werden, dass phasenweise (tendenziell bei tieferen GV) ein schlechter Zusammenhang zwischen GV und TOC besteht. Eine mögliche Erklärung für die Beeinflussung des Zusammenhangs ist der Kalk aus Bauabfällen oder auch die Oxidation von Metallen in der Schlacke.

***Gesamtgehalte und DOC-Werte im Eluat***

Die separate Auswertung der Daten in den einzelnen KVAs zeigte schon für die kleineren Datensets, dass die Zusammenhänge zwischen dem DOC im Eluat und GV bzw.  $C_{\text{tot}}$  signifikant sind. Bei Betrachtung einer grösseren Datenmenge (über alle drei KVAs) zeigen die Auswertungen in den drei KVA, dass der Zusammenhang zwischen dem DOC im Eluat und dem TOC in der Schlacke auch signifikant ist. Nicht stark sind die Korrelationen zwischen  $C_{\text{tot}}$  und dem TOC, was auf ein schwankendes Verhältnis TOC/TIC hindeutet. Auch zeigen die Auswertungen, dass einzelne Ausreisser eine Beurteilung leicht verfälschen können (Ofen A).

***Messgrösse zur Überwachung der Ausbrandqualität***

Generell ist eine relativ starke Abhängigkeit (positive Korrelation) zwischen dem GV und TOC festzustellen und es bietet sich deshalb der analytisch einfacher und in der Regel vor Ort bestimmbare GV zur Überwachung der Ausbrandqualität an. Weil aber (i) vor allem bei tieferen GV die Korrelation nicht mehr immer stabil ist, (ii) das Gewicht des organischen Materials in der Regel wesentlich näher beim TOC als beim GV liegen dürfte und (iii) weiters eine gute Korrelation TOC-DOC nachgewiesen werden konnte, steht der TOC-Wert dem DOC-Wert im Eluat, dem späteren „Emittent“ der Schlackendeponie, somit „näher“ als der GV. Aus dieser Sicht eignet sich der TOC besser als Qualitätszielparameter in Bezug auf die Evaluation der Endlagerqualität der abgelagerten Schlacke und soll hierzu prioritär betrachtet werden. Die Überwachung des GV wie auch die optische Beobachtung der Schlacke eignet sich gut für die Einschätzung der Ausbrandqualität der Schlacke im Betrieb vor Ort.

## 3.2 Messungen in allen ZAV-Anlagen im Jahr 2008

Im Januar/ Februar wurde in den für KHKWs KHKW Horgen (=KHKW 1), KHKW Limmattal (=KHKW 2), KHKW Hinwil (=KHKW 3), KHKW Hagenholz (=KHKW 4) und KHKW Winterthur (=KHKW 5) während 14 Tagen nach einem identischen definierten Probenahme- und Probeaufbereitungskonzept Schlackeproben jeweils einer Ofenlinie gezogen und zu einer Mischprobe aufbereitet. Die Mischproben wurden auf ausgewählte Parameter analysiert. Das Probenahme- und Aufbereitungskonzept ist im Detail in Anhang 9.8.1 beschrieben.

Die folgenden Tabellen und Abbildungen zeigen die wichtigsten Resultate zusammenfassend im Vergleich. Alle Analysenresultate sind in Anhang 9.8.2.

### 3.2.1 Gesamtgehalte im Vergleich

#### Metalle

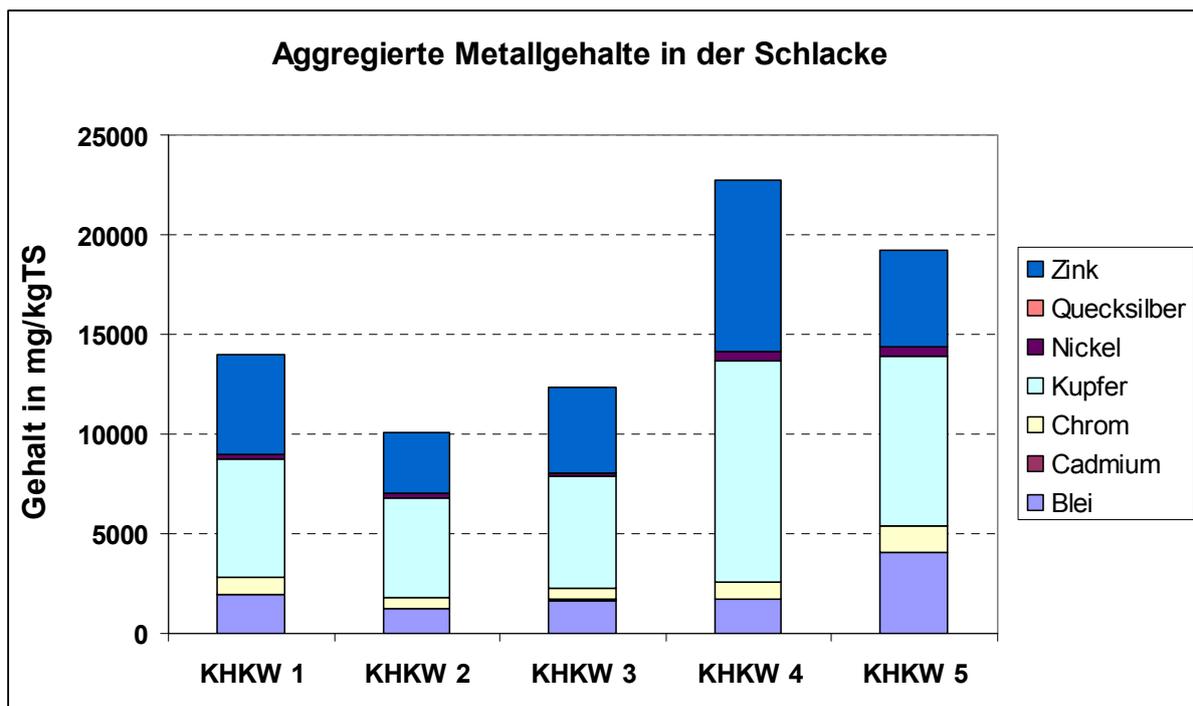


Abbildung 3-6: Vergleich der aggregierten Metallgehalte (Zn, Hg, Ni, Cu, Cr, Cd, Pb) in mg/kgTS in den metallentfrachteten\* Schlackeproben der einzelnen KHKWs (\* = manuelle Entfrachtung von Fe- und NE-Metallen der Schlackeprobe im Labor, analog zum Vorgehen in Morf et al., 2008)

Abbildung 3-6 zeigt die analysierten Metallgehalte in den Schlackeproben der einzelnen KHKWs aufsummiert im Vergleich. Dabei sind die Anteile, welche bei der Handsortierung in

der Probeaufbereitung im Labor separiert worden sind, nicht berücksichtigt. Auch nicht enthalten sind weitere mengenmässig wichtige aber nicht analysierte Metalle, wie Fe und Al.

**Fazit:** Der Vergleich zeigt schön die grossen Unterschiede der Metallgehalte in den fünf KHKWs. Die Summe der Metallgehalte in KHKW 2 ist immerhin Faktor 2.3 kleiner als diejenige in KHKW 4. Auch wenn es sich hier um statistisch nicht abgesicherte Daten handelt (1 Mischprobe über 14 Tage), und auch wenn die Stoffverteilung infolge unterschiedlicher Prozessführung für einzelne Elemente (wie Pb und Zn) eine Rolle spielen kann, sind die Resultate ein Hinweis zu deutlich unterschiedlichen Metall-Abfallinputfrachten in den einzelnen KHKWs. Umfassende langjährige Stoffbuchhaltungen in verschiedenen KVA unterstützen diese Feststellung.

## Kohlenstoff

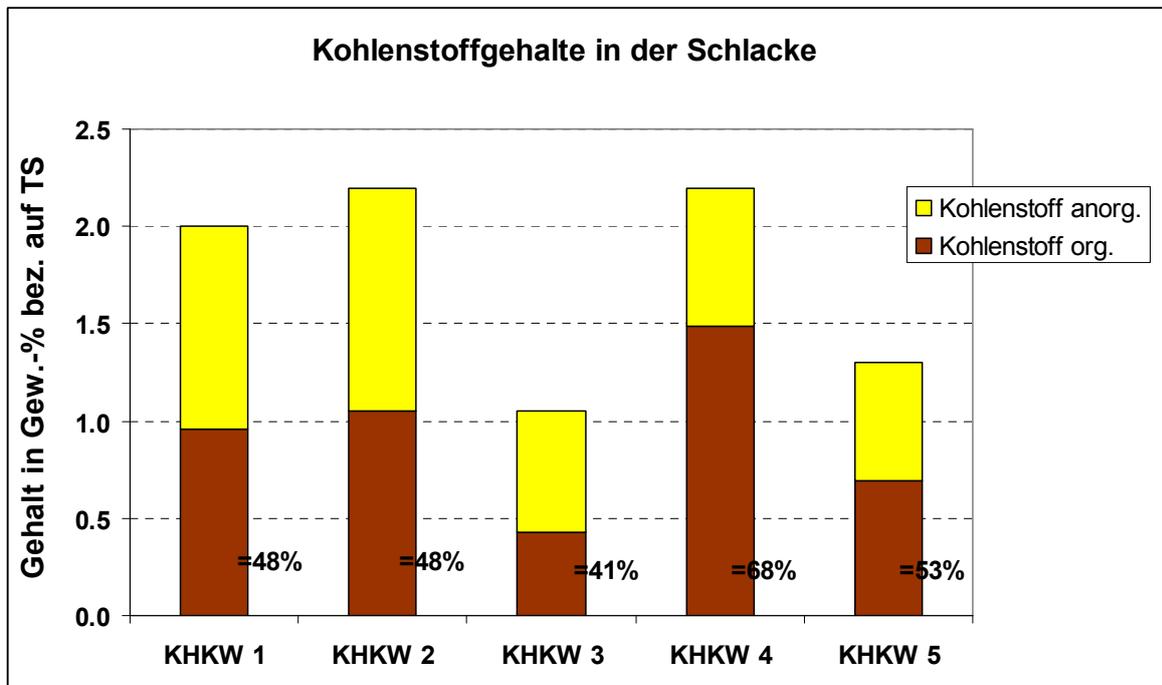


Abbildung 3-7: Vergleich der Kohlenstoffgehalte (anorganisch und organisch) in Gew.-% bezogen auf Trockensubstanz in den Schlackeproben der einzelnen KHKWs

**Fazit:** Der Vergleich des Kohlenstoffgehalts der Mischproben (über 14 Tage) zeigt grosse Unterschiede zwischen den fünf KHKWs (Abbildung 3-7). KHKW 3 hat den tiefsten organischen, wie auch totalen Kohlenstoffgehalt. Der organische C-Gehalt liegt mehr als Faktor 3 tiefer als der grösste gemessene in KHKW 4. Auch ist der Anteil des organischen Kohlenstoffs am Gesamtkohlenstoff in KHKW 3 mit 41% am kleinsten.

## Weitere Parameter

Tabelle 3-7 zeigt weitere untersuchte Parameter in den Schlackemischproben der fünf KHKW im Vergleich.

	Einheiten	KHKW 1	KHKW 2	KHKW 3	KHKW 4	KHKW 5
Stickstoff	Gew.-% bez. auf TS	0.085	0.1	0.075	0.125	0.095
Schwefel	Gew.-% bez. auf TS	1.1	2.0	1.3	1.1	1.5
Wasserstoff	Gew.-% bez. auf TS	0.5	0.7	0.35	0.4	0.4
Glührückstand	Gew.-% bez. auf TS	97.2	96.4	98.3	97.0	97.6
Säurebindungsverm.	mol/kg TS	3.0	4.3	2.0	1.8	3.3
EOX	mg/kg TS	0.26	0.26	0.45	0.38	0.08

Tabelle 3-7: Vergleich weiterer Parameter in den Schlackeproben der einzelnen KHKWs

### 3.2.2 Bezug von Gesamtgehalten zu aktuellen Grenzwerten (TVA)

Tabelle 3-8 zeigt die prozentualen Abweichungen der Metall-Gesamtgehalte bezogen auf Trockensubstanz zu den Grenzwerten für Inertstoffe der TVA (Anhang 1).

Element	Inertstoffdeponie-Grenzwerte [mg/kgTS]	KHKW 1	KHKW 2	KHKW 3	KHKW 4	KHKW 5
Blei	500	286%	145%	233%	247%	710%
Cadmium	10	44%	-30%	63%	-40%	-12%
Kupfer	500	1097%	902%	1017%	2110%	1594%
Nickel	500	-59%	-61%	-56%	-12%	-4%
Quecksilber	2	-99%	-99%	-100%	-98%	-96%
Zink	1000	404%	205%	329%	766%	383%

Tabelle 3-8: Prozentuale Abweichung der Metall-Gesamtgehalte der metallentfrachteten\* Schlackeproben bezogen auf Trockensubstanz zu den Grenzwerten für Inertstoffe (TVA, Anhang 1), (\* = manuelle Entfrachtung von Fe- und NE-Metallen der Schlackeprobe im Labor, analog zum Vorgehen in Morf et al., 2008.)

#### Fazit:

Es zeigt sich, dass für Ni und Hg in allen KHKWs und für Cd in zwei KHKW die Grenzwerte unterschritten werden. Für die Metalle Pb, Cu und Zn liegen aber die Mischprobenwerte der im Labor metallentfrachteten Schlacke – wie zu erwarten war – trotz den z.T. grossen Unterschieden (siehe Abbildung 3-6) in allen fünf KHKW sehr deutlich über den Grenzwerten.

### 3.2.3 Bezug von Eluat- und anderen Parametern zu aktuellen Grenzwerten (TVA)

Die folgenden Tabellen zeigen jeweils die prozentuale Abweichung der Eluatwerte und dem pH-Wert zu den Inertstoff- bzw. Reststoffdeponie-Grenzwerten der TVA (Anhang 1). Hellrot unterlegt sind Grenzwertüberschreitungen.

Parameter	Inertstoffdeponie-Grenzwerte	Einheiten	KHKW 1	KHKW 2	KHKW 3	KHKW 4	KHKW 5
pH-Wert	6-12	pH	nicht ok.				
Fluorid	1	mg/l	-5%	305%	2%	343%	-30%
<b>Ammonium</b>	0.5	<b>mg/l</b>	12%	202%	91%	573%	123%
<b>Nitrit</b>	0.1	<b>mg/l</b>	-55%	-22%	-41%	-56%	-24%
Phosphat (ortho)	1	mg/l	-100%	-99%	-100%	-100%	-99%
Cyanid leicht freisetzbar	0.01	mg/l	-50%	-50%	-50%	-50%	-50%
Sulfid	0.01	mg/l	0%	-25%	-50%	-50%	-50%
Sulfit	0.1	mg/l	375%	450%	325%	1200%	1400%
Aluminium	1	mg/l	-95%	-72%	-90%	-85%	-87%
Arsen	0.01	mg/l	150%	-75%	-75%	-75%	-75%
Barium	0.5	mg/l	-63%	-49%	-59%	-33%	-47%
Blei	0.1	mg/l	-88%	-87%	-82%	-94%	-60%
Cadmium	0.01	mg/l	-23%	-66%	-52%	-67%	166%
Chrom	0.05	mg/l	-87%	-86%	-79%	-66%	-61%
Chrom-VI	0.01	mg/l	63%	20%	140%	-33%	293%
Kobalt	0.05	mg/l	-41%	-43%	93%	-5%	34%
<b>Kupfer</b>	0.2	<b>mg/l</b>	-73%	81%	130%	508%	37%
Nickel	0.2	mg/l	-60%	-73%	-80%	-52%	-76%
Quecksilber	0.005	mg/l	-98%	-98%	-98%	-97%	-93%
Zink	1	mg/l	116%	827%	157%	577%	794%
Zinn	0.2	mg/l	-100%	-100%	-100%	-100%	-100%
<b>DOC</b>	20	<b>mg/l</b>	-74%	15%	-43%	124%	-48%
Kohlenwasserstoff Index	0.5	mg/l	-83%	-90%	-90%	-90%	-90%
EOX	10	µg/l	-95%	-95%	-95%	-95%	-95%
FOCI (berechnet)	0.01	mg/l	-95%	-95%	-95%	-95%	-95%

Tabelle 3-9: Prozentuale Abweichung der Eluatwerte zu den Inertstoffdeponie-Grenzwerten der TVA (Anhang 1). Hellrot unterlegt sind Grenzwertüberschreitungen.

Parameter	Reststoffdeponie-Grenzwerte	Einheit	KHKW 1	KHKW 2	KHKW 3	KHKW 4	KHKW 5
pH-Wert	6-12	pH	nicht ok.				
Säurebindungsverm.	1	mol/kgTS	3.0	4.3	2.0	1.8	3.3
lösliche Anteile	5	Gew.-%	1.5	2.0	2.4	1.1	2.2
Fluorid	10	mg/l	-91%	-60%	-90%	-56%	-93%
<b>Ammonium</b>	5	<b>mg/l</b>	-89%	-70%	-81%	-33%	-78%
<b>Nitrit</b>	1	<b>mg/l</b>	-95%	-92%	-94%	-96%	-92%
Phosphat (ortho)	10	mg/l	-100%	-100%	-100%	-100%	-100%
Cyanid leicht freisetzbar	0.1	mg/l	-95%	-95%	-95%	-95%	-95%
Sulfid	0.1	mg/l	-90%	-93%	-95%	-95%	-95%
Sulfit	1	mg/l	-53%	-45%	-58%	30%	50%
Aluminium	10	mg/l	-100%	-97%	-99%	-99%	-99%
Arsen	0.1	mg/l	-75%	-98%	-98%	-98%	-98%
Barium	5	mg/l	-96%	-95%	-96%	-93%	-95%
Blei	1	mg/l	-99%	-99%	-98%	-99%	-96%
Cadmium	0.1	mg/l	-92%	-97%	-95%	-97%	-73%
Chrom	2	mg/l	-100%	-100%	-99%	-99%	-99%
Chrom-VI	0.1	mg/l	-84%	-88%	-76%	-93%	-61%
Kobalt	0.5	mg/l	-94%	-94%	-81%	-90%	-87%
<b>Kupfer</b>	0.5	<b>mg/l</b>	-89%	-27%	-8%	143%	-45%
Nickel	2	mg/l	-96%	-97%	-98%	-95%	-98%
Quecksilber	0.001	mg/l	-90%	-90%	-90%	-85%	-65%
Zink	10	mg/l	-78%	-7%	-74%	-32%	-11%
Zinn	2	mg/l	-100%	-100%	-100%	-100%	-100%
<b>DOC</b>	50	<b>mg/l</b>	-89%	-54%	-77%	-11%	-79%
Kohlenwasserstoff Index	5	mg/l	-98%	-99%	-99%	-99%	-99%
BSB5	10	mgO2/l	-34%	170%	50%	440%	30%
EOX	50	µg/l	-99%	-99%	-99%	-99%	-99%
FOCI (berechnet)	0.1	mg/l	-100%	-100%	-100%	-100%	-100%

Tabelle 3-10: Prozentuale Abweichung der Eluatwerte zu den Reststoffdeponie-Grenzwerten der TVA (Anhang 1). Hellrot unterlegt sind Grenzwertüberschreitungen.

Die in der Schlacke der 5 KHKW gemessenen pH-Werte liegen zwischen 12.2 und 12.7 und damit alle über dem TVA-Grenzwertbereich von 6-12.

Parameter	Deponie-Grenzwert	Einheit	KHKW 1	KHKW 2	KHKW 3	KHKW 4	KHKW 5
pH-Wert	6-12	pH	12.4	12.625	12.475	12.15	12.7

*Tabelle 3-11: pH-Werte im Schlacke Eluat der 5 ZAV KHKW (ungerundet)*

Die pH-Überschreitungen betreffend Reststoffqualität sind im frischen Schlackeeluat relativ knapp. Da es sich immer um denselben Abfall handelt und ein hoher pH in positiver Weise zu einem hohen Säurebindungsvermögen beiträgt, können pH-Werte knapp über pH 12 toleriert werden. Sollten technische oder andere Gründe dagegensprechen, ist dies detaillierter abzuklären und zu regeln.

Zusätzlich kann folgendes festgestellt werden: Gemäss z.B. Huber et al. (1996), enthält Schlacke nach dem Schlackebad rund 4,5 % Kalziumhydroxid, welches an der Luft grösstenteils sehr rasch zu Calciumkarbonat (Kalk) umgefällt wird. Nach rund zwei Wochen Lagerung unter Luftkontakt ist der leicht verfügbare Anteil des Kalziumhydroxids bereits karbonatisiert. Die Folge davon ist eine Absenkung des pH-Wertes von 12.5 auf 11.5. Huber erwähnt folgende potenzielle Alterungsprozesse, die einen Einfluss auf den pH im Schlackeeluat haben:

Einfluss	Annahmen	Prognostizierte Senkung des pH-Wertes ausgehend von 12.5
Biologischer Abbau des organischen Kohlenstoffs:	realistisch=DOC	pH von 12.5 auf >11
	theoretisch/max.=TOC	ph von 12.5 auf 6.5 – 8.3
Sulfidoxidation:	Max. Sufidgehalt	pH von 12.5 auf >11
	Gemessene Sulfidoxidation	pH von 12.5 auf >11

*Tabelle 3-12: Potenzielle biologische du chemische Alterungsprozesse mit möglichem Einfluss auf den pH-Wert (Huber et al, 1996)*

Der Austrag von Pufferkapazität (vor allem Hydroxide und Carbonate) durch Niederschlagswasser und des CO<sub>2</sub>-Gleichgewicht mit der Atmosphäre tragen langfristig zur weiteren Reduktion des pH bei.

Hunsinger et al. (1994) haben sich der Frage gestellt, welche Brennstoff- und Prozessparameter einen Einfluss auf den pH-Wert des Schlackeeluats haben (siehe Kapitel 6.2). Sie fanden, dass die Verhältnisse Ca/S und K/S, bedingt vor allem durch den absoluten Schwefelgehalt, und die Feuerraumtemperatur einen deutlichen Einfluss auf den pH-Wert der Schlacke hatten. Tiefe Schwefelwerte im Input bei konstantem Ca haben tiefere pH-Werte zur Folge und bei niedrigem S-Inventar steigt der pH-Wert mit höherer Feuerraumtemperatur.

Eigene Auswertungen der ZAV-Analysenwerte im Februar 2008 und Messungen in der KVA Thurgau im Jahre 2007 ergaben folgenden Zusammenhang zwischen Ca/S und den pH-Werten (Abbildung 3-8). Auch diese Untersuchungen (unter Annahme eines mittleren Ca-Wertes der Schlacken von rund 140 g/kg für die ZAV KHKW Schlacke) zeigen eine recht deutliche Korrelation des pH-Wertes mit dem Ca/S-Verhältnis (tiefere S-Werte bedeuten tiefere pH-Werte). Die Messungen in der KVA Thurgau (Morf, 2007) zeigen für vier Jahresquartalmittelwerte bei deutlich höheren Ca/S-Verhältnissen (Ca-Werte zwischen 90 und 100 g/kg) erwartungsgemäss tiefere pH-Werte.

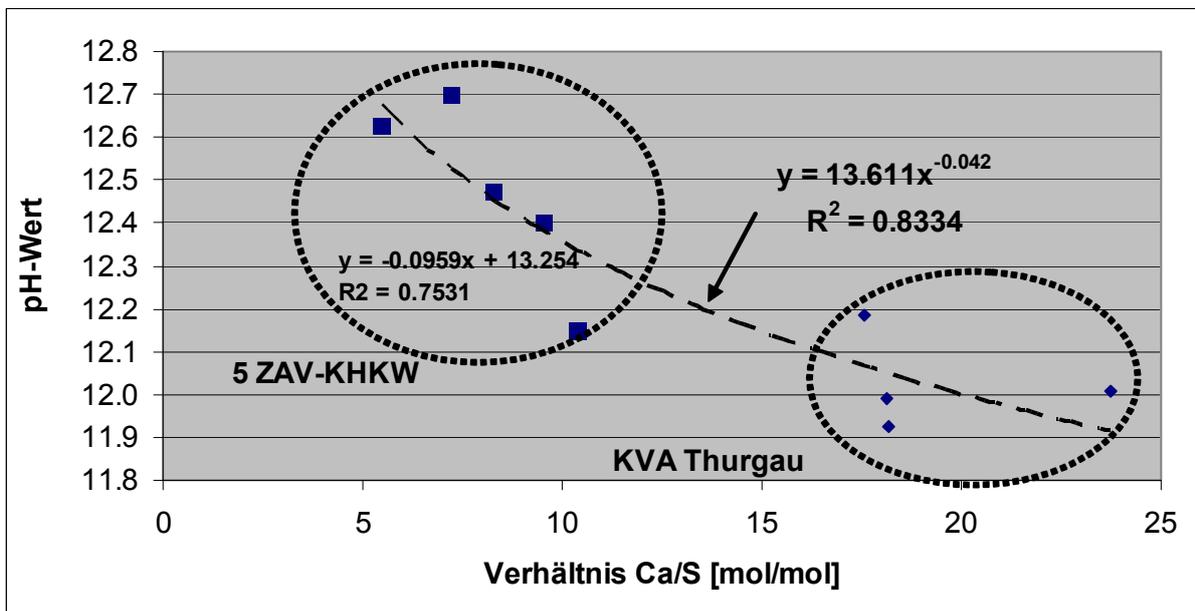


Abbildung 3-8: Korrelation zwischen Ca/S und pH-Wert in der Schlacke von 5 ZAV Anlagen und von der KVA Thurgau.

In Tabelle 3-13 sind die Resultate der angewendeten **Toxizitätstests** auf das Schlackeeluat zusammengefasst. Dabei wird ersichtlich, dass der Bakterien- und der Nitrifikantentoxizitätstest für die Schlackeeluate aller KHKW erfolgreich bestanden wird. Hingegen wird im Daphnien- und Algentoxizitätstest das Schlackeeluat von jeweils einem KHKW als sehr toxisch befunden. In einem weiteren KHKW zeigt der Algentoxizitätstest auch toxisches Verhalten des Eluats an. Nur in jeweils einer KVA ist der Befund dieser beiden Tests „nicht toxisch“. Der Leuchtbakterientest zeigt in allen KHKW den Befund „leicht toxisch“.

Toxizität (1)	KHKW 1	KHKW 2	KHKW 3	KHKW 4	KHKW 5
Leuchtbakterientoxizität	leicht toxisch	leicht toxisch	leicht toxisch	leicht toxisch	leicht toxisch
Algentoxizität	sehr toxisch (2)	leicht toxisch	leicht toxisch (2)	toxisch	nicht toxisch
Daphnientoxizität	nicht toxisch	toxisch	toxisch	sehr toxisch	toxisch
Bakterientoxizität	nicht toxisch	nicht toxisch	nicht toxisch	nicht toxisch	nicht toxisch
Nitrifikantentoxizität	nicht toxisch	nicht toxisch	nicht toxisch	nicht toxisch	nicht toxisch

*Tabelle 3-13: Zusammenfassung der Resultate der auf die Schlackeeluat angewandten standardisierten Toxizitätstests.*

(1) BUWAL, 1999. Vollzug Umwelt - Anwendung ökotoxikologischer Testverfahren auf Sickerwasser und Eluate von belasteten Standorten:

- Nicht toxisch: Wenn 50% Effekte bei >100% relative Konzentration und 20% Effekte bei >50% relative Konzentration
- leicht toxisch: Wenn 50% Effekte bei >50% relative Konzentration, aber Effekte >20% bei 50% relative Konzentration
- toxisch: wenn 50% Effekte zwischen 15 und 50% relative Konzentration
- sehr toxisch: Wenn 50 Effekte unter 15% relative Konzentration.

(2) Aufgrund der ± indentischen Resultate in diesem Test wird vermutet, dass die toxizitätsbestimmende Komponente bei der Verdünnung mit Medium teilweise ausfällt, so dass bei allen relevanten Konzentrationen > 12.5% ±ähnliche Konzentrationen dieser Komponente Vorliegen.

**Fazit:**

Der **Vergleich mit den Reststoffgrenzwerten** zeigt, dass

- die BSB<sub>5</sub>-Werte in 4 KHKW höher liegen
- die pH-Werte in allen untersuchten Proben darüber liegen
- die Sulfitwerte in 2 KHKW höher liegen
- das Cu-Eluat in 1 KHKW höher liegt.

Der **Vergleich mit den Inertstoffgrenzwerten** zeigt, dass

- die Ammonium, Sulfit, und Zn-Eluatwerte in allen KHKWs überschritten werden.
- Cu und Cr-VI werden in jeweils 4 KHKWs überschritten.
- Fluorid, DOC und Co und der pH-Bereich werden in jeweils 2 KHKWs überschritten.
- Arsen wird in 1 KHKW überschritten,

Die Testresultate lassen vermuten, dass eine Einleitung des Schlackeeluats in einen Vorfluter ein nicht auszuschliessendes **ökotoxikologisches Risiko** für Wasserorganismen darstellt. Zur Abschätzung des Risikos sind aber umfangreichere Abklärungen erforderlich. Ein biologischer Abbau von organischen Substanzen während des Transports aus der Deponie könnte allenfalls zu einer Reduktion der ökologischen nachteiligen Wirkung führen.

### 3.2.4 Zusammenhänge zwischen einzelnen Parametern

Die Auswertung der Daten erlaubte eine Untersuchung von Zusammenhängen zwischen verschiedenen Parametern. Obwohl das Datenset mit fünf verschiedenen KHKW klein war zeigten sich einige erstaunlich klare Abhängigkeiten.

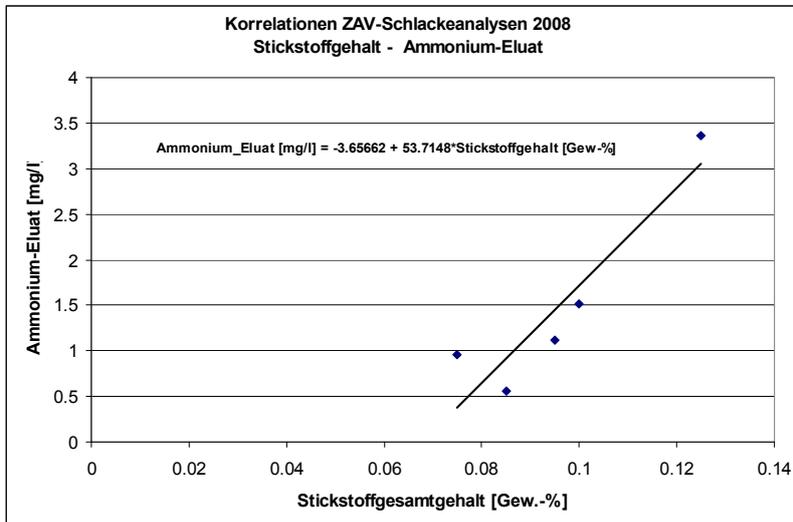


Abbildung 3-9: Grafische Darstellung der Korrelationen von Stickstoffgesamtgehalt und dem Ammonium-Eluatwert der Schlackemischproben der fünf KHKW des ZAV.

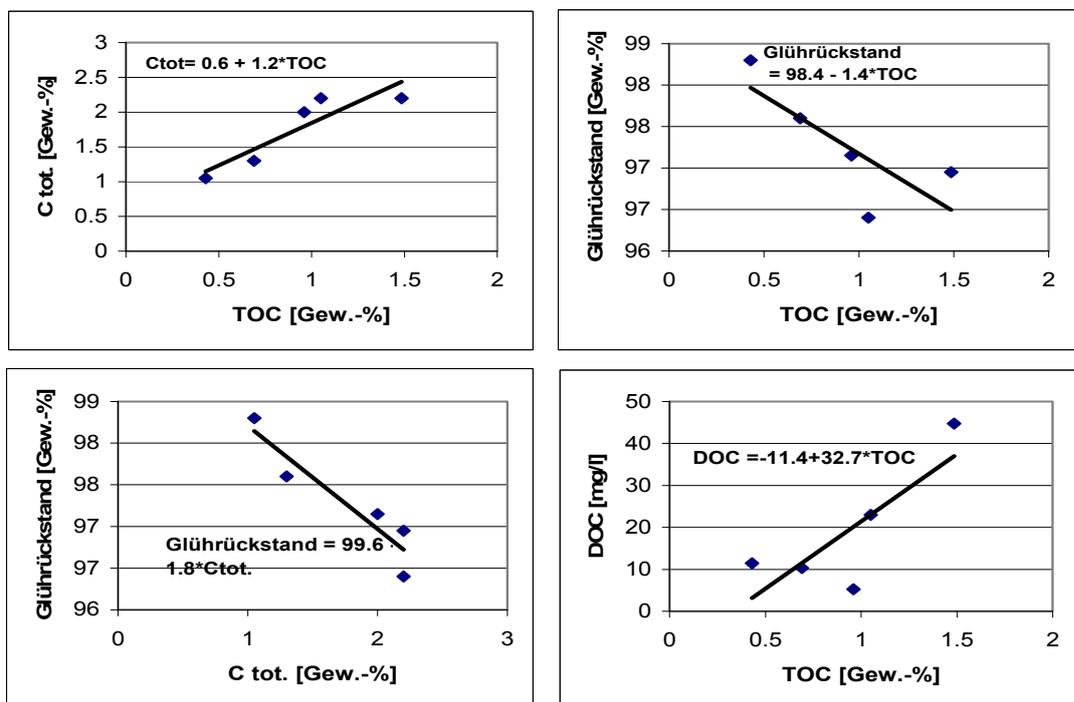


Abbildung 3-10: Grafische Darstellung der Korrelationen von Glührückstand (=100-GV), Ctot., TOC und DOC-Eluat der Schlackemischproben der fünf KHKW des ZAV.

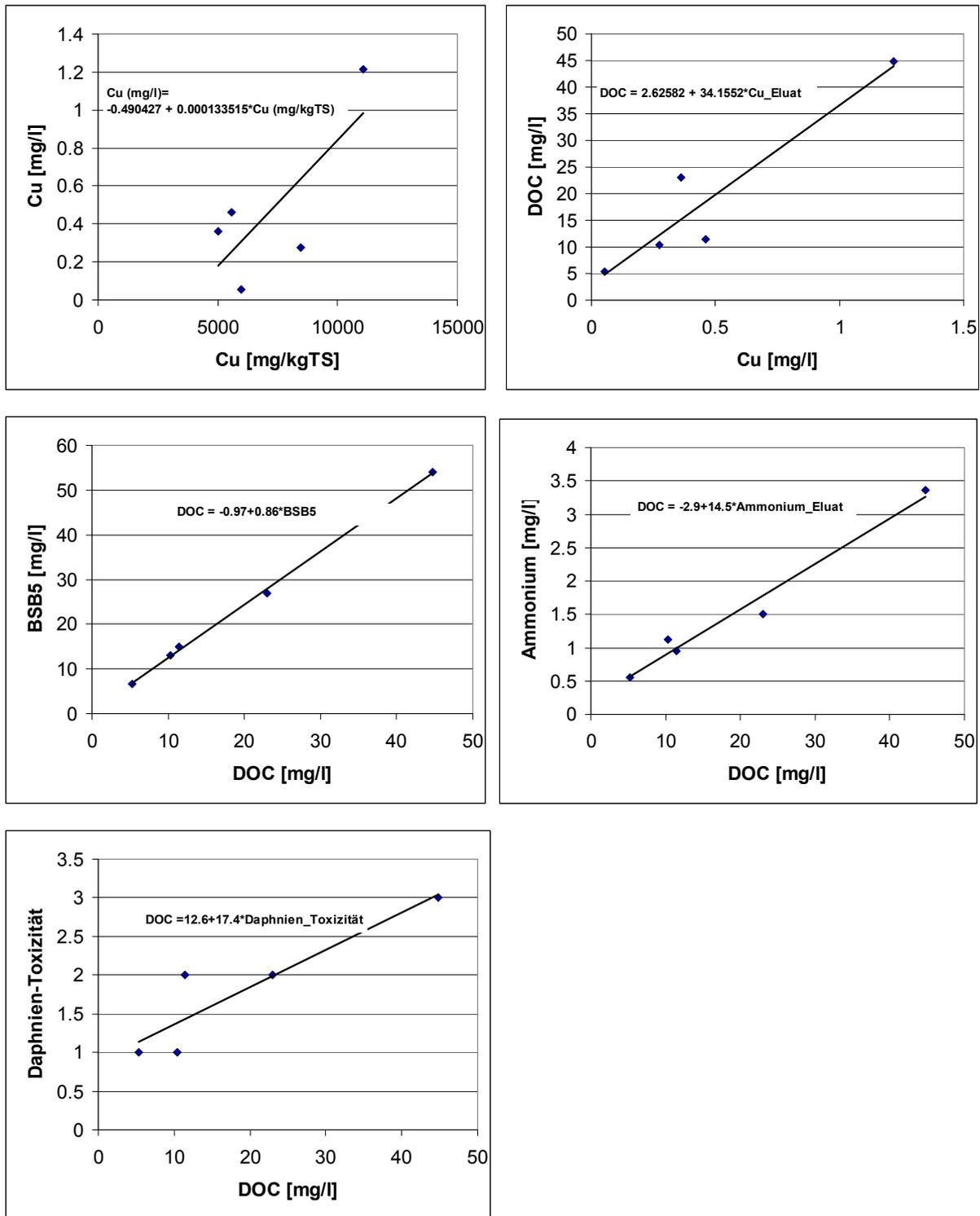


Abbildung 3-11: Grafische Darstellung der Korrelationen von Cu-Gehalt und Cu-Eluat bzw. Cu-Eluat und DOC-Eluat sowie DOC mit BSB5, Ammonium und der Daphnien-Toxizität der Schlackemischproben der fünf KHKW des ZAV.

	<b>Korr.-Gleichung</b>	<b>Sig.</b>	<b>Beziehung</b>
N-Gesamtgehalt und Ammonium-Eluat	Ammonium_Eluat= -3.7 + 54*Ntot.	J	Relativ stark
TOC und Ctot.	Ctot_ = 0.62 + 1.22*TOC	J	Moderat
TOC und Glührückstand	Glührückstand = 98.4 - 1.4*TOC	N	Moderat
Ctot. und Glührückstand	Glührückstand = 99.6 - 1.4*Ctot	J	Moderat
TOC und DOC-Eluat	DOC = -11.4 + 32.7*TOC	N	Moderat
Cu-Gesamtgehalt und Cu- Eluat	Cu_Eluat = -0.49+0.00013*Cu	N	Moderat
Cu- Eluat und DOC-Eluat	DOC = 2.6+ 34.2*Cu_Eluat	J	Relativ stark
DOC-Eluat und BSB5	DOC = -0.97 + 0.86*BSB5	J	Relativ stark
DOC-Eluat und Ammonium	DOC = -2.9 + 14.5*Ammonium_Eluat	J	Relativ stark
DOC-Eluat und Daphnien_Tox	DOC=-12.6 +17.4*Daphnien_Tox.	J	Relativ stark

*Tabelle 3-14: Korrelationszusammenhänge (Korrelations-Gleichungen, Signifikanz (Sig., mit Irrtumswahrscheinlichkeit von 5%) der Beziehung, Stärke der Beziehung) der untersuchten Parameter für die Daten aller drei Öfen in KVA 1 und 2.*

**Fazit:**

Die aktuellen Messungen in Schlackemischproben von fünf KHKW des ZAV zeigen:

Für den Stickstoffgesamtgehalt und den Ammoniumgehalt im Eluat eine relativ starke und signifikante Abhängigkeit.

Auch die moderaten Abhängigkeiten zwischen dem TOC und Ctot. bzw. Glührückstand (=100-GV) und Ctot. sind beide signifikant mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5%.

Das DOC-Eluat zeigt eine relativ starke und signifikante Abhängigkeit zum Cu-Eluat, BSB<sub>5</sub>, Ammonium und zur Daphnien-Toxizität.

Hingegen ist die festgestellte moderate Abhängigkeit zwischen dem Cu Gesamtgehalt und dem Cu-Eluatwert nicht signifikant.

### 3.3 Vergleich von Schlacke-Eluatwerten zur Qualität von Sickerwasser aus Schlackedeponien

Die Eluatwerte der untersuchten Schlackeproben aller 5 KHKW (Kap. 3.2) werden den Sickerwasserkonzentrationen aus Zürcher Schlackekompartimenten in Tabelle 3-15 gegenübergestellt.

	a) Sickerwasser aus Zürcher Schlackekompartimenten (siehe Tabelle 2-1)	b) Eluate der Schlackeproben von 5 ZAV KHKW gemäss TVA- <u>Reststoffqualität</u> (siehe Kapitel 3)	c) Eluate der Schlackeproben von 5 ZAV KHKW gemäss TVA- <u>Inertstoffqualität</u> (siehe Kapitel 3)
Daten vorhanden <u>und</u> kritische Werte	<ul style="list-style-type: none"> <li>- DOC (10-15 fache Überschreitung)</li> <li>- Cu (anfänglich zu hoch)</li> <li>- Ammonium/Ammoniak (viel zu hoch für Direktleitung)</li> <li>- pH-Wert, Aussehen, Geruch, ges. ungelöste Stoffe (GUS) (alle anfänglich zu hoch)</li> <li>- Temperatur (einzelne Überschreitungen)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cu: +143% (1 Anlage)</li> <li>- pH-Wert (5 Anlagen mit pH über 12, zwischen 12.2 und 12.7)</li> <li>- BSB<sub>5</sub>: +170% (4 Anl.)</li> <li>- Sulfit: +40% (2 Anlagen)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- DOC: +70% (2 Anlagen)</li> <li>- Cu: +190% (4 Anlagen)</li> <li>- Ammonium: +200% (5 Anlagen)</li> <li>- pH-Wert (5 Anlagen mit pH über 12, zwischen 12.2 und 12.7)</li> <li>- Sulfit: +750% (5 Anl.)</li> <li>- Fluorid: 220% (3 Anl.)</li> <li>- As +150% (1 Anl.)</li> <li>- Cr-VI: +130% (4 Anl.)</li> <li>- Co: +63% (2 Anl.)</li> <li>- Zn: +500% (5 Anl.)</li> <li>- Algtoxizität: (3 Anl.)</li> <li>- Daphnientox.: (4 Anl.)</li> </ul>
keine Daten vorhanden	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Co, CN<sup>-</sup>, Nitrit, FOCI/VOX</li> <li>- Phenole,</li> <li>- organische Schadstoffe</li> <li>- BSB<sub>5</sub></li> <li>- Toxizität</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- organische Schadstoffe</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- organische Schadstoffe</li> </ul>

Tabelle 3-15: Zusammenfassung der Sickerwassersituation mit Vergleich zu Schlacke-Eluatwerten der ZAV-Messungen gemäss Kap. 3.2. Die +Werte bedeuten das Überschreiten des Grenzwerts bei den nicht erfüllenden Proben (Mittelwert)

Basierend auf den oben dargestellten Sachverhalten sowie unter Einbezug der früheren Messungen von drei Schweizer KVA (Kap. 3.1) können folgende Sachverhalte festgehalten werden:

**a) Sickerwasser:**

Ammonium und DOC überschreiten auch nach mehreren Jahren der Ablagerung die Einleitgrenzwerte; Cu liegt nur zu Beginn über den Einleitgrenzwerten.

**b) Inertstoffqualität**

Die Inertstoffgrenzwerte werden für die meisten Proben betreffend Cu, Ammonium, Sulfit, Cr-VI, Zn, Fluorid, Algen- und Daphnientoxizität und teilweise für DOC und pH überschritten (Kap. 3.2). In den früheren Messungen gibt es Überschreitungen zusätzlich für Nitrit und Sulfid, Cr-VI nur in Einzelfällen, für Fluorid keine Überschreitung und der pH nur knapp (Kap.3.1). Die KVA-Schlacke entspricht daher keineswegs einer Inertstoffqualität.

**c) Reststoffqualität**

Die Reststoffgrenzwerte werden bei allen Proben betreffend pH und bei einem Teil der Proben betreffend Cu, BSB<sub>5</sub> und Sulfit überschritten (Kap. 3.2). In den „früheren Messungen“ gibt es zusätzlich eine Überschreitung für Sulfid und in 2 Ofenlinien einer Anlage für DOC, nicht aber betreffend BSB<sub>5</sub> (s. Tab. 3.3). In den „früheren Messungen“ wurde der BSB<sub>5</sub> allerdings nur in einer Anlage gemessen.

***Naturwissenschaftliche Interpretation der Reststoff-Grenzwert-überschreitungen:***

- *pH: Das Schlacken-Sickerwasser kann den Einleitgrenzwert „Kanalisation“ bzw. „Gewässer“ von pH 9 überschreiten; erfahrungsgemäss fällt letzterer allerdings nach wenigen Jahren unterhalb von 9. Die Gewässerschutzverordnung lässt höhere pH-Werte grundsätzlich zu, sofern dies zu keinen Störungen der Anlagen führt. Die pH-Überschreitungen der Reststoffgrenzwerte im frischen Schlackeeluat sind relativ knapp. Ein hoher pH trägt in positiver Weise zu einem hohen Säurebindungsvermögen bei; der hohe pH wirkte sich hinsichtlich der Schwermetalleluat nicht nachteilig aus.*
- *Sulfit, Sulfid: Die Reststoff-Grenzwertüberschreitungen für Sulfit (und Sulfid) sind nicht massiv. Aus den aktuell betriebenen Schlackekompartimenten wurden diesbezüglich keine Probleme erkannt.*
- *BSB<sub>5</sub>: 2 von 5 Proben überschreiten den BSB<sub>5</sub>-Grenzwert von 10 mg/L deutlich und 2 weitere eher knapp. Aufgrund des hohen pH-Werts der Schlacke ist in weiten Teilen des Schlackekompartiments keine biologische Aktivität möglich. Bei einer Senkung des pH könnten sich allerdings biologische Prozesse etablieren, die Sauerstoff*

zehren und zu einer unerwünschten Senkung des Reduktionspotentials führen. Die Resultate zeigen, dass ein tiefer DOC-Wert positiv mit dem  $BSB_5$  korreliert.

- DOC: Die DOC-Mittelwerte aus den früheren Messungen und die 2008-Messungen der Zürcher Anlagen liegen alle unterhalb des Eluatgrenzwerts. Trotzdem sind die in einer älteren Anlage ermittelten vereinzelt Grenzwertüberschreitungen für den DOC unerwünscht und zu vermeiden, da das Sickerwasser dadurch potentiell stärker belastet wird. Die Einhaltung des Grenzwerts kann zudem zur Verhinderung hoher Cu-Gehalte im TVA-Eluat - und damit wohl auch im Sickerwasser - beitragen. Des Weiteren besteht eine Korrelation zum Ammonium. Die Einhaltung des Reststoff-Grenzwerts bei der Schlacke führt nicht zu einem DOC-Gehalt im Sickerwasser, der für die Einleitung in ein Oberflächengewässer erforderlich wäre.
- Kupfer: Der Cu-Grenzwert für die Einleitung in die Kanalisation kann in den ersten Jahren der Ablagerung überschritten werden! Da für Sickerwasser während den ersten Jahren sowieso keine Chance zur Einleitung ins Oberflächengewässer besteht, muss Sickerwasser während dieser Zeit primär die Vorgaben für die Einleitung in die Kanalisation erfüllen. Der Cu-TVA-Eluatwert sollte eingehalten werden (Mittelwert sowie 80% oder 95% Konfidenzintervall). Ein guter Ausbrand (tiefer DOC-Wert) kann gekoppelt sein mit einem tiefen Cu-Gehalt im Eluat. Input und Prozesse die einen Einfluss auf den Cu-Gehalt in der Schlacke haben, sind in den Kap. 5 und 6 beschrieben.

### 3.4 Frühere Untersuchungen zur Toxizität von Schlacke

Messungen zur Toxizität von Schlacken sind bis auf Daten in einer Studie im Rahmen des SPP-Umwelt Forschungsprojekts „Immobilisierung und Wiederverwendung von Reststoffen“ –Teilprojekt „Reststoffe und Mikroorganismen“ (Brombacher, 1994) keine bekannt. In dieser Diplomarbeit wurde Schlacke aus einer KVA anhand von fünf bakteriellen Toxizitätstests auf ihre biologische Verträglichkeit untersucht.

Nr.	Testmethode	Norm	Testorganismus	Anwendung
1	Belebtschlamm Respirationshemmtest	OECD 209	Mischbiozinose (Belegtschlamm)	Akute Tox.
2	Leuchtbakterientest	DIN 38412L34	<i>Vibrio fischeri</i>	Akute Tox.
3	<i>Pseudomonas</i> -Zellvermehrungshemmtest	DIN 38412L8	<i>Pseudomonas putida</i>	Chron. Tox.
4	<i>Pseudomonas</i> -Sauerstoffverbrauchshemmtest	DIN 38412L27	<i>Pseudomonas putida</i>	Akute Tox.
5	BROMBltox (Leuchtbakterien-Festphasentest)	-	<i>Vibrio fischeri</i>	Akute Tox.

Tabelle 3-16: Angewandte Testmethoden und deren Charakterisierung (Brombacher, 1994).

#### **Fazit hinsichtlich Eignung der Tests, dass**

Vor allem Test 4 (für akute Tox.) und Test 3 (für chronische Tox.) für die Beurteilung der Toxizität von Festsubstanzen wie Schlacke geeignet, realisierbar und gut reproduzierbar waren. Der Test 2 eignete sich zur Untersuchung der Eluate. Test 1 erwies sich als zu wenig empfindlich.

#### **Fazit bezüglich der biologischen Verträglichkeit, dass**

KVA-Schlacke sowie verglaste KVA-Reststoffe als ökotoxikologisch unbedenklich einzustufen sind. Hingewiesen wird aber auf die einschränkende Aussagekraft der Tests (beziehen sich auf geprüfte Testorganismen und die festgelegten Versuchsbedingungen). Eine Übertragung auf die Verhältnisse in der Umwelt ist daher nur bedingt möglich.

## 3.5 Untersuchungen zur Metallabscheidung in einer Schlackebehandlung

In Morf et al. (2008) wurde auf einer „zeitgemässen“ Schlackeaufbereitungsanlage auf der Deponie Pfyn die Stoffverteilung von gewählten Metallen bestimmt sowie die Produktqualität der aufbereiteten Schlacke analysiert. Dazu wurden im November 2007 in einem grosstechnischen Versuch rund 300 t Schlacke, welche rund drei Monate zwischengelagert worden war, mechanisch aufbereitet und im Labor analysiert. Die Anteile der abgeschiedenen Fraktionen (Fe-Schrott, NE-Metalle etc.) wurden gewogen und die Stoffgehalte darin anhand Analysen bestimmt oder geschätzt. Die zusätzlich genaue Bestimmung der partikulär vorliegenden Restmetallgehalte in den aufbereiteten Schlacke im Labor erlaubte neben den aktuell mit dem Aufbereitungsverfahren erreichte Metallabscheidungseffizienz und Produktqualität auch Potenziale für in der Praxis möglicherweise erreichbare Metallabscheidung und Produktqualität abzuschätzen. Wobei sich die Aussagen dazu auf die Teilchenfraktion grösser als 1mm beziehen und die Bestimmung so gut ist, wie durch die händische Sortierung und optische Zuordnung möglich war. Für Fraktionen kleiner 1mm kann zur Zeit keine Aussage gemacht werden.

Die in der folgenden Tabelle 3-17 werden für die Metallabscheidung die Aspekte Ressourcennutzung und Produktqualität behandelt. Bezüglich der Ressourcennutzung zeigt die Tabelle die aktuell in der Praxis genutzten Metallanteile (Entfrachtung mit Schlackenaufbereitungsanlage) und das technische Nutzungspotenzial (bestimmt im Labor) im Vergleich zum theoretischen Potenzial (totaler Schlacke-Gehalt in metallisch verfügbarer Form, d.h. ohne z.B. Metalloxide). Bezüglich des Aspekts der Produktqualität sind in der Tabelle die Metallgehalte der Rohschlacke (ab KVA vor Metallabscheidung), die Gehalte nach der maschinellen Abscheidung und nach einer allfälligen Nutzung des technischen Potentials angegeben. Verglichen werden diese Resultate mit den TVA-Inertstoffdeponie Gesamtgehaltgrenzwerten (für Inertstoffe und verglaste Reststoffe).

Auch wird als Vergleich die pro 100 t in der KVA Thurgau zu erwartende Menge an rückgewinnbaren Metallen angegeben. Da aus Erfahrungen des Autoren Metallgehalte in der Schlacke aber grossen zeitlichen und örtlichen Schwankungen unterworfen sein können, sind die Zahlen für Hochrechnungen vor allem für andere KVAs mit Vorsicht zu verwenden.

Wie stark Gehalte in verschiedenen Anlagen variieren können, zeigen die folgenden Messungen für Kupfer bestimmt mit der identischen („aufwändigen“) Methode der Schlackenprobenahme und- aufbereitung, welche die partikuläre Anteile in der Schlacke vor deren Aufbereitung möglichst umfänglich berücksichtigt: Schlackegehalte bezogen auf FS: KVA Thurgau:

Jahresmittelwert: 10.4 g/kg (2007); KVA St. Gallen: verschiedene Versuchszeiträume: 1.7 - 5.6 g/kgFS; KVA Limmattal: Jahresmittelwert: 5.3 g/kgFS (2005).

**Fazit:**

**Abscheideraten** von Fe, Cr und Ni betragen mit einer Schlackenaufbereitungsanlage (mechanischen Aufbereitungsanlage der Firma Mobile Mineralstoffaufbereitung (MMA) GmbH in Degersheim mit Technologiestand aus dem Jahre 2007) rund zwei Drittel, für Al weniger als die Hälfte und für Cu nur weniger als 15% des theoretisch nutzbaren Potenzials.

Könnte man die im Labor bis zu einer Korngrösse von 1mm zusätzlich händisch abgetrennten partikulären Metalle in der Praxis auch abscheiden (technisches Potenzial), käme man bei Fe an die maximal abscheidbare Menge von rund 65%. Für Al könnte dann annähernd die Hälfte des theoretischen Potentials in der Schlacke (ohne Oxide) genutzt werden. Für Cr und Ni sind die Ausbeuten nur noch leicht steigerbar. Für Cu scheint bei der vorliegenden Schlacke auch im optimierten Fall mit maximaler Abscheidung von 22% nicht mehr als ein Viertel des theoretischen Potentials ausschöpfbar. Diese Zahl ist wahrscheinlich in der Praxis grösser, weil es schwierig ist im Korngrössenbereich von 1-4 mm die Cu-Teile optisch zu detektieren. Aber die Resultate deuten darauf hin, dass in der untersuchten Schlacke der KVA Thurgau ein grosser Teil des Cu in der Schlacke in der Feinfraktion < 4 mm aufzufinden ist.

Bezüglich der **Produktqualität** wird ersichtlich, dass dank der Abreicherung die für die TVA relevanten Ni- Gesamtgehalte erreicht werden, aber die Cu- Werte auch nach einer Optimierung weit über dem Grenzwert liegen würden. Betrachtet man aber, dass Cu-Werte in der Schlacke um gut einen Faktor vier variieren können, dann kämen Gehalte der aufbereiteten Schlacke unter 3 g/kg in Betracht.

	Nutzungs-Potenzial			Qualität (Gesamtgehalte)			TVA-Grenzwerte	
	Theoretisches Potenzial* (ohne Oxidierte Anteile)	Technisches Potenzial** (inkl. Nutzung der im Labor aussortierten Anteile)	Entfrachtungsgrad für die mechanische .Aufbereitung (mit Anlage der Firma MMA GmbH)	Gehalt der Rohschlacke ab KVA (ohne Aufbereitung)	Schlacke-Gehalt nach mechanischer Aufbereitung (mit Anlage der Firma MMA GmbH)	Schlacke-Gehalt nach nachträglicher händischer Entfrachtung (technisches Potenzial genutzt)	Inertstoffe (Gesamtgehalt)	verglaste Rückstände (Gesamtgehalt)
Anteile in Gew.-%			Gehalte in g/kg FS			Gehalte in g/kg TS		
Fe	60%	60%	42%±4% (als Teil von 7.2% Fe-Schrott und 0.34% VA-Stahl und 0.2% Fe-Cu-Spulen )	198±10	127±24	93±17	-	-
Al	65%	29%	13% ±3% (als Teil von 1% NE-Metallschrott)	65±3	63±6	55±2	-	-
Cu	90%	22%	13% ±2% (als Teil von 0.2% Fe-Cu-Spulen und 1% NE-Metalle)	10.4±1.7	10±7.2***	9.6±8***	0.5	3
Cr	90%	62%	56% ±4% (als Teil von 0.34% VA-Stahl, 0.2% Fe-Cu-Spulen und 1% NE-Metalle)	2.2±0.12	1.1±0.3	0.96±0.25	-	4
Ni	90%	67%	60% ±5% (als Teil von 0.34% VA-Stahl, 0.2% Fe-Cu-Spulen und 1% NE-Metalle)	0.88±0.04	0.4±0.08	0.33±0.7	0.5	0.5
Zn	-	0	0	-	-	-	1	6
Anteile in g/kg Schlacke								
FE-Schrott	11.9	11.1	7.2	-	-	-	-	-
NE-Schrott	5.4	2.84 (inkl. VA-Stahl und Fe-Cu-Spulen)	1 (inkl. VA-Stahl und Fe-Cu-Spulen)	-	-	-	-	-

Tabelle 3-17: Nutzungspotenziale und Restmetallgehalte nach einer Schlackeaufbereitungsanlage (der Firma MMA GmbH, Degersheim, Technologiestand 2007) bzw. nach Entfrachtung gemäss technischem Potenzial; Quelle: Morf et al., 2008.

\* Theoretisches Potential an Metallen in der Schlacke bestimmt anhand Literaturangaben (z.B. Zeltner, 1998) und eigenen Annahmen zu Gehalten an Metallträgern bzw. Metallen in gebundener Form z.B. als Oxide im Kehrlicht (z.B. Papier als Träger von Al).

\*\* Technisches Potential= Abgeschiedene Metalle mit Schlackenaufbereitungsanlagen plus zusätzlich in der aufbereiteten Schlacke anhand von Sortieranalysen im Labor abgeschiedene Metall-Anteile (bestimmt mit Methodik und Annahmen gemäss Morf et al., 2008, siehe Anhang 9.8.3).

\*\*\* Werte analog wie Rohschlackegehalte bezogen auf die Gesamtmasse der Schlacke. Nur wenig kleinere Cu-Gehalte bezogen auf die Gesamtschlacke in den aufbereiteten Schlacken im Vergleich zur Rohschlacke sind vor allem durch die starke Eisenabreicherung der Schlacke bedingt.

## 3.6 Beziehung zwischen Gesamtgehalten und Eluatwerten von KVA-Schlacken – deutsche Studien

### Untersuchungen zum Auslaugeverhalten der Rostschlacken (Knorr et al., 1999)

Knorr et al., (1999) haben in einem grossen deutschen Verbundforschungsvorhaben „Rückstände aus der Müllverbrennung – Chancen für eine stoffliche Verwertung von Aschen und Schlacken“ im Zeitraum 1995 bis 1998 in fünf bayerischen MVA mit Rostfeuerung intensiv Qualitätsaspekte von Reststoffen und Einflüsse darauf untersucht. Im Rahmen dieses Projekts wurde auch das Auslaugeverhalten von Schlacken aus verschiedenen Müllverbrennungsanlagen untersucht. Folgende Erkenntnisse wurden dabei hinsichtlich möglicher Zusammenhänge zwischen den Gesamtgehalten und Eluaten von Schlacke gewonnen:

- Einen Zusammenhang zwischen den Elementgehalten der Originalsubstanz und den Eluatgehalten konnte für die untersuchten Schwermetalle (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) nicht beobachtet werden.
- Für Kalium und Chlor (siehe Abbildung 3-12) konnte hingegen eine Korrelation zwischen Gesamtgehalten und Eluatwerten festgestellt werden.
- Auch für DOC besteht ein gewisser Zusammenhang zum TOC in der Schlacke (siehe Abbildung 3-12). Leider wird dazu kein Korrelationskoeffizient ausgewiesen.
- In der Regel liessen Glühverlust- und organische Gesamtkohlenstoffgehalte keine Rückschlüsse auf die Gehalte von untersuchten organischen Verbindungen (Dioxine, PAK, PCB, PCP) zu. Einzig PAK korreliert in Fein- und weniger stark auch in Grobschlacke relativ deutlich mit dem TC.

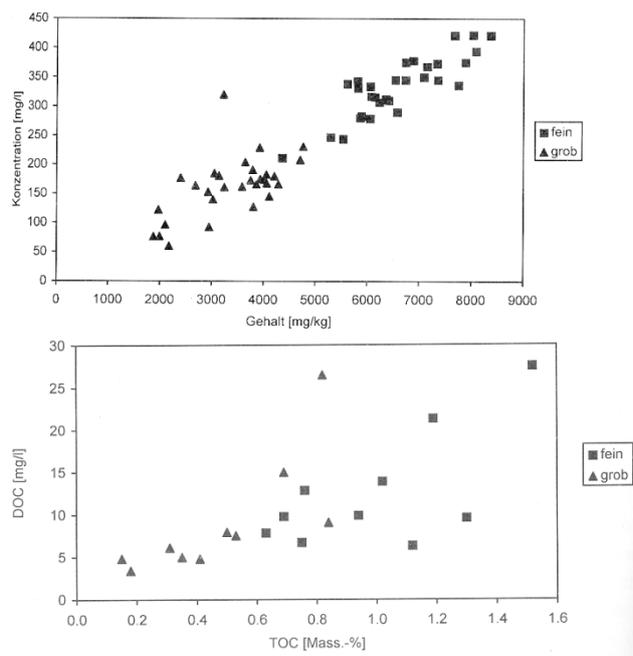


Abbildung 3-12: Abhängigkeit der Eluatwerte vom Gesamtgehalt ungealterter Schlacke (Grob- und Feinfraktion): links Chlorid-Chlor, rechts DOC-TOC; in 5 MVA (Quelle: Knorr et al., 1999)

Zusätzlich konnte kein Zusammenhang zwischen der Auslaugbarkeit einzelner Elemente und der spezifischen Oberfläche sowie dem Verglasungsgrad der Schlacke beobachtet werden. I.d.R. wiesen die Eluate der Feinfraktionen deutlich höhere Konzentrationen der untersuchten Parameter auf als die Eluate der Grobfraktionen (Ausnahme ist Al, infolge einer Art „Nugget-Effekt“; elementarer Al wird in basischen Lösungen zu Aluminat).

### Korrelationen zwischen DOC und Cu im Sickerwasser

Das Bayerische Landesamt für Umweltschutz hat in Freiflächenversuchen enge Korrelationen zwischen dem DOC und Kupferkonzentrationen in den Sickerwässern von Schlackeablagerungen beobachtet (BayLfU, 2002). Die Autoren geben als Begründung an, dass durch die Dissoziation von Phenol- und Carboxygruppen der wasserlöslichen organischen Verbindungen (DOC) insbesondere bei basischen Bedingungen positiv geladene Schwermetalle komplexieren und damit deren Löslichkeit erhöhen kann. Die enge Korrelation von DOC und Cu in den Sickerwässern legt gemäss den Autoren nahe, dass die anfänglichen Spitzenkonzentrationen kationischer Schwermetalle durch die Komplexbildung mit DOC beeinflusst werden.

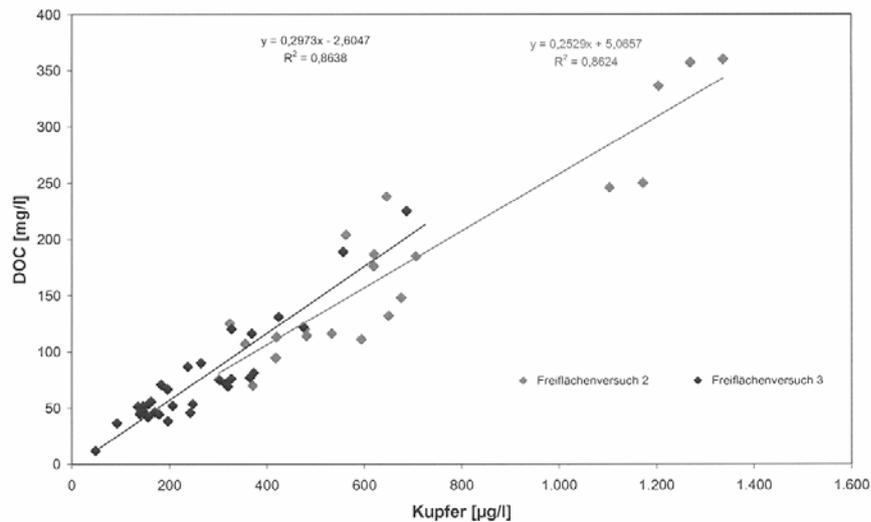


Abbildung 3-13: Korrelation von Cu- und DOC-Konzentrationen im Sickerwasser von Freiflächenversuchen (BayfU, 2002).

**Fazit:**

In der Literatur gibt es anhand von Messresultaten aus Grossversuchen klare Indizien dafür, dass

- für einzelne Stoffe (TOC mit DOC sowie Cl und K) ein Zusammenhang zwischen Gesamtgehalten und Eluatzen besteht;
- eine Korrelation von DOC und Cu in den Sickerwässern besteht, was darauf hindeutet, dass anfängliche Spitzenkonzentrationen kationischer Schwermetalle durch die Komplexierung mit DOC beeinflusst werden.

## 4. Kurzer Exkurs zu trocken ausgetragener Schlacke in der KEZO Hinwil

Aus den verschiedenen Versuchen mit trocken ausgetragener Schlacke aus der KEZO Hinwil sind Daten zum Vergleich zu nass ausgetragener Schlacke verfügbar. Aus den Zusammenfassungen (Bunge et al., 2005, Fierz& Bunge, 2006, Adam et al., 2006, Fierz& Bunge, 2007, Cassina, 2007) kann folgendes Fazit hinsichtlich Qualitäts-Unterschieden von Schlacke aus Nassaustrag und Trockenausrag gezogen werden:

### **Fazit:**

**Feststoff-Totalgehalte:** Feststoffzusammensetzung der beiden Trockenschlackefraktionen (fein/grob) ist ähnlich wie bei nass ausgetragener Schlacke (i.d.R. keine signifikante Ab- oder Anreicherungen). Ausnahmen: In der Feinkornfraktion (<2mm) ist das Matrixelement Ca sowie das Metall Zn angereichert. In der Grobfraktion (>2mm) sind Si, Cu und Pb angereichert. Wasserlösliche Anteile sind mit 2% etwa gleich gross wie in konventionell ausgetragener Schlacke.

Die Schwermetall-Totalgehalte von trocken ausgetragener Schlacke überschreiten, ähnlich wie von nass ausgetragener Schlacke, die geltenden TVA-Grenzwerte für Inertstoffe (Ausnahme: Cd und Ni) z.T. deutlich. Hg-Werte liegen unter, aber auch knapp über dem Grenzwert. Nimmt man als Massstab die Inertstoff-TVA-Grenzwerte für verglaste Abfälle, können diese mit Ausnahme von Pb eingehalten werden.

**Eluate/Sickerwasser:** Ein Vergleich der Nassfraktion 0-8mm und der Trockenfraktion 2-8mm aus Einzelmessungen zeigt für Zn, Cu, Pb und Cd ein deutlich besseres Eluatverhalten in der vom Feinanteil entfrachteten trocken ausgetragenen Schlacke. Dabei können für Cu, Pb und Cd Inertstoffgrenzwerte eingehalten werden, für Cr-VI und Zn nicht immer. Dies bedeutet im Vergleich zur nass ausgetragenen Schlacke, dass vor allem für Cu, Cd, Pb und Zn eine deutliche Verbesserung zu erwarten ist. Ammonium-Sickerwasserkonzentrationen von trocken ausgetragener Schlacke waren bei Beginn eines Muldenversuch im Vergleich zu nass ausgetragen Nassaustrag praktisch identisch nahmen aber viel schneller ab als bei der nassen Schlacke. DOC-Konzentration der trocken ausgetragenen Schlacke waren zu Beginn deutlich tiefer und nahmen viel schneller ab. Zur Toxizität trocken ausgetragener Schlacke gibt es noch keine Messungen.

**Langzeitstabilität:** Resultate aus Bunge et al., 2005 zeigen, dass sich Schlackesand aus dem Trockenausrag hinsichtlich der Langzeitstabilität unter deponietypischen Bedingungen ähnlich wie Rohschlacke verhält.

## 5. Einfluss des Müllinputs auf die Schlackequalität

Untersuchungen zum Einfluss von Müllparametern auf die Schlackeparameter sind sehr aufwändig. Neben den aufwändigen Analysen in der Schlacke müssten in solchen Untersuchungen zusätzlich mit noch grösserem Aufwand die Parameter im Müllinput bestimmt werden. Deshalb ist der Kenntnisstand heute noch sehr beschränkt.

Zu unterscheiden ist der Einfluss von Müllparametern auf

- die Gesamtgehalte in der Schlacke
- die Eluatgehalte der Schlacke sowie auf andere physikalisch-chemische Parameter.

### 5.1 Erkenntnisse aus grosstechnischen Versuchen:

Es liegen wenige Messkampagnen vor, anhand deren man den Einfluss unterschiedlicher Abfallparameter auf die Schlackequalität ermitteln könnte. Eine Untersuchung fand in den 90er Jahren in der KVA St. Gallen statt und ist in Belevi, 1998, detailliert beschrieben. Eine andere Untersuchung fand in den Jahren 2003/2004 in der KVA Thurgau statt (Morf, 2004). In beiden Untersuchungen lag der Fokus auf der Bestimmung der Abfallzusammensetzung des unterschiedlichen Abfallinputs (a. Kehrriecht aus Haushaltungen, b. haushaltsähnlicher Kehrriecht aus Industrie und Gewerbe). Auch von Interesse war der Einfluss des unterschiedlichen Inputs auf die Stoffverteilung. Es wurden keine Eluatmessungen durchgeführt. Die Messungen liefern Indikationen über mögliche Einflüsse des Inputs auf die Schlackezusammensetzung. In Tabelle 5-1 und Tabelle 5-2 ist für ausgewählte Parameter folgendes erkennbar:

- In beiden grosstechnischen Versuchen ist bei höherem Heizwert des Abfalls der Gesamtkohlenstoffgehalt der Schlacke (trotz grösserem Kohlenstoffgehalt im Abfall) signifikant tiefer. Diese Erkenntnis deutet klar auf einen Einfluss des Heizwerts auf den Kohlenstoffrestgehalt in der Schlacke hin. Auch wenn in diesen Vergleichen keine Daten zu TOC vorliegen, ist anhand bekannter Korrelationen zwischen dem Heizwert und dem Schlacke-TOC-Gehalt in der Pilotanlage TAMARA (siehe folgendes Kapitel) auch von einem Zusammenhang zwischen Heizwert und TOC auszugehen.
- Für die gemessenen Elemente konnte kein direkter Zusammenhang zwischen Schlackegesamtgehalten und Abfallinputkonzentrationen gefunden werden. Dies hängt einerseits damit zusammen, dass der Versuch keine ausreichenden Daten für eine Korrelation liefert. Andererseits spielen neben dem Abfallgesamtgehalt auch die Art der Verteilung im Abfall (Partikulär, diffus verteilt) und die Prozessparameter eine Rolle. Ein kleinerer Al-Gehalt im Abfallinput heisst zum Beispiel nicht automatisch ein kleinerer Al-Gehalt in der Schlacke. Dies weil, die Stoffverteilung von verschiedenen Prozessparametern ab-

hängt und vor allem für Metalle wie Fe, Cu, Al die Form der Verteilung im Abfall eine grosse Rolle spielt.

Parameter	Einheit	Hauskehricht		I+G-Abfall		Differenz MW
		MW	2 $\sigma$	MW	2 $\sigma$	
<b>Abfall</b>						
Heizwert	MJ/kg FS	10.5 $\pm$	1.5	12.5 $\pm$	1.5	19%
C	Gew-% b.a. FS	30 $\pm$	4	38 $\pm$	4	27%
S	mg/kg FS	1400 $\pm$	200	1300 $\pm$	200	-7%
Al	mg/kg FS	13000 $\pm$	3000	11000 $\pm$	3000	-15%
Fe	mg/kg FS	31000 $\pm$	8000	27000 $\pm$	7000	-13%
Cd	mg/kg FS	11 $\pm$	2	11 $\pm$	2	0%
Cu	mg/kg FS	820 $\pm$	330	780 $\pm$	310	-5%
<b>Schlacke</b>						
Ctot	mg/kg TS	20000 $\pm$	2000	19000 $\pm$	1000	-5%
S	mg/kg TS	1700 $\pm$	500	1300 $\pm$	400	-24%
Al	mg/kg TS	58000 $\pm$	7000	53000 $\pm$	7000	-9%
Fe	mg/kg TS	158000 $\pm$	19000	142000 $\pm$	18000	-10%
Cd	mg/kg TS	6 $\pm$	3	6 $\pm$	1	0%
Cu	mg/kg TS	4100 $\pm$	1400	4000 $\pm$	1400	-2%

Tabelle 5-1: Unterschied der Abfall- und Schlackezusammensetzung bei der thermischen Behandlung von Hauskehricht und I+G-Abfall in der KVA St. Gallen (Belevi, 1999)

Parameter	Einheit	Hauskehricht		I+G-Abfall		Differenz MW
		MW	2 $\sigma$	MW	2 $\sigma$	
<b>Abfall</b>						
Heizwert	MJ/kg FS	11.4 $\pm$	1.1	14 $\pm$	1.3	23%
C	Gew-% b.a. FS	33 $\pm$	2.5	37 $\pm$	2.6	12%
S	mg/kg FS	1500 $\pm$	150	3300 $\pm$	210	120%
Al	mg/kg FS	11000 $\pm$	830	16000 $\pm$	1800	45%
Fe	mg/kg FS	23000 $\pm$	1800	29000 $\pm$	4600	26%
Cd	mg/kg FS	7.8 $\pm$	0.6	19 $\pm$	1.6	144%
Cu	mg/kg FS	910 $\pm$	100	900 $\pm$	180	-1%
<b>Schlacke</b>						
Ctot	mg/kg TS	8450 $\pm$	1167	5975 $\pm$	1022	-29%
S	mg/kg TS	3700 $\pm$	335	4100 $\pm$	3594	11%
Al	mg/kg TS	60975 $\pm$	1569	70988 $\pm$	7685	16%
Fe	mg/kg TS	55575 $\pm$	7071	53750 $\pm$	4474	-3%
Cd	mg/kg TS	4.8 $\pm$	0.7	4.5 $\pm$	2.5	-7%
Cu	mg/kg TS	7475 $\pm$	2720	3941 $\pm$	3235	-47%

Tabelle 5-2: Unterschied der Abfall- und Schlackezusammensetzung bei der thermischen Behandlung von Kehricht und I+G-Abfall in der KVA Thurgau (Morf, 2006)

In **Morf, 2002** wurden im Rahmen des BAFU-Pilotprojekts zum Einsatz der KVA als Instrument der Erfolgskontrolle in der Abfallwirtschaft der Schweiz in fünf Verbrennungsversuchen der Einfluss von RESH und Klärschlamm im Abfallinput auf den Prozess und die Stoffverteilung in der Schlacke untersucht. Dabei zeigte sich:

- dass z.T. deutliche Unterschiede zwischen den Transferkoeffizienten in zwei KVA 1 und 2 feststellbar sind, welche Unterschiede in der Prozesskonzeption und den unterschiedlichen Technologiestandard widerspiegeln (z.B. deutlich grösserer Metallaustrag aus dem Rostbett in KVA 2).
- In Bezug auf den Einfluss des Abfallinputs auf die Transferkoeffizienten kann festgestellt werden, dass die Zudosierung von Klärschlamm zu Siedlungsabfall für die untersuchten Stoffe – mit Ausnahme von Hg und F – zu einer Zunahme des mittleren Transferkoeffizienten in die Schlacke führt. Die Zudosierung von RESH zu Siedlungsabfall führt für die untersuchten Stoffe - mit Ausnahme von Brom - zu einer Verkleinerung des mittleren Transferkoeffizienten in der Schlacke. Dies bedeutet aber nicht, dass die Schlackekonzentrationen abnehmen. Diese erhöhen sich vielmehr infolge der grösseren Inputfracht trotz des kleineren Schlacke-Transferkoeffizienten. In Tabelle 5-3 ist gut ersichtlich, wie für bestimmte Elemente die Konzentrationen in der Schlacke stark vom Input beeinflusst werden (z.B. Zunahme von Cu und Zn durch die Mitverbrennung von RESH).

in mg/kg TS		Kehricht mit Klärschlamm	nur Kehricht	Kehricht mit RESH
Zusatzbrennstoff	Gew.-%	12.1	0	14
TOC	g/kgTS	64	39	25
Ctot.	g/kgTS	78	51	35
Antimon	mg/kgTS	85	65	110
Blei	mg/kgTS	1300	1300	1400
Cadmium	mg/kgTS	10	9	10
Kupfer	mg/kgTS	2700	2600	6000
Quecksilber	mg/kgTS	220	530	66
Zink	mg/kgTS	4000	3900	6000
Zinn	mg/kgTS	360	220	390

*Tabelle 5-3: Stoffkonzentrationen in die Schlacke in KVA 1 für verschiedene Versuche (Kehricht mit Klärschlamm, nur Kehricht, Kehricht mit RESH).*

- Bezüglich des Schlacke-Ausbrands, gemessen mit dem TOC, zeigten die Messungen in KVA 1 eine deutliche Abhängigkeit vom Abfallinput: Bei Siedlungsabfall mit 12 Gew.-% Klärschlamm-Zudosierung 6.4 Gew.-% TOC, bei Kehricht alleine 3.9 Gew.-% TOC und bei 14 Gew.-% RESH-Zudosierung 2.5 Gew.-% TOC. Auch in der KVA 2 war der Unterschied des Kohlenstoffgehalts mit und ohne RESH signifikant (1.8 Gew.-%, 1.2 Gew.-%). Der TOC-Wert ist bei 0.53 Gew.-% (mit Resh) und bei 0.47 Gew.-% (ohne Resh).

	KVA 1			KVA 1		KVA 2/KVA 1
	mit Klärschlamm	nur Kehricht	mit RESH	mit Resh	nur Kehricht	nur Kehricht
C	0.043	0.032	0.020	0.009	0.013	41%
Sb	0.351	0.272	0.227	0.229	0.258	95%
Pb	0.847	0.730	0.554	0.464	0.374	51%
Cd	0.223	0.183	0.142	0.085	0.070	38%
Cu	0.940	0.926	0.939	0.904	0.874	94%
Hg	0.037	0.099	0.014	0.053	0.125	126%
Zn	0.503	0.467	0.256	0.350	0.370	79%
Sn	0.690	0.470	0.260	0.510	0.470	100%

*Tabelle 5-4: Transferkoeffizienten in die Schlacke in den beiden KVA )für verschiedene Versuche (Kehricht mit Klärschlamm, nur Kehricht, Kehricht mit RESH) inkl. dem Vergleich zwischen den Transferkoeffizienten in den Versuchen nur mit Kehricht.*

**Morf et al., 2000** untersuchten in der MVA Wels in Österreich den Einfluss von Prozess- und Müllinputparametern auf die Transferkoeffizienten von Schwermetallen. Der Versuch an der Grossanlage zeigte, dass Inputparameter einen Einfluss auf die Verteilung von Schwermetallen in der Feuerung haben können. Bei der im Versuch vorherrschenden Variationsbreite der Inputparameter konnte in diesem Falle eine signifikante Korrelation zwischen dem Chlorgehalt und dem Cu-Transfer in die Schlacke festgestellt werden. Mehr Chlor im Müll ergab einen grösseren Cu-Transfer ins Rohgas, d.h. einen kleineren Eintrag in die Schlacke. Andere Korrelationen sind zwar auch feststellbar, aber infolge der Versuchsbedingungen als nicht signifikant zu erkennen. Ein höherer Heizwert oder ein grösserer Feinanteil im Müll z.B. bewirkte einen kleineren Schwermetall-Transfer vom Abfall in die Schlacke.

**Fazit:**

- Deutliche Unterschiede zwischen den Transferkoeffizienten in KVA mit unterschiedlicher Prozesskonzeption bzw. unterschiedlichen Technologiestandard bei ähnlichem Abfallinput sind feststellbar.
- Bezüglich des Transfers von diversen Metallen und Nichtmetallen in die Schlacke und des Schlacke-Ausbrands (gemessen als TOC) zeigen Messungen in Grossanlagen eine deutliche Abhängigkeit vom Abfallinput (Kehricht mit/ohne Klärschlamm, Kehricht mit/ohne Resh).
- In grosstechnischen Versuchen ist bei höherem Heizwert des Abfalls der Gesamtkohlenstoffgehalt der Schlacke (trotz grösserem Kohlenstoffgehalt im Abfall) signifikant tiefer.

## 5.2 Erkenntnisse aus Versuchen im Labor und in Pilotanlagen

**Wanke et al. (1996)** zeigten in Versuchen auf der Pilotverbrennungsanlage TAMARA des Forschungszentrums Karlsruhe, dass der Heizwert als wichtiger Abfallinputparameter einen starken Einfluss auf den TOC-Gehalt der Schlacke ausübt. Wegen der höheren Temperatur am Rostende einer Rostfeuerung mit Parallelströmung (Flussrichtung des Mülls auf dem Rost in gleicher Richtung wie Strömung des Rauchgases vom Einfülltrichter bis zum Rostende, bevor des in die Sekundärverbrennungszone strömt) ist der Effekt im Unterschied zu einem Rost mit Abzug der Rauchgase über der Rostmitte (Mittelströmung: Abzug des Rauchgases in Richtung Sekundärverbrennungszone etwa in der Mitte der Rostlänge) ausgeprägter.

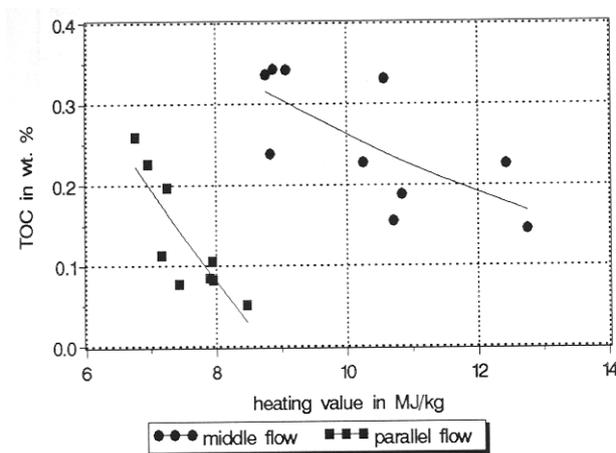


Abbildung 5-1: TOC-Gehalt in der Schlacke als Funktion des unteren Heizwertes des Müllinputs (Quelle: Wanke et al., 1996)

An der TAMARA durchgeführte Versuche (Hunsinger et al., 1994) zur Ermittlung der Einflüsse von Brennstoff- und Feuerungsparameter auf das Freisetzungsverhalten von Elementen aus dem Gutbett bei der Verbrennung auf dem Rost ergaben eine Erhöhung der Freisetzungsraten mit steigendem CI-Gehalt im Abfallinput. Hohe Müllfeuchten verringern hingegen die Freisetzung aus dem Gutbett für Elemente, wie z.B. K, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Na, S (siehe Abbildung 5-2). Auch geringere Primärluftmengen vermindern die Freisetzungsraten von Elementen aus dem Müllbett.

Weil der Transferkoeffizient in die Schlacke – mit Ausnahme von Pb – relativ hoch ist, haben diese Veränderungen infolge der Inputparameter eine untergeordnete Bedeutung auf die Schlackekonzentrationen. Für den feinpartikulären Anteil könnte dieser Effekt allerdings von grösserer Bedeutung sein. Für den Abgaspfad sind diese Effekte bedeutend. Die Metallaus-

träge in die Flugasche werden bei niedrigen Müllfeuchten deutlich gesteigert. Die Kupferfreisetzung in den Abgaspfad zum Beispiel erhöht sich bei der Reduzierung der Müllfeuchte von 44% auf 20% um Faktor 5!

Steigende Cl-Müllinputgehalte hatten für Cu erhöhte (vermutlich infolge verbleibender Cu-Chloride in der Schlacke), für Pb niedrigere Elutionsraten für die Schlacke (DEV-S4) zur Folge. Sonst konnten keine Veränderungen festgestellt werden.

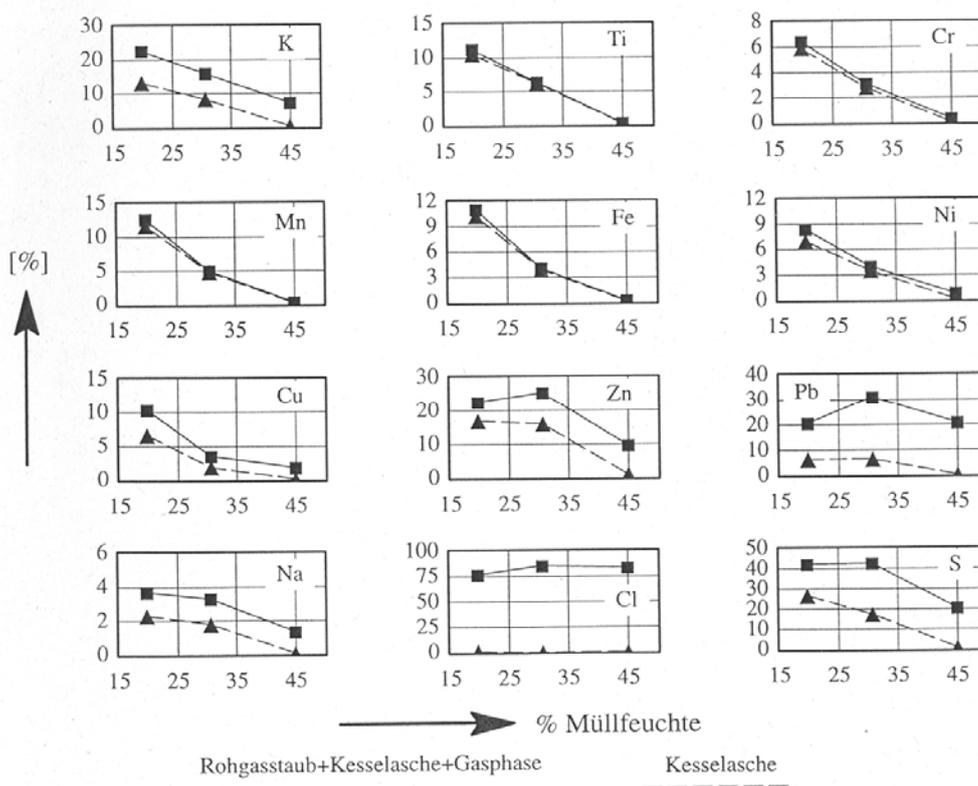


Abbildung 5-2: Einfluss der Müllfeuchte in % auf die Elementfreisetzungsraten (= Transferkoeffizient aus dem Müllbett ins Rohgas, bzw. alles was nicht in der Schlacke endet) in % (Quelle: Hunsinger et al., 1994)

**Häusler, G. (1997)** untersuchte in seiner Diplomarbeit anhand von Daten aus vielen Messreihen an der Pilotanlage TAMARA im Forschungszentrum Karlsruhe den Einfluss von Prozess- und Inputvariationen auf die Transferkoeffizienten ausgewählter Stoffe in der Rostfeuerung. Er kam dabei zu folgenden Schlussfolgerungen:

Den stärksten Zusammenhang mit der Höhe der Metallfreisetzung ins Rohgas (Entfrachtung aus der Schlacke) weisen auf:

- die Menge des Rohgasstaubes bei Eisen
- die Zudosierung von Kupfer (in organischen und anorganischen Verbindungen sowie von elementarem Kupferpulver) bei Kupfer

- der HCl-Gehalt des Rauchgases bei Zink

Der HCl-Gehalt im Rohgas (Cl-Abfallinput) hat auch einen spürbaren positiven Einfluss auf die Pb-Freisetzung. Eine Erhöhung des unteren Heizwerts des Abfallinputs erhöht den Fe- und Cu-Transfer ins Rohgas.

**H. Belevi** hat in seiner Habilitationsschrift „Environmental engineering of MSW incineration“ (Belevi, 1998) anhand von Messungen im Labor und eines Vergleichs in Grossanlagen Hypothesen für Faktoren, welche die Qualität der Verbrennungsprodukte von KVA beeinflussen aufgestellt. Er ermittelte anhand von Laborversuchen, dass Vorkommen und Verteilung der Elemente im Input (als Festkörper oder in leicht aus dem Gutbett austragbare anorganische oder organische Inputgüter) einen Einfluss auf die Stoffverteilung von Elementen im Verbrennungsprozess haben können. Physikalische und chemische Bedingungen im Gutbett wie Temperatur, Redox-Bedingungen, Chlor-Gehalt und Gehalt von anderen Reaktionspartnern, wie Sauerstoff oder Chlor spielen eine Rolle beim Transfer bestimmter Stoffe in die Schlacke. Erhöhte Temperatur hat für die meisten Elemente einen kleineren Transfer in die Schlacke zur Folge (Ausnahme: Mo, Sb, As). Ein höherer Cl-Gehalt im Feuerraum verkleinert den Transfer von Mo, Sb, Zn, Cu, As und Sn in die Schlacke. As und Sb-Transfer in die Schlacke ist kleiner unter reduktiven statt oxidativen Bedingungen. Verringerter Sauerstoff- und Chlorvorkommen im Rohgas beeinflusst den Transfer von Mo, Zn, As, Sn und Cd ins Rohgas negativ. Auch ein Einfluss scheint die Kinetik im Gutbett, wie Verweilzeit und Mischverhältnisse zu haben.

**Fazit:**

Pilotanlagenversuche bestätigen die Inputabhängigkeit der Schlackeparameter ähnlich wie in Grossanlagen gemessen und liefern interessante zusätzliche Erkenntnisse:

- Der Heizwert als wichtiger Abfallinputparameter hat einen starken Einfluss auf den TOC-Gehalt der Schlacke. Aber auch z.B. der Cu-Transfer wird davon beeinflusst.
- Erhöhte Freisetzungsraten aus dem Rostbett bei steigendem Cl-Gehalt im Abfallinput. Hohe Müllfeuchten verringern hingegen die Freisetzung aus dem Gutbett.
- Rohgasstaubmenge (Feinanteil im Abfallinput), Art des Metallvorkommens im Müll beeinflussen den Schlacketransfer z.B. für Cu, Fe, Zn.
- Steigende Cl-Müllinputgehalte hatte für Cu erhöhte, für Zn niedrigere Elutionsraten der Schlacke (Auslageverfahren DEV-S4) zur Folge.

## 6. Einfluss der Prozessführung auf die Schlackequalität

### 6.1 Erkenntnisse aus grosstechnischen Versuchen

**Phillip Morf** untersuchte vor 12 Jahren in seiner Diplomarbeit in den drei KVA Oftringen, Winterthur und Hagenholz den Einfluss der Verbrennungstechnik auf den Ausbrand in KVA (Morf, Ph., 1996). Mit der getroffenen Wahl konnten drei verschiedene Rostsysteme untersucht werden (Oftringen: Noell Vorschubrost; Winterthur: Martin Rückschubrost; Hagenholz: Widmer& Ernst: Horizontal-Vorschubrost). Feste Rückstände (Schlacke, Elektrofilter- und Kesselasche) wurden analysiert und Betriebsparameter erfasst. Analysiert wurden elementarer (EC), organischer (OC) und anorganischer (IC) Kohlenstoff. In der vorliegenden Arbeit erlaubte das Versuchskonzept nicht die Untersuchung des Einflusses der apparativen Ausrüstung (eingesetzter Rost etc.) auf den Ausbrand, da die KVA während der Probenahme deutlich unterschiedliche Betriebszustände aufwiesen. Als geeignete Parameter zum Vergleich des Betriebs unterschiedlicher Rostsysteme eignen sich die beiden Parameter (Rostwärmebelastung und Luftüberschuss).

Die Messungen zeigten folgende Zusammenhänge:

Schlacke:

- In der Schlacke dominieren in allen Fällen der EC gegenüber dem OC (EC primär als Folge von unvollständiger Verbrennung). OC und EC in der Schlacke sind offensichtlich abhängig von der gewählten Luftführung.
- Die Messungen zeigten, dass der Lastzustand der KVA einen wesentlichen Einfluss auf den TOC-Gehalt der Schlacke hatte. Der Betrieb deutlich unter- und oberhalb des 100% Lastfalls zeigte in diesen Versuchen einen schlechteren Ausbrand als beim Betrieb bei Volllast, wobei der Autor zu Recht auch auf den Einfluss der Abfallzusammensetzung/Heizwert auf den Ausbrand hinweist, der unter Umständen entscheidend sein kann. Diese wurde aber nicht im Detail untersucht.
- Für Schlacke konnte ein gewisser Zusammenhang zwischen dem TOC- Gehalt der Schlacke und dem Anteil von nur OC (ohne EC) im TOC in der Schlacke gezeigt werden. Die Vermutung von Ferrari (Ferrari& Belevi, 1995), dass das OC/TOC-Verhältnis der Schlackeproben direkt vom Ausbrand (TOC) abhängig sei, konnte in den Messreihen jedoch nicht hinreichend bestätigt werden.

Stäube:

- In den Stäuben dominiert EC (90%) gegenüber dem OC (10%) noch viel deutlicher als in der Schlacke. Kesselstäube stellen eine sensible Grösse für unterschiedliche Feuerungsbedingungen dar. Das Verhältnis scheint aber unabhängig vom TOC zu sein.
- Die TOC-Gehalte in der feinpartikulären Kesselasche korrelieren positiv mit der Rostwärmebelastung (siehe Abbildung 6-1).
- Generell:
- Der Vergleich der drei Anlagen zeigte, dass ein guter Ausbrand in der Schlacke nicht auch ein guter Ausbrand in den Stäuben (Kessel, EF) bedeutet und umgekehrt.
- Die Wahl der Stöchiometrie scheint den EC zu beeinflussen. Luftüberschusszahlen (Lambda) im Bereich 1.5 bewirken im Gegensatz zu höheren Lambda-Werten höhere EC-Werte in der Schlacke (vermehrte Verkohlung des Brenngutes).

Bei der Interpretation der Versuche wird auch vom Autor auf die Schwierigkeit der Durchführung solcher Versuche hingewiesen, um richtige Schlussfolgerungen zu ziehen.

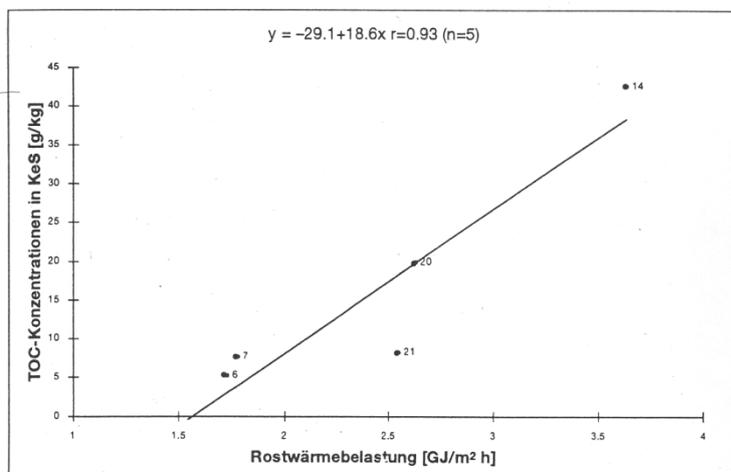


Abbildung 6-1: Rostwärmebelastung vs. TOC Konzentration in Kesselasche (KeS) (Quelle: Morf, Ph., 1996)

**Knorr et al., (1999)** haben in einem grossen deutschen Verbundforschungsvorhaben „Rückstände aus der Müllverbrennung – Chancen für eine stoffliche Verwertung von Aschen und Schlacken“ im Zeitraum 1995 bis 1998 in fünf bayerischen MVA mit Rostfeuerung Qualitätsaspekte von Reststoffen und Einflüsse darauf untersucht. Einer der Arbeitsschwerpunkte war die Untersuchung des Einflusses der Anlageauslegung und –betriebsweise auf die Reststoffeigenschaften. Neben konventionellen Rostöfen wurde auch das Sycom<sup>®</sup>-Verfahren von

Martin untersucht. Der Unterschied zu den konventionellen Öfen besteht im Wesentlichen in der Gutoberflächentemperatur von rund 1060 bzw. 1200 °C durch eine Sauerstoffanreicherung bei gleichzeitiger Reduktion des Primärlufteinsatzes. Zusätzlich wird dabei Sekundärluft teilweise durch rezirkulierendes Abgas ersetzt. Die Erkenntnisse aus der Auswertung des Einflusses der Anlagekonzeption sowie des Rosttyps auf die Schlackequalität können wie folgt zusammengefasst werden:

- Es konnte kein Einfluss der unterschiedlichen Anlagenkonzeption und Rostsysteme auf das Auslageverhalten, auf den Phasenaufbau sowie auf die anorganischen Elementgehalte der Schlacken nachgewiesen werden.
- Hingegen konnten für die verschiedenen Anlagen signifikante Unterschiede bezüglich des Glühverlustes und des Gesamtkohlenstoffes aufgezeigt werden. Es gelang anhand der Messdaten aber nicht eine eindeutige Zuordnung der Ausbrandgüte zu bestimmten verfahrenstechnischen Eigenschaften der Anlage vorzunehmen.
- Es besteht nur ein begrenzter Einfluss auf den Gehalt und (kongenere) Muster der untersuchten organischen Verbindungsklassen (Dioxine, PAK, PCB etc.).
- Eine Verbesserung des Schlackeausbrands oder eine Herabsetzung der Eluierbarkeit von Schwermetallen aus der Schlacke durch eine Veränderung der Luftführung bzw. durch den teilweisen Ersatz der Sekundärluft durch Wasserdampf lässt sich nicht zweifelsfrei erkennen.
- Mit dem Sycom<sup>®</sup>-Verfahren kann der Schlackeausbrand signifikant verbessert werden. Die Erhöhung der Gutbetttemperatur führt zu einer verstärkten Sinterung und damit zu einer Vergrößerung der anfallenden Rostschlacken.
- Mit dem Sycom<sup>®</sup>-Verfahren können die Transferkoeffizienten für die Elemente auf die Reststoffe nicht signifikant verändert werden.

**Morf et al., 2000** untersuchten in der MVA Wels in Österreich den Einfluss von Prozess- und Müllinputparametern auf die Transferkoeffizienten von Schwermetallen. Der Versuch an der Grossanlage zeigte, dass Variationen der Prozessparameter im Normalbetrieb einer modernen MVA keinen signifikant messbaren Einfluss auf den Transfer der untersuchten Metalle Pb, Cd, Zn und Cu in die Schlacke haben.

**Rubli, 2000** untersuchte in seiner Arbeit den Verbrennungsprozess der MVA in grosstechnischen Versuchen in drei Klärschlammverbrennungen und zwei KVA. Ziel der Arbeit war die Entwicklung einer Methode, mit der die Temperatur- und Sauerstoffverhältnisse im Gutbett mittels Kohlenstoffspezies beschrieben werden können. Dabei stand auch die Frage zur Diskussion, ob durch eine gezielte Steuerung der Prozessbedingungen eine bessere Produktqualität erzeugt werden kann. Veränderungen der Temperatur-, Sauerstoffverhältnisse im

Feuerraum sowie die Verweilzeit des Abfalls auf dem Rost und in der Gasphase als wichtigste Einflussgrößen für den Mineralisierungsprozess wurden in verschiedenen Messreihen untersucht. Die Resultate zeigen den Einfluss der Verfahrenstechnik auf die Mineralisierung des organischen Kohlenstoffs. Folgende Schlussfolgerungen wurden dabei abgeleitet:

- Eine regelmässige Beschickung des Rostes und eine gute Abstimmung der einzelnen Rostgeschwindigkeiten untereinander bilden die Voraussetzungen für tiefe OC und EC-Konzentrationen; dies scheint allerdings einen geringen Einfluss auf den Verbrennungsprozess in der Gasphase zu haben.
- Kurzzeitige Veränderungen der Beladung auf dem Rost können den OC-Gehalt in der Schlacke um bis zu zwei sowie die EC-Gehalte um zwei bis drei Größenordnungen verändern.
- Die Gutbetttemperatur scheint in den Rostzonen zwei und drei (Entgasungs- und Vergasungsreaktionszone) ein entscheidender Faktor für das OC/EC Verhältnis in der Schlacke zu sein.
- Die Sauerstoffverhältnisse im Gutbett (Unterwindverteilung= Primärluftverteilung) korrelieren mit EC-Konzentrationen in der Schlacke (z.B. erhöhte Abfallmenge auf Rost → geringere Sauerstoffversorgung → erhöhte EC-Gehalte).
- Im Elektrofilterstaub zeigten sich höhere EC-Konzentrationen sowohl bei kleineren Mengen als auch bei verstärkten Schwankungen der zugeführten Platten- und Sekundärluft.
- Die Schwermetalltransferkoeffizienten in den Staub korrelieren mit dem EC. Der Schwermetalltransfer in die Stäube wird z.B. für Zn bei erhöhter Gutbetttemperatur (beeinflusst über tiefe Mengen und gleichmässige Zufuhr des Unterwinds) signifikant erhöht (verstärkte Entfrachtung aus der Schlacke).
- Neben der Temperatur sind noch andere Faktoren für Transfer-Veränderungen verantwortlich, die nicht eruiert werden konnten.
- Die Erkenntnisse konnten für unterschiedliche Rosttypen gezeigt werden.

**Huter, Ch. (pers. Mitteilung):**

Im KHKW Hagenholz wurde im Rahmen von Versuchen über die Mitverbrennung von teilentwässertem Klärschlamm festgestellt, dass die Luftvorwärmung (LUVO) der Primärluft bedeutend zur Verbesserung des Ausbrandes im Sinne einer Senkung des TOC beiträgt.

**Fazit:**

In Grossanlagen sind aus den berücksichtigten Untersuchungen folgende Erkenntnisse zum Einfluss von Prozesskonzeption und Prozessparametern auf die Schlackequalität gewonnen worden.

- In einer umfangreichen deutschen Studie konnte kein direkt messbarer Einfluss von Prozesskonzeption und Prozessparametern auf den **Phasenaufbau** sowie die **anorganischen Elementgehalte** der Schlacken nachgewiesen werden.
- Die Konzentrationen der verschiedenen Parameter in den **Eluaten** zeigen unabhängig vom Rostsystem zum Teil grosse Streubreiten (kein Zusammenhang zwischen Prozesskonzeption und Eluatwerten der Schlacke feststellbar).
- Ein signifikanter Einfluss von Prozesskonzeption und Prozessparametern zeigt sich bezüglich des **Glühverlustes** und des **Gesamtkohlenstoffes**.
- Ein signifikanter Einfluss besteht bezüglich **OC/EC** (Regelmässige Rostbeschickung, Abstimmung der Rostgeschwindigkeiten untereinander; kurzzeitige Veränderungen der Rost-Beladung; Gutbetttemperatur, Luftführung; Stöchiometrie<sup>1</sup>).
- Der **TOC-Gehalt** der Schlacke wird wesentlich beeinflusst durch den Lastzustand der KVA.
- Keine Beeinflussung der **Transfer der Metalle Pb, Cd, Zn und Cu** in die Schlacke durch Prozessparameter innerhalb der normalen Schwankungsbreiten im Betrieb einer heutigen KVA mit moderner Steuerungs- und Regelungstechnik konnte gemessen werden. Messungen zeigen aber, dass andererseits bei ähnlichem Abfallinput Transferkoeffizienten in die Schlacke (Hg, Cd, Pb) in KVA mit unterschiedlicher Prozesskonzeption (Rosttyp, -alter, Regelung) sich deutlich unterscheiden können (siehe Tabelle 5-4).
- Mit höherer Prozesstemperatur (stärkere Versinterung) wie z.B. auch beim Sycom<sup>®</sup>-Verfahren der Fall, können die **Transferkoeffizienten** von Stoffen in die Schlacke nicht signifikant verändert; jedoch kann damit der **Schlackeausbrand** signifikant verbessert werden.
- In Grossanlagen bedingen Anlagenoptimierungen, die wesentliche Verbesserungen bezüglich der Reststoffqualität ermöglichen, meist auch Neubauten oder grösseren Umbauten.

---

<sup>1</sup> Verhältnis zwischen Verbrennungsluft und Brennstoff (Luftüberschusszahl)

## 6.2 Erkenntnisse aus Untersuchungen in Pilotanlagen, im Labor und in Theorie

Zum Einfluss der Verfahrenstechnik und der Prozessbedingungen auf die Verbrennungsproduktqualitäten der Müllverbrennung gibt es zahlreiche Untersuchungen in Pilotanlagen, im Labor und mittels theoretischer Modelle. Viele Messungen wurden z.B. in Karlsruhe am Forschungszentrum unter Leitung von Dr. Vehlow mit den Pilotanlagen TAMARA und THERESA durchgeführt. Auch am PSI (Dr. Stucki, Dr. Wochele, u.a.) oder an der EAWAG (Dr. Belevi) wurden viele Versuchsreihen im Labormassstab durchgeführt. Solche Untersuchungen liefern wertvolle Grundlagen, um Zusammenhänge qualitativ zu verstehen. Deren Übertragbarkeit auf den Grossanlagenmassstab ist aber mit Vorsicht zu geniessen. Einige wichtige Resultate sind hier zusammenfassend dargestellt.

**Hunsinger et al. (1994)** zeigten in Messungen auf der TAMARA, dass die Verweilzeit und die Primärluftbewirtschaftung einen Einfluss auf das Freisetzungsverhalten von Elementen aus dem Gutbett ausüben. Eine Erhöhung der Verweilzeit des Brennguts führte zu einer geringen Erhöhung der Freisetzungsraten für (Cr, Ni, Zn) aus dem Müllbett auf dem Rost. Zudem führte diese Massnahme zu einer Erhöhung der Elutionsraten (DEV-S4) bei der Schlacke betreffend Pb. Eine Reduktion der Primärluft führte zu niedrigeren Freisetzungsraten aus dem Gutbett, weil aufgrund geringerer Strömungsgeschwindigkeiten nur noch feindisperse Teilchen aus dem Gutbett getragen werden. Dies führte zu höheren Elutionsraten infolge höheren pH-Werten (vor allem Pb), welche sich bei der Elution (DEV-S4) einstellten.

Der pH-Wert, welcher sich bei der Elution einstellt, ist ein dominierender Faktor für die Mobilität von Metallen aus der Schlacke. Die Versuche zeigten, dass eine hohe Stöchiometrie Ca/S und K/S, bedingt vor allem durch den absoluten Schwefelgehalt, niedrige pH-Werte zur Folge haben. Es zeigte sich zudem, dass bei einem niedrigen S-Inventar im Abfall ein Anstieg der Alkalinität mit steigender Feuerungstemperatur eintritt. Eine mögliche Erklärung dafür wird mit Bildungs- und Zersetzungsreaktionen von  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  angegeben. Das Verhalten von Schwefel in thermischen Abfallbehandlungsanlagen und dessen Einfluss auf den Metalltransfer in die Schlacke sowie deren Qualität hat Müller, 2005 in seiner Dissertation untersucht. Eine Zusammenfassung der Resultate befindet sich in Anhang 9.4.

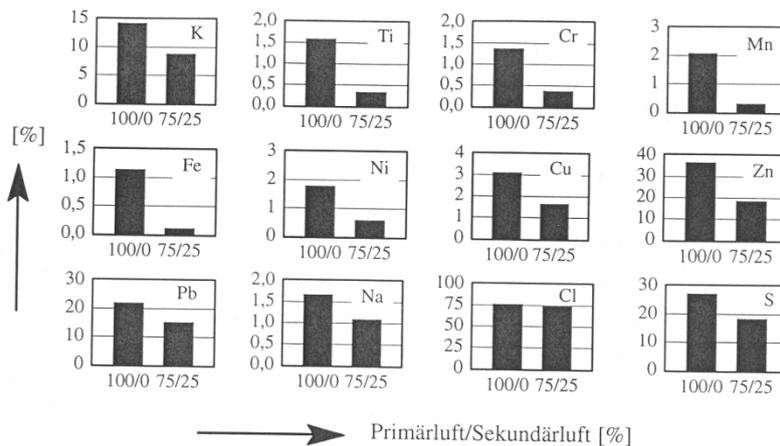


Abbildung 6-2: Einfluss des Primär-/Sekundärluftverhältnisses ( $P/S_1$ ) auf die Elementfreisetzungsraten (=Transferkoeffizient ins Rohgas) (Quelle: Hunsinger et al., 1994)

**Häusler (1997)** zeigte in seiner Diplomarbeit an der Pilotanlage TAMARA, dass die Strömungsführung des Rauchgases (Gleich- oder Gegenstrom) bei Pb einen grossen Einfluss auf die Metallfreisetzung ins Rohgas hat. Die Feuerraumtemperatur hat einen signifikanten Einfluss auf die Pb-Freisetzung, die Luftüberschusszahl ( $\lambda$ ) auf den Zinkaustrag und das Rohgasvolumen infolge eingestellter Stöchiometrie (Verhältnis zwischen Verbrennungsluft und Brennstoff = Luftüberschusszahl) auf die Pb-Freisetzung.

**Belevi (1998)** hat in seiner Arbeit anhand von Messungen im Labor und eines Vergleichs in Grossanlagen Hypothesen für prozessbezogene Faktoren, welche die Qualität der Verbrennungsprodukte von KVA beeinflussen, aufgestellt. Er zeigte anhand von Laborversuchen, dass

- physikalische und chemische Bedingungen im Gutbett wie Temperatur, Redox-Bedingungen, Chlor-Gehalt und Gehalt von anderen Reaktionspartnern wie Sauerstoff oder Chlor und
- die Kinetik im Gutbett wie Verweilzeit im Gutbett und Mischverhältnisse die Stoffverteilung von Elementen im Verbrennungsprozess beeinflussen.

**Fazit:**

Pilotanlagenversuche bestätigen die in Grossanlagen nachgewiesene Prozessabhängigkeit der Schlackeparameter. Sie liefern zudem weitere interessante Erkenntnisse:

- Die Verweilzeit und die Primärluftbewirtschaftung haben einen Einfluss auf das Freisetzungsverhalten von Elementen aus dem Gutbett und auf die Elutionsraten von Schwermetallen (DEV-S4).
- In Versuchen zeigte sich ein möglicher Zusammenhang zwischen dem sich bei der neutralen Elution einstellenden pH-Wert und den Mol-Verhältnissen von Ca/S und K/S in der Schlacke. Eine hohe Stöchiometrie Ca/S und K/S, bedingt vor allem durch den absoluten (tieferen) Schwefelgehalt, hat niedrigere pH-Werte zur Folge (Begründung: geringer Sulfatbildung und verstärkte Bildung neutral wirkender, thermisch stabiler Silikate). Es zeigte sich auch, dass bei einem niedrigen S-Inventar im Abfall mit steigender Feuerrungstemperatur ein Anstieg der Alkalinität eintritt (Bildungs- und Zersetzungsreaktionen von  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ).
- Die Metallfreisetzung ins Rohgas wird stark beeinflusst durch die Strömungsführung des Rauchgases über dem Rost (Gleich- oder Gegenstrom), durch die Feuerraumtemperatur (beides für Pb), die Luftüberschusszahl (für Zn) und durch das Rohgasvolumen infolge eingestellter Stöchiometrie (für Pb). Eine höhere Freisetzrate wirkt sich positiv auf die Schlackequalität aus, in dem das Schadstoffpotential (Gesamtgehalte) reduziert wird.

## 7. Verbesserung der Schlackequalität

### 7.1 Ziel und Lösungsansatz

Heute nass ausgetragene Kehrriechtschlacke aus KVAs kann nicht unmittelbar in Endlagerqualität „produziert“ werden. Die Schlacke kann aber so produziert werden, dass eine reduzierte Nachsorgedauer des diesbezüglichen Schlackenkompartiments erwartet werden kann, d.h. deren Sickerwasser sollte nach einer verkürzbaren Nachsorgezeit ins Oberflächengewässer eingeleitet werden können. Ein „guter Ausbrand“ des Kehrriechts wirkt sich positiv auf die mittels Grenzwerten geregelten Eluateigenschaften des Kehrriechts aus und wird auf Grund der Erkenntnisse aus der Literatur und Auswertungen aktueller Messungen als Schlüsselgrösse zum Erreichen einer verkürzten Nachsorgedauer betrachtet.

Tiefere Gesamtmetallgehalte - erreicht mittels einer Nichteisenmetall-Entfrachtung aus der Schlacke - wirken sich positiv auf die Langfristsicherheit der Schlackendeponien aus. Gleichzeitig kann damit ein wichtiger Beitrag zur Sicherung und der Ressourcenerhaltung geleistet werden.

### 7.2 Zielkritische Parameter

#### 7.2.1 Sickerwasserqualität gemäss Einleitungsbedingungen

Bei Betrachtung von Sickerwässern aus langjährigen Schlackekompartimenten zeigen sich folgende Parameter, die einer Einleitung ins Oberflächengewässer entgegenstehen:

- als gewässerrelevante Hauptemittenten DOC und Ammonium sowie die Gewässertoxizität (Algen- und Daphnientoxizität)
- als weitere allerdings nur phasenweise kritische Parameter: pH, Cu-Eluat, Aussehen, Geruch und GUS
- vermutlich sekundär aber da nur wenige Daten vorhanden sind, sind auch Sulfit, Sulfid, Nitrit, Phenole und AOX in die Beurteilung einzubeziehen.

**Betreffend den „gewässerkritischen“ Parametern des Sickerwassers wird gefolgert, dass**

**→ das Erreichen möglichst tiefer Werte im Schlackeneluat für das spätere Eluatverhalten in der Deponie vorteilhaft ist und daher anzustreben sei**

**Klärungsbedarf** besteht inwieweit die Inhomogenität des Schlackekörpers sowie präferentielle Fliesswege zu einer raschen pH-Senkung und damit zu einer Schwermetallmobilisierung führen können.

## 7.2.2 Schlackenqualität

Die Untersuchungen der KVA-Schlacken zeigen, dass im Hinblick auf die Anforderungen der Reststoffqualität bei einzelnen Proben der zulässige pH sowie die Cu- und Sulfid-Eluatgrenzwerte leicht, der BSB<sub>5</sub>-Grenzwert jedoch deutlich überschritten wird. Ferner wird eine hohe Gewässertoxizität festgestellt. Die ökotoxikologischen Tests im Hinblick auf die Abwasserreinigungen fallen allerdings konsequent gut aus (Bakterien- bzw. Nitrifikantentoxizität).

### **Auswirkungen eines guten Ausbrands:**

- Ein „guter Ausbrand“ des Kehrichts (= möglichst hoher Mineralisierungsgrad für die organische Materie, d.h. ca. 0.5-1.0%) gewährleistet in der Regel, dass die Anforderungen an Reststoffdeponien eingehalten werden (Ziff. 2 Anh. 1 TVA) und trägt positiv zum Umweltverhalten der abgelagerten Schlacke bei.
- Bei einem tiefen TOC-Gehalt für den gewässerrelevanten Hauptemittenten DOC ein tiefer DOC-Eluatwert resultiert.
- Der angestrebte möglichst gute Ausbrand hätte mit grosser Wahrscheinlichkeit einen positiven Effekt auf die Ammoniumwerte sowie organische N-, S-Verbindungen sowie die Gewässertoxizität namentlich die Algen- und Daphnientoxizität (Verkürzung der Nachsorge)
- die Reduktion der organischen Substanz sowie der N- und S-Verbindungen zur Verhinderung eines raschen Abbaus der Alkalinität beiträgt und damit präventiv im Hinblick auf die Schwermetallremobilisierung wirkt (Langzeitsicherheit).

## 7.3 Operative und qualitative Anforderungen im Hinblick auf die Schlackequalität (Empfehlungen)

### 7.3.1 Empfehlung 1: Aufnahme von Anforderungen bezüglich der Qualität ins Betriebsreglement

Es wird vorgeschlagen, dass im Betriebsreglement bezüglich der Qualität von Schlacke neu folgende zwei Aspekte aufgenommen werden:

1. Implementierung eines kontinuierlichen Verbesserungsprozesses (Kapitel 7.3.1.1)
2. Regelmässige Messung definierter (Leit-)parameter (Kapitel 7.3.1.2)

#### 7.3.1.1 Kontinuierlicher Verbesserungsprozess

***Im Betriebsreglement wird folgendes festgehalten:***

- Die KHKW sind bestrebt, einen kontinuierlichen Verbesserungsprozess betreffend des primär zielkritischen Parameters „Ausbrand“ bestimmt als TOC zu implementieren.
- Die KHKW sind bestrebt, durch die Metallabscheidung aus Schlacke die Restmetallgehalte in der aufbereiteten Schlacke im Sinne eines kontinuierlichen Verbesserungsprozesses möglichst tief zu halten.

Dabei sind folgende positiven Effekte zu erwarten:

- Qualität ist per se ein Anreiz für eine moderne Verbrennungsanlage
- Ein tiefer TOC bewirkt eine Reduktion des DOC (im Eluattest).
- Ein tieferer DOC reduziert den Cu-Eluatgehalt (Einhaltung TVA-Eluatgrenzwert) und den BSB<sub>5</sub>-Wert.
- Der angestrebte möglichst gute Ausbrand hätte mit grosser Wahrscheinlichkeit einen positiven Effekt auf die Ammoniumwerte im Eluat, organische N-, S-Verbindungen sowie die Gewässertoxizität namentlich die Algen- und Daphnientoxizität (Verkürzung der Nachsorge).
- Die Metallentfrachtung der Schlacke liefert einen wertvollen Beitrag zur Ressourcenschonung (Einsparung von Primär-Metallverbrauch), zum Klimaschutz (CO<sub>2</sub>-Einsparungen) sowie einen wichtigen Beitrag zur Deponie-Langzeitsicherheit.

### 7.3.1.2 Messungen der (Leit-)Parameter

**Im Betriebsreglement wird folgendes festgehalten:**

Die Zürcher KHKW führen zur Überprüfung des kontinuierlichen Verbesserungsprozesses und zur Verbesserung der Datenbasis nach vorgegebener einheitlicher Methodik und vorgegebener Messfrequenz regelmässig Messungen der zielkritischen Leitparameter, wie in Tabelle 7-1 definiert, durch.

Messprogramm	Parameter:	Häufigkeit	Vorgehen
„Basis-Programm“	TOC, TIC, GV, Säurebindungsvermögen, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Hg, Zn, EOX, H, N, S und P	1x/Jahr (2 Wochen-Pr.)	Identisch zur ZAV Messung im Feb. 08, siehe Anhang) bzw. anpassen auf in Revision stehende TVA
	Parameter gemäss TVA Reststoff		
	Toxizität: identisch der Wahl im Feb. 2008 (siehe Anhang) [Toxizitätstests teilweise reduzieren zugunsten Leitparameter]		
“Leitparameter”	TOC	Zusätzlich AWEL: 3x/Jahr ZAV: 1/Jahr) (2 Wochen-Pr.)	Identisch zur ZAV Messung im Feb. 08, siehe Anhang)
	DOC, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Cu, pH, S <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
„Betriebsparameter“	- GV - optische Kontrolle - CO	- 1x pro Monat - routinemässig - Dauermessung	gemäss ZAV-Vorgabe
<b>Allgemeine Anforderung:</b> Alle Messungen erfolgen je nach Rahmenbedingungen vor Ort entweder an einer Ofenlinie des KHKW oder als Mischproben aller Ofenlinien der KHKW			

Tabelle 7-1: Messungen, deren Häufigkeit und des Vorgehens sowie der (Leit-)parameter für Zürcher KHKW. Hg, EOX ev. nur zu Beginn messen.  $C_{tot} - TOC = TIC$  (berechnet).  $C_{tot} = C$ .

### 7.3.2 Empfehlung 2: Auswertung und Entwicklung von Zielwerten

Zur erfolgreichen Umsetzung des kontinuierlichen Verbesserungsprozesses wird empfohlen, dass der ZAV in Kooperation mit dem AWEL in den nächsten zwei Jahren folgende Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten implementiert und verfolgt:

**Bezüglich des Leitparameters TOC für einen möglichst guten „Ausbrand“:**

- Auswertung und Vergleich der Messresultate in allen Zürcher KHKW mit den Messungen der laufenden Stoffbuchhaltung in der KEZO Hinwil.
- Definition des Zielwerts TOC und allenfalls weiterer kritischer Parameter → nach 1 Jahr provisorische Zielwerte festlegen

**Bezüglich der Metallentfrachtung der Schlacke:**

- (Weiter-)entwickeln einer Methodik zur Bestimmung der Effizienz der Entfrachtung sowie des Restgehalts an partikulären Metallen zur Bestimmung des technischen Nutzungspotentials. Ausgangspunkt ist das Vorgehen von Morf/Bachema (siehe Anhang 9.8.3). Ziel ist eine routinemässig anwendbare, zuverlässige und reproduzierbare Methodik. Im Idealfall ergäbe sich daraus ein Analysetool für den Onlinebetrieb. Lead AWEL in Zusammenarbeit mit dem ZAV.
- Vergleich der Messresultate in allen Zürcher KHKW mit den Messungen der laufenden Stoffbuchhaltung in der KEZO Hinwil.
- Durchführung von speziellen Metallentfrachtungsversuchen
- Anwendung der Metallabscheidung mit einer „zeitgemässen“ Technologie. Nach Entwicklung der Methodik für die Bestimmung des Abscheidegrads und technischem Potential, soll ein Zielwert für den Abscheidegrad festgelegt werden.
- Spezielle Versuche zu Input und Prozessvariationen (Grenzwertdiskussion, Sonderabfälle: RESH, Sportplatzbeläge, ...) sind noch notwendig (Verbesserung der Datenbasis).

Beide Aktivitäten sollen helfen die Datenbasis einheitlich zu erfassen und zu verbessern. Dies ist notwendig für das verlässliche Festlegen von Zielwerten wie auch als Basis für das Controlling des kontinuierlichen Verbesserungsprozesses.

### **7.3.3 KHKWs (Betriebsbewilligungen)**

Verantwortlich für den Betrieb des kontinuierlichen Verbesserungsprozesses, der Messung der (Leit-)parameter sowie für die diesbezügliche Dokumentation ist jedes KHKW. Die Anstrengungen zum kontinuierlichen Verbesserungsprozess, die ermittelten Daten werden im Jahresbericht der einzelnen Anlagen kommuniziert und bewertet. Die Unsicherheit der Messungen soll bei der Beurteilung der Resultate berücksichtigt werden. Nach der Erhebung der Daten nach 2 Jahren ist vorgesehen, dass das AWEL zusammen mit den Anlagebetreibern anhand der verbesserten Datenlage den Stand der Technik definiert und anzustrebende Zielwerte festlegt.

### **7.3.4 Schlackendeponierung (AWEL-Ziel)**

Ab Ende 2012 ist die Ablagerung von Schlacke und andern Abfällen auf Reaktordeponien gemäss kantonaler Abfallplanung nicht mehr vorgesehen bzw. die Abfälle sollen in nachsorgemem oder –freiem Zustand abgelagert werden. Die kontinuierliche Verbesserung der Schlackenqualität gemäss Kapitel 7.3 ist ein relevanter Schritt in diese Richtung.

## 7.4 Potential höherer Qualitätsziele

Welche Wirkung und Grenzen bei höheren Qualitätszielen zu erwarten sind, ist im Folgenden zusammengefasst.

### Nachsorge mittelfristig

- **Wirkung:**
  - Beitrag zur Entlastung der (kurz-/mittelfristigen) Nachsorge ist möglich
  - Benchmark führt zur Annäherung der verschiedenen KHKW
- **Grenzen:**
  - Die gemäss Kap. 7.3 angestrebte, kontinuierliche Verbesserung der Schlackenqualität führt voraussichtlich noch nicht zur nachsorgefreien Schlacken-deponie (z.B. Ammonium/Ammoniak, Gewässertoxizität)

### Nachsorge langfristig

- **Wirkung:**
  - Die Metallentfrachtung führt betreffend einiger Schwermetalle zu geringeren Gehalten und damit zu kleineren Risiken betreffend der Langfristmobilisierung und Auswaschung
  - Die Metallentfrachtung führt zu einer Reduktion der H<sub>2</sub>-Freisetzung
- **Grenzen:**
  - Auch nach einer hohen Metallabscheidung liegt insgesamt immer noch eine totale Restkonzentration von ca. 1-2% der Schwermetalle in Form von Metallsalzen oder in kleinstpartikulärer Form vor, die mit heutigem Stand der Technik nicht oder nur mit unverhältnismässigem Aufwand entfernt werden können.

## 8. Literatur

- Baccini P., Gamper, B. (1994) Deponierung fester Rückstände aus der Abfallwirtschaft, - Endlager-Qualität am Beispiel Müllschlacke, vdf.
- Bayer. Landesamt für Umweltschutz (Hrsg.), (2002) Verwertung von Rostschlacken aus der thermischen Abfallbehandlung im Rahmen von Bauvorhaben : Geochemische und umweltrelevante Eigenschaften des Schlackenkörpers unter den in der Verwertungspraxis üblichen Einbaubedingungen, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Augsburg, 2000.
- Hunsinger H., Merz A., Vogg, H.: Beeinflussung der Schlackequalität bei der Rostverbrennung von Hausmüll. GVC-Symposium „Abfallwirtschaft – Herausforderung und Chance, Würzburg 17.–19. Oktober 1994.
- Belevi H., Agustoni-Pahn N., Baccini P. (1993): Influence of organic carbon on the longtem behaviour of bottom ash monofills, Proceedings Sardinia 93, Fourth International Landfill Symposium, Cagliari, Italy.
- Belevi, H, Johnson C.A., Lichtensteiger T., Rich, H.W., Zeltner, C. (1992) Charakterisierung der Schlacke und ihrer Wechselwirkungen. In Emissionsabschätzung für Kehrichtschlacke unter verschiedenen Ablagerungsbedingungen (Projekt EKESA, Auftragsgemeinschaft Kantone AG und ZH. Projektleitung und Vertrieb: B. Stäubli, Amt für Gewässerschutz und Wasserbau des Kt. Zürich, Kap. IV, 20-21.
- Belevi, H. (1998) Environmental engineering of municipal solid waste incineration, vdf Hochschulverlag AG, ETH Zürich.
- BUWAL (1990), Grundlagen zur Festlegung der Qualitätskriterien für MVA-Schlacke, im Hinblick auf ihre Verwertung im Strassenbau. Bericht über die Versuche mit Ofenschlacke aus der KVA 1 Zürich (Josefstrasse) des AWZ.
- Brombacher, Ch. (1994) Ökotoxikologische Untersuchung von Kehrichtverbrennungsrückständen mittels bakterieller Toxizitätstests, Diplomarbeit Uni Zürich.
- Bunge R., Eggenberger, U., Dreher, P., Eggimann, M. (2005) KVA nsand –Geochemische und physikalische Charakterisierung von KVA-Schlackensand zur Ablagerung auf TVA-Konformen Deponien inkl. Anhang, Fachstelle sekundär Rohstoffe, UMTEC im Auftrag des BAFU und AWEL.
- Cassina, E. (2007) Trockenaustrag – Mit Ressourcennutzung zum Endlager –Ein Standortbericht, Fachtagung VBSA vom 5.12.2007.
- Ferrari, S. (1997): Chemische Charakterisierung des Kohlenstoffs in Rückständen von Müllverbrennungsanlagen: Methoden und Anwendungen, ETH-Dissertation No. 12200.
- Fiertz, R., Bunge, R (2007) Trockenaustrag von KVA Schlacke –Zusammenfassung.
- Grabner, E., Hirt R., Petermann, R., Braun, R. (1979) Kehrichtschlacke: Eigenschaften – Deponieverhalten – Verwertung., Bericht, EAWAG.

- Häusler, G. (1997) Die Untersuchung des Einflusses von Prozess- und Inputvariationen auf die Transferkoeffizienten ausgewählter Stoffe in der Rostfeuerung, Diplomarbeit, TU Wien.
- Hellweg, S., Hofstetter, P., Hungerbühler, K. (2005), J. Cleaner Production 13 (2005) 301-320.
- Hunsinger, H., Merz, A, Vogg H. (1994), Beeinflussung der Schlackequalität bei der Rostverbrennung von Hausmüll, GVC-Symposium „Abfallwirtschaft – Herausforderung und Chance“, Würzburg 17.-19. Oktober 1994, Preprints S. 185-202.
- Huber, H., Jaros, M., Lechner P. (1996), Emissionsverhalten von MVA-Schlacke nach künstlicher Alterung, BOKU.
- Knorr W., Hentschel B., Marb C., Schädel S., Swerev M., Vierle O., Lay J. P.: Rückstände aus der Müllverbrennung: Chancen für eine stoffliche Verwertung von Aschen und Schlacken. Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Erich Schmidt Verlag, Berlin 1999.
- Kowalczyk U., Schirmer U., Truppat R. (1995): Differenzierung zwischen gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) und dem abbaubaren organischen Kohlenstoff (AOC) in Rostaschen von Verbrennungsanlagen für Hausmüll und hausmüllähnliche Abfälle, VGB Kraftwerkstechnik 75, Heft 11/95.
- Krebs, J., Belevi, H., Baccini, P. (1988) Long time behaviour of bottom ash landfills, presented at the ISWA 88 5th International Solid Waste Exhibition and Conference 11 -16 Sept 1988, Copenhagen, Denmark.
- Magel, G., Unzeitig, H., Heuss-Assbichler, S., Fehr, T., Gerthner, F. (2002), Wasserstoffproduktion auf einer Deponie für MV-Rückstände, Müll und Abfall 6, 02, 338-343.
- Morf, L. (2002) Die KVA als Instrument der Erfolgskontrolle in der Abfallwirtschaft der Schweiz, Endbericht, Pilotprojekt 2000-2001: KVA St. Gallen, KVA Weinfelden.
- Morf, L. (2006), Chemische Zusammensetzung verbrannter Siedlungsabfälle, Untersuchungen im Einzugsgebiet der KVA Thurgau, Umweltwissen Nr. 0620, Bundesamt für Umwelt, Bern, 2006.
- Morf L., Taverna, R., Buser, A. (2008), Schlackemonitoring in der KVA Thurgau im Jahr 2007, Endbericht GEO Partner AG.
- Morf, P (2006): Einfluss der Verbrennungstechnik auf den Ausbrand in Kehrichtverbrennungsanlagen. Diplomarbeit ETH Zürich, Februar 1996.
- Müller, Ch. (2005): Thermische Abfallbehandlung: Verhalten von Schwefel und dessen Einfluss auf die Produktqualität, Dissertation, Universität Innsbruck, Nov. 2005.
- Priester T., Köster R., Eberle S.H. (1996): Charakterisierung kohlenstoffhaltiger Bestandteile in Hausmüllverbrennungsschlacken unter besonderer Berücksichtigung organischer Stoffe, Müll und Abfall 6/96, S.387-398.

- Redle M. (1992): Sulfide in Kehrrichtschlacken, Diplomarbeit an der Abteilung für Abfallwirtschaft und Stoffhaushalt, EAWAG Dübendorf, CH.
- Vehlow J. (1995): State of the Art in Emissions Control and Residue Quality: A Rational Point of View. European conference "The Future of European Thermal Waste Treatment", Paris 7.–8. September 1995.
- Wanke T., Vehlow J., Mark F. E., Jean A. A (1996).: Co-combustion of E+E Waste and MSW in the Karlsruhe Test Incinerator TAMARA. Industrial Electrical Equipment and Environment MEIE '96, Versailles 17.–18. Juni 1996.
- Zeltner, Ch. (1998): Petrologische Evaluation der thermischen Behandlung von Siedlungsabfällen über Schmelzprozesse, Diss. ETH Nr. 12688.

## 9. Anhang

### 9.1 Kohlenstoffparameter in Rückständen

In Morf, 1996, werden Kohlenstoffparameter wie folgt charakterisiert:

- **Organischer Kohlenstoff** (OC, organic carbon) kommt in den festen Rückständen von KVA vor sowohl als Durchläufer (gar keine Mineralisation z. B. in Form von unverbranntem Papier), aber auch als Zwischenprodukt einer unvollständigen Verbrennung vor der Oxidation der Organika zu CO und CO<sub>2</sub>. OC beinhaltet u. a. hochmolekulare C-H-O-Verbindungen.
- **Elementarer Kohlenstoff** (EC, elemental carbon) tritt bei (unvollständigen) Verbrennungsprozessen als Russ auf. Die Bildung von Russ in KVA kann einerseits durch Sauerstoffmangel (Verkohlung infolge unausgewogenem Brennstoff-/Sauerstoffverhältnis) oder auch durch Abkühlen der Flammen, z. B. an Feuerraumwänden, verursacht werden (Bildung durch Gaskondensation). Auch EC kann Wasserstoff und Sauerstoff in funktionellen Gruppen an Oberflächen enthalten, was eine klare Trennung von OC und EC erschwert.
- **Anorganischer Kohlenstoff** (IC, inorganic carbon) bezeichnet den Kohlenstoff, welcher als Carbonat gebunden ist. Die Rolle des IC in KVA ist unklar: IC kann als Produkt bei Verbrennungsprozessen gebildet werden, könnte sich aber auch als Durchläufer in KVA verhalten. Möglicherweise von entscheidender Bedeutung im Falle der Schlacke sind chemische Prozesse im Schlackebadwasser, welche bei einem typischen pH-Wert von 12 durchaus zur Bildung von Carbonaten aus Calciumoxiden führen können.
- **Totaler organischer Kohlenstoff** (TOC, total organic carbon) entspricht der Summe von OC und EC.
- **Totaler Kohlenstoff** (TC, total carbon) entspricht der Summe von OC, EC und IC.

Es gelten mit den obigen „Definitionen“ folgende Beziehungen:

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC} = \text{OC} + \text{EC}$$

**Ferrari (1997)** hat sich in seiner Arbeit „Chemische Charakterisierung des Kohlenstoffs in Rückständen von Müllverbrennungsanlagen: Methoden und Anwendungen“ im Detail mit der Zusammensetzung des TOC und dessen Rolle bei der Genese und Diagenese der festen Rückstände auseinandergesetzt. Dabei wurde der TOC in die vier Fraktionen eingeteilt:

- (a) elementarer Kohlenstoff (EC) wird in der Verbrennung gebildet;
- (b) nicht extrahierbarer organischer Kohlenstoff (NEOC) bestehend aus unlöslichen Polymeren des Siedlungsabfalls (z.B. Cellulose), die auf dem Rost nicht umgewandelt wurden;
- (c) mit Wasser extrahierbarer organischer Kohlenstoff ( $\text{EOC}^{\text{H}_2\text{O}}$ ): Mehrheit wird in der Verbrennung gebildet, hauptsächlich aus niedermolekularen und sehr polaren Pyrolyseprodukten (z.B. aliphatische und aromatische Karbonsäuren). Die Ausbeute wurde mit der Bestimmung des DOC ermittelt (Rückschlüsse auf TOC-DOC);
- (d) mit Methylenchlorid extrahierbarer organischer Kohlenstoff ( $\text{EOC}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$ ): Mehrheit wird in der Verbrennung gebildet, mehrheitlich unpolare Kohlenwasserstoffe mit wenig funktionellen Gruppen (aliphatische Verbindungen).

Er stellte dabei in Messungen an Grossanlagen folgendes fest:

- Zwischen 57 und 86% des TOC besteht aus EC, 4 bis 32% aus NEOC, 1 bis 12% aus ( $\text{EOC}^{\text{H}_2\text{O}}$ ) und 0.2 bis 7% aus ( $\text{EOC}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$ ).
- Der TOC der Schlacke unterscheidet sich vom TOC der Rückstände der Rauchgasreinigung durch eine vielfältigere und stärker variierende Zusammensetzung und durch einen höheren Anteil an organischem Kohlenstoff.
- Die Fraktionsanteile des TOC der RGRR-Rückstände sind im Vergleich zur Schlacke bis auf den deutlich höheren EC-Gehalt (>90%) nicht signifikant unterschiedlich.
- Unterschiede im Gehalt und in der relativen Verteilung der vier Kohlenstoffspezies zwischen den verschiedenen Schlackeproben können mit den unterschiedlichen physikalisch-chemischen Bedingungen im Rostbett erklärt werden.
- Grundsätzlich tendieren Schlackeproben mit einer vollständigen Mineralisierung des Abfallinputs in Richtung eines tieferen TOC sowie eines hohen EC/TOC-Verhältnisses. Mit steigendem TOC-Gehalt nimmt der Anteil an NEOC (unverbrannte Anteile des Abfallinputs) am TOC exponentiell zu.
- Für den TOC in der Schlacke sind die Temperatur und die Redoxbedingungen im Rostbett sowie die Verweilzeit des Abfalls auf dem Rost von entscheidender Bedeutung. Tiefe Temperaturen und reduzierende Bedingungen ergeben viel EC. NEOC wird vor allem von der Temperatur im Rostbett und vom Anteil an Abfallgütern mit kleiner Verweilzeit auf dem Rost beeinflusst.
- Eine gleichzeitige Optimierung der Mineralisierung der Schlacke und RGRR scheint aus Sicht des Autors sehr schwierig.

### **Zur Glühverlustbestimmung:**

Bei der Glühverlustbestimmung bei 550°C können Metalle mit Sauerstoff oxidieren oder ab 500°C als Carbonate ausgetrieben werden. Metalloxide führen zu einer Gewichtszunahme der untersuchten Probe (Mehrfund). Der Glühverlust wird fälschlicherweise unterschätzt. Ausgetriebene Carbonate ergeben einen Minderbefund, d.h. der GV wird überschätzt ausgewiesen. Sowohl das Austreiben von Karbonaten als auch die Oxidation von Metallen (primär die Fe-II-Oxidstufe) können einen Einfluss auf das Resultat haben. Wie gross die Einflüsse sind, ist schwierig vorauszubestimmen. Es hängt von der Glühdauer ab (> 4 h ergibt oft Minderbefund), die Gehalte an C, Fe spielen ebenfalls eine Rolle.

## **9.2 Schwermetall-Auswaschung aufgrund chemisch-biologischer Prozesse in der deponierten Schlacke**

Durch die natürliche Alterung von Schlacke aus Müllverbrennungsprozessen treten Reaktionen auf, welche das langfristige Emissionsverhalten in der Deponie beeinflussen. Solche natürlichen Alterungsprozesse von Schlacke sind z.B. Hydratation, Karbonatisierung, mikrobielle und anorganische Oxidation sowie weitere Verwitterungs- und Kristallisationsprozesse. Fast alle Alterungsprozesse führen zu einer Abnahme der Säureneutralisationskapazität der Schlacke. Dies führt zu tieferen pH-Werten und erhöht das Redoxpotenzial. Vor allem die Auswirkungen auf das Emissionsverhalten der Schwermetalle sind dabei von Interesse. Um dies zu untersuchen, wurde mittels speziellen Versuchen und Messungen verschiedentlich versucht, das Verhalten der Schlacke in Deponien zu simulieren (z.B. Grabner et al., 1979, Krebs et al., 1988, BUWAL 1990, Huber et al., 1996 u.a.). Unten sind Erkenntnisse aus einigen relevanten Studien bezüglich des Langzeitverhaltens bzw. des Zusammenhangs zwischen Schlackequalität und Sickerwasserkonzentrationen in Deponien zusammengefasst.

### **Langzeitverhalten, Fazit aus mehreren Untersuchungen in den 80er und 90er Jahren**

In **Baccini& Gamper, 1994** hat A. Johnson den Kenntnisstand zu den chemischen Eigenschaften und zum Langzeitverhalten der Müllschlacke aus verschiedenen Studien wie folgt zusammengefasst:

*„Frische Schlacke ist stark basisch. In diesem Zustand werden die leicht flüchtigen Salze ausgewaschen, die meisten Schwermetalle bleiben aber praktisch immobil, obwohl negativ geladene Hydroxidkomplexe die Löslichkeit der Schwermetalle begünstigen. Die Löslichkeit von einzelnen Komponenten wie Kalzium- und Aluminiumhydroxiden sowie Kalziumsulfaten kontrollieren die Zusammensetzung des Sickerwassers der frischen Schlacke. Kalziumverbindungen spielen eine wichtige Rolle bei Säure/Basen-Verhalten der Schlacke. Die Basen werden durch interne Reaktionen und Auswaschungen sowie Eintrag von Säuren mit der*

*Zeit neutralisiert und die Schwermetalle werden erst dann freigesetzt, wenn der pH-Wert genügend tief ist.“*

Folgende Schlussfolgerungen werden durch Johnson gezogen:

- MVA-Schlacke ist reaktiv (Neutralisations- und Oxidationsprozesse laufen in den ersten Jahrhunderten ab).
- Reduktion der Alkalinität (Karbonathärte) ist eine Folge der Neutralisationsprozesse (höchstwahrscheinlich durch Bildung von Kalziumsilikaten) mit direkten Auswirkungen auf die Schwermetallmobilität.
- Der potenzielle Effekt der Oxidation des organischen Materials kann gross sein, ist aber zeitlich nicht voraussagbar.
- Sickerwasserkonzentrationen aus MVA-Schlackedeponien zeichnen sich durch hohe Konzentrationen von Salzen und org. Material aus. Schwermetallkonzentrationen sind durch Bildung von Festphasen begrenzt. Ihre Mobilität hängt grösstenteils vom pH-Wert des Sickerwassers ab.
- Auswaschberechnungen für Schwermetalle lassen erwarten, dass z.B. für Zn bei sauren Einträgen in einen homogenen Deponiekörper bei einer 1m mächtigen Ablagerung in etwa 4'500 Jahren, und in einer 20m dicken Ablagerung in rund 90'000 Jahren ein markanter Anstieg der Sickerwasserkonzentrationen zu erwarten ist. Bei heterogenem Aufbau des Deponiekörpers kann dies aber viel früher sein! Eine Konzentration im mg/l-Bereich über Jahrtausende ist jedenfalls zu erwarten.
- Feststoffqualitäts-Bestimmungen durch Eluattests können nur sehr beschränkt eingesetzt werden, weil die Ergebnisse vom Festphasen/Wasser-Verhältnis und den chemischen Wechselwirkungen in der Lösung abhängen. Schlüsselgrössen für das Emissionspotenzial über längere Zeiträume, die berücksichtigt werden sollten, sind:
  - Porosität und Mineralparagenese
  - Schwermetallmobilität, die durch die Alkalinität (mit  $\text{CaCO}_3$  als Hauptbestandteil) und Festphasen-Bindungsform bestimmt wird
  - potenzielle Säurequellen, die eine reduzierende Wirkung auf die Alkalinität haben können. Als solche Quellen sind bekannt:

Säurequelle in Schlacke	Anteil in Schlacke	Mögliche Reaktion
Sulfide	Machen ca. 50% des Gesamtschwefels in der Schlacke aus (z.B. Eisensulfid)	Oxidation der Sulfide setzt Protonen frei und führt zu einer ca. 5% Abnahme der Alkalinität
Stickstoff	In Schlacke hauptsächlich als Ammonium vorhanden	Nitrifikation des Ammoniums unter ox. Bedingungen durch Mikroorganismen wichtiger Prozess. Reduktion der Alkalinität von ca. 5%.
Kohlenstoff (organisch)	80er Jahre: 10-20 g/kg org. C in Schlacke, genaue Spezierung nicht bekannt	Belevi H. in Baccini et al. (1993): im Labor bestätigter mikrobieller Abbau (Bildung von DOC). Säurereduktionspotenzial durch mikrobiellen Abbau in gleicher Größenordnung wie Alkalinität. Damit wäre pH-Reduktion möglich.

Tabelle 9-1: Potenzielle Säurequellen mit reduzierender Wirkung auf die Alkalinität

Im Netzwerk „Schlacke-Trockenausrag“ am 10. Juli 2007 von Johnson vorgestellte Modellierungsergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

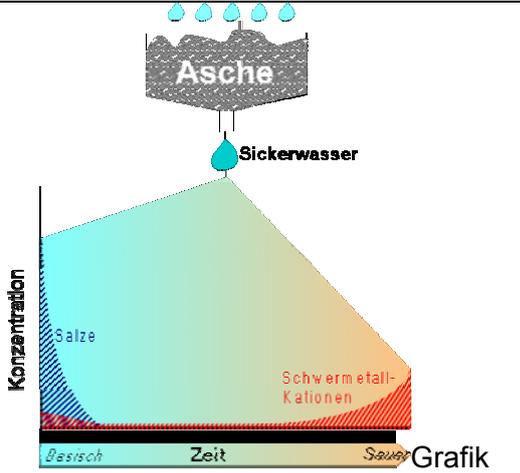
 <p>Grafik von Johnson (Grafik noch einzufügen)</p>	<p>Zeit zur Auswaschung eines m<sup>3</sup>:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Chlorid: Auswaschung ca. 3 a</li> <li>• Sulfat: Gips (CaSO<sub>4</sub>) ca. 5 a</li> <li>• Molybdat: CaMoO<sub>4</sub> ca. 40 a</li> <li>• Cadmium: CdCO<sub>3</sub> ca. 1600 a</li> <li>• Kupfer: CuO (mit org.) ca. 235'000 a</li> </ul>
---	--

Tabelle 9-2: Rahmenbedingungen für die Modellierung

### Untersuchungen zum Kohlenstoff in der Schlacke

**Belevi et al. (1993)** untersuchten Probebohrungen an einer 10-jährigen Schlackemonodeponie, wobei das Material eluiert wurde. Das abfiltrierte Eluat wurde mit einem Inokulum (mikrobielle Impfsubstanz) versetzt und 14 Tage lang geschüttelt. Die Eluate zeigten eine Abnahme des DOC von anfänglich 13-18 mg/l auf Werte von 6 bis 10 mg/l. TC, TIC und TOC unterschieden sich nicht wesentlich von einer nicht gealterten MVA- Schlacke.

**Ferri (1997)** ermittelte, dass an Rohschlackeproben zwischen 1 und 14% des TOC mittels Wasser extrahiert werden können. Die Ausbeute kann aber bei gleichem TOC-Gehalt deutlich unterschiedlich sein. Im ersten Extraktionsschritt bei basischem pH-Wert wird der grösste Teil extrahiert. Mit nachträglichem Ansäuern kann die Ausbeute nochmals erhöht werden. Mittels der Charakterisierung des TOC macht Ferrari (1997) Abschätzungen zum Langzeitverhalten der festen Rückstände in der Deponie. Er schätzt dabei, dass das Potenzial des abbaubaren organischen Kohlenstoffs zur Reduktion der Alkalinität rund sechsmal kleiner ist als die initiale Alkalinität. Der mikrobielle Abbau des organischen Kohlenstoffs allein ist somit nicht in der Lage, die Pufferkapazität der Schlacke vollständig abzubauen. Lokal erhöhte Abbautätigkeit infolge der Inhomogenität der Schlacke und der Einfluss organischer Komplexbildner auf die Mobilisierung von Metallen in der Schlacke können nicht ausgeschlossen werden (siehe Erkenntnisse aus BayLfU, 2002). Diese müssen bei der Beurteilung des Langzeitverhaltens in Betracht gezogen werden.

#### **Alterungsversuche durch Huber et al., 1996**

Huber et al., 1996 untersuchte mittels im Labor künstlich beschleunigter Versuche, wie sich natürliche Alterungsprozesse von MVA-Schlacke auf das Emissionsverhalten der Schwermetalle auswirken. Die künstliche Schlackealterung erfolgte (i) durch Eintrag von H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> zur Beschleunigung von Hydratation und Karbonatisierung, (ii) Eintrag von Feuchtigkeit und O<sub>2</sub> zur Steigerung der anorganischen und mikrobiellen Oxidation von Schlackeinhaltsstoffen und (iii) durch Temperaturerhöhung im anaeroben Milieu zur Beschleunigung von Verwitterung und Kristallneubildung.

Folgende Erkenntnisse konnten gewonnen werden:

- Umfällung von gelösten Hydroxiden zu Karbonaten verläuft sehr rasch und führt zu einer Verringerung der Schwermetallmobilität.
- Umwandlung von Karbonaten zu Bikarbonaten verläuft wesentlich langsamer und verschiebt die Pufferkapazität in den sauren Bereich.
- Bei gutem Ausbrand (TOC < 1%) finden mikrobielle Oxidationsprozesse nur in geringem Umfang statt. Lediglich der lösliche Anteil von 5 - 10% des organischen Kohlenstoffs ist für eine mikrobielle Oxidation zugänglich. Der pH-Wert wird dadurch nicht massgeblich gesenkt.
- Rasch ablaufende, anorganische Oxidationsprozesse erhöhen die Verfügbarkeit von Aluminium und Kupfer massgeblich, von Zinn und Chrom messbar, aber nicht wesentlich.
- Sulfide in der Schlacke sind instabil und werden ebenfalls rasch oxidiert. Aufgrund der teils unvollständigen Oxidation während des Verbrennungsprozesses, verbleiben auch ei-

nige Schwefelverbindungen in reduziertem, oder nur teilweise oxidiertem Zustand in der Schlacke. Durch alterungsbedingte Oxidationsprozesse können sie in Sulfate umgewandelt werden. Dabei werden zusätzlich Protonen frei, welche die Säureneutralisationskapazität verringern.

- Veränderungen der Schwermetallbindungsform durch die künstliche Alterung konnten kaum beobachtet werden. Verwitterungsprozesse und Neukristallisationen laufen langsam ab und konnten durch die künstliche Alterung nicht messbar beschleunigt werden.
- Das Redoxpotenzial steht in einer starken Abhängigkeit zum pH-Wert. Die alterungsbedingte Entwicklung des pH-Wertes ist die entscheidende Größe bei der Beurteilung des langfristigen Emissionsverhaltens von Schlacke. Weder durch interne chemische Prozesse, noch durch sauren Regen wird der pH-Wert massgeblich gesenkt. Primär durch die Auswaschung des Karbonatpuffers sind pH-Werte unter 6 im Laufe von Jahr(zehn)tausenden denkbar.
- Durch die Oxidation von metallischem Aluminium steigt der lösliche Al-Anteil stark an und zeigt im Laufe der Alterung aufgrund des amphoteren Charakters eine starke pH-Wert-Abhängigkeit. Aluminium wird als eines der verfügbarsten, toxischen Metalle in der Schlacke angesehen. Es überschreitet praktisch bei allen pH-Werten den Trinkwassergrenzwert 98/83 EG 98 (0,2 mg/l), massiv ab einem pH-Wert < 6. Eine Erhöhung der Fischsterblichkeit kann schon bei Konzentrationen unter 0.1 mg Al<sup>3+</sup>/l, beobachtet werden. Aluminium spielt eventuell eine Rolle bei der Genese von Alzheimer und anderen neurodegenerativen Erkrankungen.
- Kupferhydroxid und sogar metallisches Kupfer bilden mit Ammonium(nitrat) stabile, wasserlösliche Komplexe. Erst durch die Oxidation (von metallischem Kupfer) nimmt die Verfügbarkeit bei pH-Wert 4 stark zu. Dabei zeigte es sich, dass mindestens 30% des Kupfers noch metallisch (eventuell auch ein Teil davon sulfidisch) in der Schlacke vorkommen. Metallisches und sulfidisch gebundenes Kupfer wird wahrscheinlich bei allen Alterungsszenarien oxidiert. Bei jenen, wo gleichzeitig ausreichend CO<sub>2</sub> zur Verfügung steht, wird es jedoch in Malachit umgewandelt, weshalb es zu keiner Erhöhung, sondern zu einer Erniedrigung der Verfügbarkeit kommt.
- Mikrobiologie-Versuche zeigten, dass die Schlacke selbst keine mikrobioziden Inhaltsstoffe enthält.
- Untersuchungen aus der Literatur zeigen - gemäss Huber et al. - übereinstimmend einen relativ geringen Anteil an mikrobiell verfügbarem Kohlenstoff in der Schlacke.
- Zusammenfassend kann gemäss Huber et al. über die pH-Wert abhängige Mobilität relevanter Schwermetalle in Schlacken und deren langfristiges Emissionsverhalten folgendes gesagt werden:



<b>Sicher eingebunden und auch langfristig kaum mobil</b>	<i>Arsen und Zinn Chrom* und Quecksilber** mit geringer Einschränkung</i>	Die gemessenen Löslichkeiten bewegen sich auch bei pH 4 im Bereich der Trinkwassergrenzwerte.
<b>Metalle mit mittlerer Mobilität</b>	<i>Nickel 0,07 mg Ni/l Kupfer*** mit Einschränkung 2 mg Cu/l (WHO/EU)</i>	Die Löslichkeit bei pH 4 beträgt 1-3 mg/l und überschreitet die Trinkwassergrenzwerte um den Faktor 10 - 20.
<b>Metalle mit hoher Mobilität</b>	<i>Cadmium, Aluminium und Zink Blei**** mit Einschränkung</i>	Die Grenzwerte für Trinkwasser werden bei pH 4 um das 100 bis 1000 fache überschritten.

\* Ein geringer Anteil des Chroms (1 ppm von 350 ppm) erwies sich als zu Chrom VI oxidierbar.

\*\* Quecksilber liegt teilweise als schwerlösliches, aber eventuell im Laufe von Oxidationsprozessen mobilisierbares Quecksilbersulfid vor. Der Gesamtgehalt von 0,8 ppm ist jedoch grundsätzlich gering.

\*\*\* Die Kupferlöslichkeit wird wahrscheinlich wie in vielen Böden über das basische Kupferkarbonat Malachit reguliert. Der bei pH 4 verfügbare Gesamtanteil nimmt aber im Laufe der Alterung durch Oxidation von metallischem und sulfidischem Kupfer (30%) zu. Ob dieser frisch oxidierte Kupferanteil langfristig auch zu Malachit umgewandelt wird, ist nicht bekannt, aber nicht unwahrscheinlich.

\*\*\*\* Blei könnte sich rein theoretisch im Laufe der langen Lagerung zu unlöslichem Pyromorphit umwandeln und wäre dann gering verfügbar. Dieser Prozeß sollte zwar nach der Theorie der Lösungsgleichgewichte stattfinden, konnte aber im 24-Stunden-Test nicht beobachtet werden.

#### Fazit:

- **Feststoffqualitäts-Bestimmung durch Eluattests** liefern Daten zum Anfangszustand der Schlacke in Deponien, können aber nur sehr beschränkt zur Beschreibung der Sickerwasserqualitätsprognose eingesetzt werden, weil die Ergebnisse vom Festphasen/Wasser-Verhältnis und den chemischen Wechselwirkungen in der Lösung abhängen.
- **Schlüsselgrößen** für das Emissionspotenzial über längere Zeiträume (Sickerwasserqualität) sind Porosität und Mineralparagenese, Alkalinität bzw. Festphasen-Bindungsform und Vorkommen potenzieller Säurequellen (Sulfide, Stickstoff als Ammonium und organischer Kohlenstoff) mit reduzierender Wirkung auf die Alkalinität. In langen Betrachtungszeiträumen (mehrere hundert/tausend Jahre), ev. auch wegen der in der Praxis vorkommenden Inhomogenitäten des Schlackekörpers, wird von bedeutenden Schwermetall-Emissionen ausgegangen.
- **Die Metallmobilität** aufgrund eines reduzierten pH-Wertes ist für Cd, Pb, Zn und Al als hoch einzuschätzen, für Ni und Cu als mittel.
- Eine **verlässliche Langzeitabschätzung** ist aufgrund der Komplexität der Prozesse und der hohen Inhomogenität der Schlacke grundsätzlich schwierig.

## 9.3 Weitere Literatur zum Verhalten von Schlacke

### **Reich, Jens (1995) Untersuchungen zum Auslaugverhalten organischer Bestandteile von MVA-Aschen/Schlacken, Dezember 1995**

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Auslaugverhaltens organischer Bestandteile in MVA-Aschen/Schlacken aus verschiedenen Feuerungssystemen im Hinblick auf den Einfluß der Korngröße. Dafür sind die Parameter Glühverlust, TOC in der Originalprobe und DOC, CSB im Eluat nach DEV-S4 untersucht worden. Als wesentliches Ergebnis dieser Arbeit ist zu nennen, daß kein Zusammenhang zwischen den Parametern der Originalprobe (Glühverlust, TOC) und denen des Eluates (CSB, DOC) festgestellt werden konnte.

### **Emiliadis, Istefo (1996) Deponieverhalten von Müllverbrennungsschlacke, März Jahr**

Mit einer Literaturrecherche wurde versucht, das Langzeitverhalten der Schlacke bei der Deponierung darzustellen. In einer Umfrage bei Deponiebetreibern sollte ein Überblick über die Inkrustationsproblematik bei Schlacke-Deponien erhalten werden. Abschließend wurde ein Verzeichnis mit Standorten von Schlackedeponien in Deutschland aufgestellt.

### **Dischhäuser, Dirk (1996) Laborversuche zum Langzeitverhalten von MVA-Schlackedeponien, Juli 1996**

Es wurde das Langzeitverhalten von Müllverbrennungsschlacken in Form von zwei Laborversuchen untersucht und bewertet. Ein Versuch wurde bei Raumtemperatur durchgeführt, der zweite bei 60 °C. Zusammenfassend zeigt die Gegenüberstellung der Versuche, daß die Schadstoffbelastung des Sickerwassers sehr lange auf einem nicht vernachlässigbaren Niveau bleibt. Dies gilt insbesondere für den beheizten Versuch, der den realen Verhältnissen auf einer Deponie besser entspricht.

## 9.4 Die Rolle von Schwefel im MVA-Prozess und auf die Schlackequalität

Dieses Kapitel enthält Informationen zur Rolle des Schwefels im Kehrlicht auf den KVA-Prozess und die Qualität der Schlacke. Die Ausführungen basieren auf Untersuchungen von Müller (2005).

### *Herkunft*

Schwefel kann durch Hausabfälle (Kehrlicht), gemischte Baustellenabfälle (Gips:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 18.6% S), kommunalen Klärschlamm (0.5-2% S), Tiermehl (0.2-1%), Häute und Lederabfälle (0.5-1.3%), Gummi- und Altreifenabfälle (1-2%) oder Schredderrückstände (Leichtfraktion 0.1-1.4%) in KVAs gelangen. Der Schwefelgehalt von Hausmüll (ca. 0.5-1%) ist in der Regel deutlich geringer als sein Chlorgehalt.

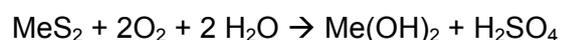
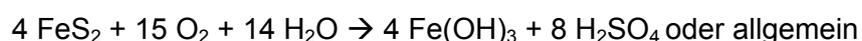
### *Korrosion*

Die Reaktionen des Schwefels in KVAs können in vielfacher Weise auf Korrosionsprozesse im Abhitzeessel Einfluss nehmen. Die gleichen chemischen Reaktionen können sich dabei abhängig davon, wo sie stattfinden, sowohl fördernd (z.B. Sulfatisierung von Chloriden im Rostbett und in Kesselbelägen) als auch hemmend (Sulfatisierung von Chloriden im Rauchgasstrom) auf den Werkstoffangriff auswirken.

### *Schlackequalität - Reduktion der Säurekapazität*

Der vorwiegende Teil der Schlacke-Proben enthielt lösliche Sulfatschwefelanteile von über 75% bezogen auf den Gesamtschwefelgehalt. Der Anteil an unvollständig oxidiertem anorganischem Schwefel liegt bei <11% und derjenige von „organischem Schwefel + säureunlöslichem  $\text{SO}_4$ “ bei max. 14%. Gegenüberstellungen von der Schwefel- und der Kohlenstoffspeziierung in einer Reihe verschiedener Schlackeproben zeigten, dass anhand der Schwefelspeziierung keine stichhaltigen Aussagen über die chemisch-physikalischen Verbrennungsbedingungen auf den Rost getroffen werden können.

Das Sulfid kann bei Alterung der Schlacke oder abgelagert in der Deponie gemäss folgender Reaktion oxidieren:



Beide Reaktionen setzen pro Mol Sulfidschwefel 1 Mol  $H_2SO_4$  und damit 2 Mol Protonen frei. Der Autor geht vereinfachend davon aus, dass Sulfide 20% des Gesamtschwefels ausmachen und der Schwefelgehalt der deponierten Schlacke rund 1% (Streuung 0.3-9%!) beträgt. Aus dieser Annahme folgt eine Reduktion der Säurekapazität durch Sulfidoxidation um 0.125 Mol/kg, was rund 6-8% bezogen auf die Säurekapazität von 1.5-2 Mol/kg Schlacke ergibt.

*Einfluss von Schwefel auf Transferkoeffizient von Schwermetallen*

Die Hypothese, dass hohe Schwefelgehalte im Abfallinput den Transfer von Schwermetallen in die Gasphase reduzieren, konnte nicht bestätigt werden. Auch die Beimischung grosser Mengen an Gips führte nicht zu einer Reduktion des Schwermetallflusses in die Gasphase. Offensichtlich reagieren Schwermetalle im Labor und auch unter realen Bedingungen in KVAs bevorzugt mit Chlor, solange dieses im Überschuss vorhanden ist. Hierzu einige Hinweise: Von den Schwermetallsulfiden verdampft nur CdS ab 700 °C, die andern Schwermetallsulfide sind schwererflüchtig. Schwermetallsulfide können in Gegenwart von Sauerstoff zu den schwerflüchtigen Schwermetallsulfaten umgewandelt werden (sogenanntes „rösten“), was zu einer Reduktion der Schwermetallfreisetzung führen würde. In Gegenwart von überschüssigem Chlor (PVC, NaCl) erwiesen sich jedoch die flüchtigeren Schwermetallchloride – auch in Gegenwart grosser Gipsmengen - als stabilere Spezies als die Schwermetallsulfide. Die Freisetzung von  $SO_3/SO_2$  aus dem Rostbett hängt in der Praxis weniger von der Temperatur als von der Spezierung des Schwefels im Abfallinput ab.

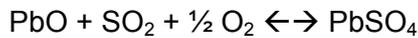
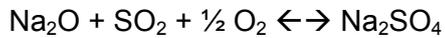
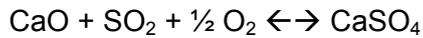
*Siedepunkte der Schwermetalle (°C)*

	elementar	Chloride	Oxide	Sulfide	Sulfate
Cd	Cd° 765	CdCl <sub>2</sub> 960	CdO 1559	CdS 980	>>1000
Pb	Pb° 1740	PbCl <sub>2</sub> 950	PbO 1470	PbS 1281	PbSO <sub>4</sub> zers. 1170
Zn	Zn° 907	ZnCl <sub>2</sub> 732	ZnO verd. >1300	ZnS 1185	ZnSO <sub>4</sub> >600zerse. zu ZnO
Cu	Cu° 2567	CuCl <sub>2</sub> bei 510 zu CuCl; CuCl 1367	CuO bei >1000 zu Cu <sub>2</sub> O	CuS 220 Cu <sub>2</sub> S Schmp. 1100	CuSO <sub>4</sub> bei 600 zu CuO

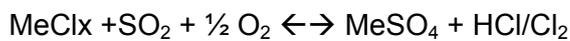
*Sulfatisierungsreaktion mit Oxiden und Chloriden*

Über Sulfatisierungsreaktionen können beispielsweise Chloride oder Oxide unter dem Einfluss von  $SO_2/SO_3$  und  $O_2$  in Sulfate umgewandelt werden. Sulfatisierungsreaktionen können als homogene Gasphasen- oder heterogene Gas-Festphasen-Reaktionen ablaufen. Hohe  $SO_2$ -,  $O_2$  und bei der Umwandlung von Chloriden auch hohe  $H_2O$ -Partialdrücke begünstigen

die Sulfatisierung. Nachfolgend Sulfatisierungs-Reaktionen als erstes am Beispiel von Ca-Oxiden:



Dieselbe Reaktion kann anstelle mit Ca-Oxiden auch mit Na<sup>+</sup>-, K<sup>+</sup>-, und Me<sup>(+)</sup>-Oxiden bzw mit Metallchloriden ablaufen (z.B. CdCl<sub>x</sub>, ZnCl<sub>x</sub>, PbCl<sub>x</sub>, CuCl<sub>x</sub>); im letzten Fall werden die korrosiven Produkte HCl/Cl<sub>2</sub> freigesetzt.



Schwermetallchloride können im Rostbett verdampfen währenddem Schwermetallsulfate aufgrund ihrer hohen Siedepunkte nicht verdampfen, sich aber ab einer bestimmten Temperatur (z.B. PbSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>) zersetzen, wobei das entsprechende zumeist ebenfalls schwerflüchtige Schwermetalloxid gebildet wird.

Tiefe Temperaturen begünstigen die Sulfatisierung und führen bei deren Ablauf im Rostbett und im Kesselbelag aufgrund der HCl/Cl<sub>2</sub>-Bildung zur Korrosion.

*Fazit*

- *Hohe Schwefelgehalte haben somit kaum Einfluss auf den Schwermetalltransfer vom Rostbett in die Schlacke.*
- *Hohe Schwermetallgehalte führen über die Sulfatisierung von Schwermetallchloriden "bei sogenannten tiefen Temperaturen" zur Bildung der korrosiven HCl/Cl<sub>2</sub> (relevant im Rostbett und Kesselbelägen).*
- *Unter Annahme, dass rund 20% des Gesamtschwefels in der Schlacke Sulfide sind, folgt eine Reduktion der Säurekapazität durch Sulfidoxidation um rund 6-8% bezogen auf eine Säurekapazität von 1.5-2 Mol/kg Schlacke.*

## 9.5 Wasserstoffbildung in Schlackedeponien

Magel et al. (2002) untersuchte auf Bayerns ältester Monodeponie für Müllverbrennungsschlacken und –Flugstäube bzw. Rauchgasreinigungsrückstände sehr umfassend die Wasserstoffproduktion. Auf der Deponie wurden seit 1976 die obigen Reststoffe aus der MVA Rosenheim abgelagert. Die Schlacke wurde vor der Ablagerung mit einem Überbandmagneten vom Eisenschrott befreit. Deponiert wurde nur die Fraktion 0-6 mm. Die Wasserstoffbildung auf der Monodeponie wird seit 1997 dokumentiert. Dies nachdem es im Zuge von Trocknungsarbeiten an der Kunststoffdichtungsbahn mit einem Propangasbrenner zu einer Verpuffung kam (Explosionsgrenze bei 4 Vol.-%). Wasserstoffbildung war aus der Literatur schon damals bekannt. Gemäss Literatur war bekannt, dass MV-Schlacke mit 2% metallischem Al maximal 27 l H<sub>2</sub>/kg Trockenschlacke freisetzen kann. Die genauere Untersuchung von Magel et al. zeigte folgendes:

Nach einer Reaktionszeit von rund 3 Monaten lieferten Schlackeproben zwischen 0.02 und 0.46 l H<sub>2</sub> pro g Schlackematerial. Die Produktion zwischen verschiedenen gleich alten Proben variiert sehr stark. Die grösste Produktion wurde für Frischschlacke, gefolgt von 12 Jahre alter Schlacke gemessen. Das H<sub>2</sub>-Bildungspotential von Rauchgasreinigungsrückständen ist vergleichbar mit demjenigen der Schlacke.

Keine Abhängigkeit der Wasserstoffbildungsrate vom Probenalter konnte festgestellt werden. Die festgestellte jahrelange, kontinuierliche Wasserstoffentwicklung weist darauf hin, dass die stetige Auflösung des Al(OH)<sub>3</sub> einen langsamen Prozess darstellt. Die Feststellung, dass keine Abnahme der Metallgehalte mit dem Alter der abgelagerten Rückstände eintritt, lässt den Rückschluss zu, dass die Hydratisierung der Metallpartikel (vor allem Aluminium) äusserst langsam abläuft und mit der angewandten Metallgehaltsbestimmung nicht erfasst werden konnte. Sogar für Rauchgasreinigungsrückstände mit grosser spezifischer Oberfläche und viel tieferen Metallgehalts als Schlacke konnte nach 8 Jahre Ablagerung keine Abnahme der H<sub>2</sub>-Produktion festgestellt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Wasserstoffbildungsrate stark vom pH-Wert der Rückstände abhängt. Mit zunehmendem pH-Wert (>11) nimmt die Produktionsrate von H<sub>2</sub> stark zu. Auch erhöhte Salzgehalte erhöhen die H<sub>2</sub>-Produktion.

Es konnte weiters eine klare Korrelation zwischen dem Metallgehalt und der erzeugten Wasserstoffmenge festgestellt werden. Je höher der Metallgehalt, desto grösser die produzierte Wasserstoffmenge. Auf Grund des grossen Anteils von Al am Gesamtmetallgehalt ist Al vorrangig für die Wasserstoffbildung verantwortlich.

## 9.6 CO-Abgasmessung und Schlacke-Ausbrand

Um abzuklären inwiefern CO-Messungen im Abgas, welche in der Feuerungstechnik schon lange als eine Indikator-Messgrösse für die Güte der Verbrennung dienen, auch als Indikator für die Güte des Schlacke-Ausbrands dienen könnten, wurden vorhandene Messungen in der KEZO Hinwil und der KVA Thurgau ausgewertet. Leider besteht kein Zugang zu weiteren solchen Daten, da organische Kohlenstoffrestgehaltsmessungen in der Schlacke in der Regel nicht regelmässig erhoben werden.

Im Falle der KEZO Hinwil sind immerhin Messwerte für 4 Monate (Januar bis April 2008) vorhanden und die Mittelwerte für diese vier Monate konnten verglichen werden. Im Falle der KVA Thurgau konnten Wertepaare (Monatsmittelwerte) für 11 Monate (Februar bis Dezember 2007) ausgewertet werden.

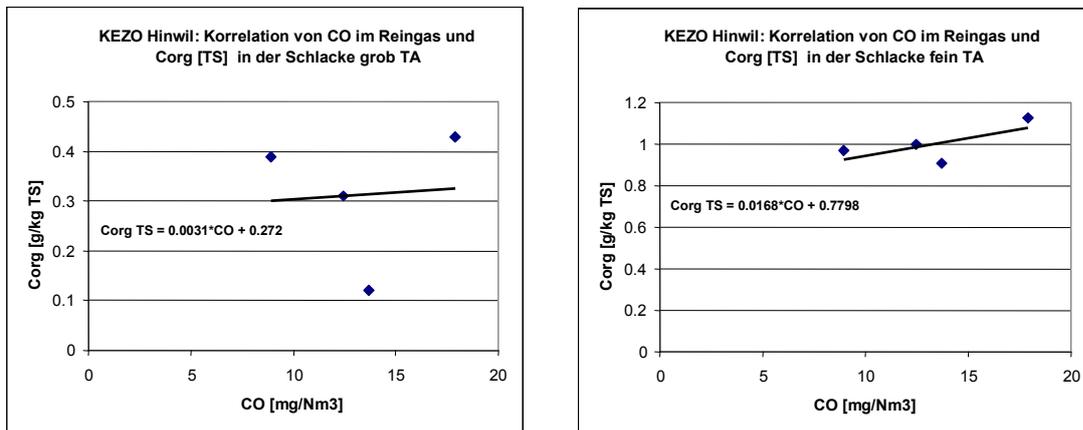


Abbildung 9-1: Zusammenhang zwischen den Monatsmittelwerten der CO-Gehalt im Abgas und den TOC-Werten der ausgetragenen Schlacke (feine und grobe Fraktion der trockenen Ausgetragenen Schlacke von OL1 separat) in der KEZO Hinwil (Monate Jan-April 08).

Im Falle der KVA Thurgau konnten auch Wertepaare (Monatsmittelwerte) für 11 Monate (Februar bis Dezember 2007) für CO im Abgas und DOC im Schlackeeluat ausgewertet werden (Abbildung 9-3).

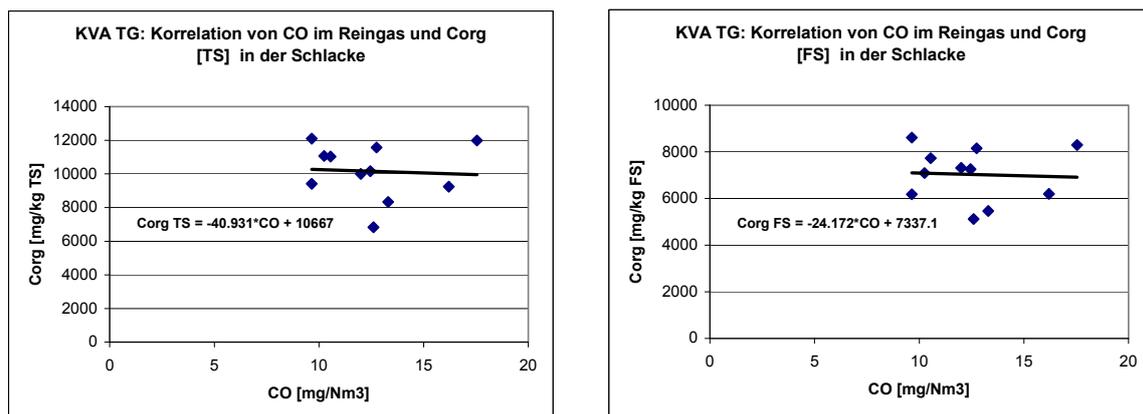


Abbildung 9-2: Zusammenhang zwischen den Monatsmittelwerten der CO-Gehalte im Abgas und den TOC-Werten der ausgetragenen Schlacke in der KVA Thurgau (Monate Feb.- Dez. 2007).

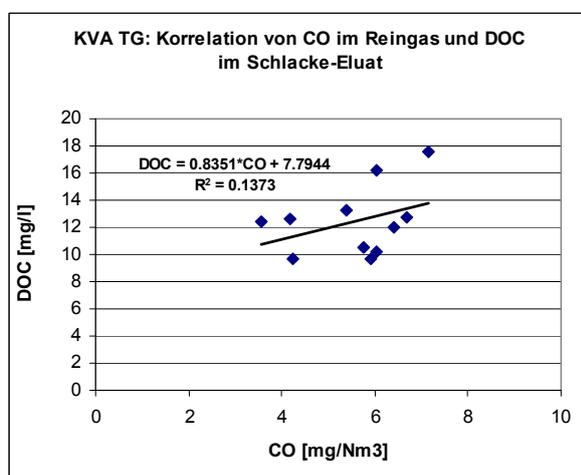


Abbildung 9-3: Zusammenhang zwischen den Monatsmittelwerten der CO-Gehalte im Abgas und den DOC-Eluatwerten der ausgetragenen Schlacke in der KVA Thurgau (Monate Feb.- Dez. 2007).

**Fazit:**

Aus den verfügbaren wenigen Untersuchungen ist kein Zusammenhang zwischen dem CO im Abgas und dem TOC in der Schlacke ersichtlich. Diese Aussage wurde anhand der chemisch-physikalischen Vorgänge im Feuerraum bzw. deren Kinetik vermutet und damit bestätigt. Die organischen Gehalte in der Feinfraktion des Trockenaustrages liegen sehr nahe beieinander.

Die Auswertung der Daten zum DOC im Schlackeeluat zeigt nur einen ganz schwachen Zusammenhang mit dem CO-Abgaswert.

## 9.7 Auswertung der Schlackedaten in der KVA Thurgau und Zürcher KHKWs

### 9.7.1 Gesamtgehalte bezogen auf Trockensubstanz

Legende zu den Tabellen:

MW:	Mittelwert
o.G. (95% KI):	obere Grenze des 95% Konfidenzintervalls des MW
Max:	Höchstwert
Abw. o.G. zu GW:	prozentuale Abweichung der oberen Grenze des 95% Konfidenzintervalls zum Grenzwert in der TVA
Abw. Max zu GW:	prozentuale Abweichung des Höchstwerts zum Grenzwert in der TVA
GW TVA Inertstoff:	in der TVA festgelegter Grenzwert

Alle Werte sind ungerundet.

Tabelle 9-3: Gesamtgehalte in der Schlacke bezüglich TS, KVA 1 (KHKW Hagenholz)

	Einheit	MW	o.G. (95% KI)	Max	Abw. o.G. zu GW	Abw. Max zu GW	GW TVA Inertstoff
Glühverlust	% v. TS	1.5	2.1	2.8			
Trockensubstanz	%	82	85	85			
Säurebindungsverm.	mol/kg TS	2.9	3.4	4.0			
Brom	mg/kg TS	11	24	31			
Chlor	mg/kg TS	4556	5591	5800			
Fluor	mg/kg TS	676	759	852			
Schwefel	mg/kg TS	7113	8878	11500			
Aluminium	mg/kg TS	57963	62736	69100			
Antimon	mg/kg TS	199	236	290			
Arsen	mg/kg TS	17	27	35			
Blei	mg/kg TS	2943	3697	3830	639%	666%	500
Cadmium	mg/kg TS	6.3	8.2	10.0	-18%	0%	10
Calcium	mg/kg TS	136081	159992	155000			
Chrom	mg/kg TS	684	898	1155			
Eisen	mg/kg TS	58519	74945	82200			
Kalium	mg/kg TS	8183	8585	9130			
Kupfer	mg/kg TS	11029	14242	17600	2748%	3420%	500
Magnesium	mg/kg TS	18094	19012	19700			
Natrium	mg/kg TS	28988	34993	39500			
Nickel	mg/kg TS	405	553	726	11%	45%	500
Phosphor	mg/kg TS	3663	5228	7195			
Quecksilber	mg/kg TS	1.4E-01	4.0E-01	8.4E-01	-80%	-58%	2
Silizium	mg/kg TS	198875	221967	222000			
Zink	mg/kg TS	6097	6796	7130	580%	613%	1000
Zinn	mg/kg TS	446	614	770			
Kohlenstoff total	mg/kg TS	14350	18487	22300			
Kohlenstoff org.	mg/kg TS	7788	9531	10450			
EOX	mg/kg TS	1.8E-01	2.7E-01	3.5E-01			
Stickstoff	mg/kg TS	238	610	1150			
Wasserstoff	mg/kg TS	2075	3030	3500			
Barium	mg/kg TS	3483	3790	4020			
Bor	mg/kg TS	360	424	454			
Cobalt	mg/kg TS	57	79	89			
Mangan	mg/kg TS	1025	1225	1455			
Molybdän	mg/kg TS	40	48	52			
Phosphor	mg/kg TS	3663	5228	7195			
Thallium	mg/kg TS	0.1	0.4	0.8			

**Tabelle 9-4: Gesamtgehalte in der Schlacke bezüglich TS, KVA 2 (KHKW Josefstrasse)**

	Einheit	MW	o.G. (95% KI)	Max	Abw. o.G. zu GW	Abw. Max zu GW	GW TVA Inertstoff
Glühverlust	% v. TS	2.1	2.5	2.8			
Trockensubstanz	%	81	83	83			
Säurebindungsverm.	mol/kg TS	2.9	3.7	4.5			
Brom	mg/kg TS	7.2	16.2	24.0			
Chlor	mg/kg TS	4081	5639	7330			
Fluor	mg/kg TS	627	680	710			
Schwefel	mg/kg TS	8726	12791	17300			
Aluminium	mg/kg TS	54188	57406	58300			
Antimon	mg/kg TS	175	225	249			
Arsen	mg/kg TS	15	21	25			
Blei	mg/kg TS	2475	2977	3600	495%	620%	500
Cadmium	mg/kg TS	6.3	10.5	17.0	5%	70%	10
Calcium	mg/kg TS	151025	161582	176000			
Chrom	mg/kg TS	618	765	893			
Eisen	mg/kg TS	58875	75227	79500			
Kalium	mg/kg TS	8285	8617	8740			
Kupfer	mg/kg TS	8931	10228	10700	1946%	2040%	500
Magnesium	mg/kg TS	17113	17872	18500			
Natrium	mg/kg TS	29225	35210	39300			
Nickel	mg/kg TS	334	420	460	-16%	-8%	500
Phosphor	mg/kg TS	6993	9280	10900			
Quecksilber	mg/kg TS	1.3E-01	2.5E-01	3.8E-01	-87%	-81%	2
Silizium	mg/kg TS	203638	223800	234000			
Zink	mg/kg TS	5128	5980	6240	498%	524%	1000
Zinn	mg/kg TS	333	527	750			
Kohlenstoff total	mg/kg TS	17625	20656	22700			
Kohlenstoff org.	mg/kg TS	12350	15417	17000			
EOX	mg/kg TS	3.6E-01	8.9E-01	1.8E+00			
Stickstoff	mg/kg TS	386	675	1000			
Wasserstoff	mg/kg TS	1529	4121	3000			
Barium	mg/kg TS	2731	3098	3290			
Bor	mg/kg TS	349	397	442			
Cobalt	mg/kg TS	48	63	76			
Mangan	mg/kg TS	911	1050	1180			
Molybdän	mg/kg TS	56	108	200			
Phosphor	mg/kg TS	6993	9280	10900			
Thallium	mg/kg TS	1.3E-02	4.4E-02	1.0E-01			

Tabelle 9-5: Gesamtgehalte in der Schlacke bezüglich TS, KVA 3 (KVA Thurgau)

	Einheit	MW	o.G. (95% KI)	Max	Abw. o.G. zu GW	Abw. Max zu GW	GW TVA Inertstoff
Glühverlust	% v. TS	2.0	2.3	2.6			
Trockensubstanz	%	83	84	86			
Säurebindungsverm.	mol/kg TS	2.3	2.3	2.3			
Brom	mg/kg TS	30	37	35			
Chlor	mg/kg TS	4474	6668	6170			
Fluor	mg/kg TS	1321	2488	1730			
Schwefel	mg/kg TS	5878	7722	6770			
Aluminium	mg/kg TS	51809	56274	64750			
Antimon	mg/kg TS	189	247	222			
Arsen	mg/kg TS	27	33	30			
Blei	mg/kg TS	1515	1953	3235	291%	547%	500
Cadmium	mg/kg TS	5.5	7.7	14.8	-23%	48%	10
Calcium	mg/kg TS	139875	153343	148500			
Chrom	mg/kg TS	960	1077	1370			
Eisen	mg/kg TS	60518	67204	77500			
Kalium	mg/kg TS	7774	8068	7960			
Kupfer	mg/kg TS	6382	7333	8675	1367%	1635%	500
Magnesium	mg/kg TS	15475	21176	16800			
Natrium	mg/kg TS	28788	30990	29800			
Nickel	mg/kg TS	324	374	476	-25%	-5%	500
Phosphor	mg/kg TS	2130	3342	3115			
Quecksilber	mg/kg TS	3.2E-02	9.3E-02	3.0E-01	-95%	-85%	2
Silizium	mg/kg TS	189250	229578	216000			
Zink	mg/kg TS	4010	4523	5390	352%	439%	1000
Zinn	mg/kg TS	245	274	266			
Kohlenstoff total	mg/kg TS	19589	21722	23419			
Kohlenstoff org.	mg/kg TS	10158	11307	12104			
EOX	mg/kg TS	4.0E-02	3.1E-01	5.5E-02			

### Abweichungen der Messwerte von Inertstoffdeponie-Grenzwerten

Neben der Darstellung der Abweichung des Mittelwerts vom Grenzwert können auch Abweichungen der oberen Schranke eines berechneten Konfidenzintervalls vom Grenzwert betrachtet werden.

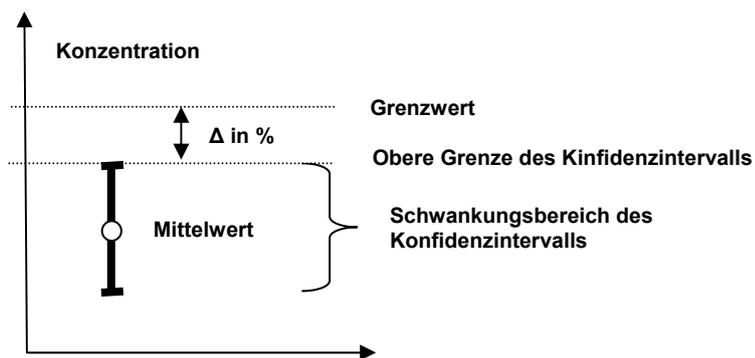


Abbildung 9-4: Erläuterung zur Auswertung

Im Folgenden sind die Resultate für die Abweichung vom Grenzwert für die obere Schranke eines 80%- bzw. 95%-Konfidenzintervall des Mittelwerts zusammengefasst.

	KVA 1	KVA 2	KVA 3
	Ofen A + C	Ofen B	Ofen E
Glühverlust	-30%	-17%	-24%
Blei	640%	500%	290%
Cadmium	-18%	5%	-23%
Kupfer	2700%	1900%	1400%
Nickel	11%	-16%	-25%
Quecksilber	-80%	-87%	-95%
Zink	580%	500%	350%

*Tabelle 9-6: Prozentuale Abweichung der Gesamtgehalte in der Schlacke bezüglich TS (o.G. des 95%-Konfidenzintervalls) zum TVA-Inertstoff-Grenzwert.*

	KVA 1	KVA 2	KVA 3
	Ofen A + C	Ofen B	Ofen E
Glühverlust	-38%	-22%	-27%
Blei	580%	460%	260%
Cadmium	-25%	-12%	-31%
Kupfer	2500%	1800%	1300%
Nickel	-1%	-23%	-29%
Quecksilber	-85%	-90%	-97%
Zink	550%	460%	330%

*Tabelle 9-7: Prozentuale Abweichung der Gesamtgehalte in der Schlacke bezüglich TS (o.G. des 80%-Konfidenzintervalls) zum TVA-Inertstoff-Grenzwert.*

## 9.7.2 Eluatwerte

### Legende zu den Tabellen :

Werte sind ungerundet;

MW: Mittelwert, o.G. (95% KI): obere Grenze des 95% Konfidenzintervalls; Max: Höchstwert; Abw. o.G. zu GW: prozentuale Abweichung der oberen Grenze des 95% Konfidenzintervalls des MW zum Grenzwert in der TVA; Abw. Max zu GW: prozentuale Abweichung des Höchstwerts zum Grenzwert in der TVA; GW TVA Inertstoff/Reststoff: in der TVA festgelegter Grenzwert

Tabelle 9-8: Eluatwerte, KVA 1, Ofen A (KHKW Hagenholz, Ofen 1)

Einheit	MW	o.G. (95% KI)	Max	Abw. o.G. zu GW	Abw. Max zu GW	GW TVA Inertstoff	Abw. o.G. zu GW	Abw. Max zu GW	GW TVA Reststoff
Leitfähigkeit	µS/cm	3934	4589	5965					
pH-Wert	pH	11.99	12.11	12.24	1%	2%	6-12	1%	2%
Trockenrückstand	mg/l								6-12
Chlorid	mg/l	92	103	117					
Nitrat	mg/l	0.19	0.39	0.78					
Sulfat	mg/l	230	339	693					
Fluorid	mg/l	0.44	0.51	0.63	-49%	-37%	1	-95%	-94%
Ammonium	mg N/l	0.09	0.12	0.23	-76%	-54%	0.5	-98%	-95%
Nitrit	mg/l	0.11	0.13	0.18	33%	80%	0.1	-87%	-82%
Phosphat (ortho)	mg P/l	0.011	0.017	0.030	-98%	-97%	1	-100%	-100%
Cyanid leicht freisetz.	mg CN/l						0.01		
Sulfid	mg/l						0.01		0.1
Sulfit	mg/l	0.36	0.55	1.31	452%	1210%	0.1	-45%	31%
Aluminium	mg/l	0.14	0.19	0.39	-81%	-61%	1	-98%	-96%
Arsen	mg/l	0.004	0.005	0.008	-48%	-20%	0.01	-95%	-92%
Barium	mg/l	0.25	0.28	0.37	-43%	-26%	0.5	-94%	-93%
Blei	mg/l	0.023	0.037	0.095	-63%	-5%	0.1	-96%	-91%
Cadmium	mg/l	0.004	0.006	0.014	-40%	40%	0.01	-94%	-86%
Chrom	mg/l	0.014	0.023	0.073	-53%	46%	0.05	-99%	-96%
Chrom-VI	mg/l				-100%	-100%	0.01	-100%	-100%
Kobalt	mg/l	0.020	0.022	0.025	-57%	-50%	0.05	-96%	-95%
Kupfer	mg/l	0.41	0.52	0.82	160%	310%	0.2	4%	64%
Nickel	mg/l	0.067	0.078	0.110	-61%	-45%	0.2	-96%	-95%
Quecksilber	mg/l	0.002	0.003	0.007	-37%	40%	0.005	-68%	-30%
Zink	mg/l	6.0	6.7	7.5	571%	650%	1	-33%	-25%
Zinn	mg/l	0.002	0.003	0.005	-98%	-98%	0.2	-100%	-100%
DOC	mg C/l	5.7	9.1	24.9	-54%	25%	20	-82%	-50%
BSB5	mg O2/l								10
KW-Index	mg/l						0.5		5
Anteil KW < C10	%								
Anteil KW > C40	%								
Phenole	mg/l								
AOX	µg/l	9.0	13.8	25.0					
EOX	µg/l	0.40	0.78	1.80					
Methylenchlorid	µg/l								
Chloroform	µg/l								
Trichlorethan-1,1,1	µg/l								
Tetrachlorkohlenstoff	µg/l								
Trichlorethylen	µg/l								
Perchlorethylen	µg/l								
cis-1,2-Dichlorethylen	µg/l								
Summe CLM	µg/l						0.01		0.1
Antimon	mg/l	0.22	0.34	0.94					
Eisen	mg/l	0.76	0.81	5.60					
Bromid	mg/l	0.37	0.62	0.75					
wasserlös. Anteil	g/kg TS	15	18	22					

Tabelle 9-9: Eluatwerte, KVA 1, Ofen C (KHKW Hagenholz, Ofen 3)

	Einheit	MW	o.G. (95% Kl)	Max	Abw. o.G. zu GW	Abw. Max zu GW	GW TVA Inertstoff	Abw. o.G. zu GW	Abw. Max zu GW	GW TVA Reststoff
Leitfähigkeit	µS/cm	4289	5029	6320						
pH-Wert	pH	12.09	12.23	12.39	2%	3%	6-12	2%	3%	6-12
Trockenrückstand	mg/l									
Chlorid	mg/l	107	124	163						
Nitrat	mg/l	0.20	0.37	0.67						
Sulfat	mg/l	219	309	603						
Fluorid	mg/l	0.53	0.60	0.77	-40%	-23%	1	-94%	-92%	10
Ammonium	mg N/l	0.20	0.25	0.33	-51%	-34%	0.5	-95%	-93%	5
Nitrit	mg/l	0.15	0.18	0.23	82%	130%	0.1	-82%	-77%	1
Phosphat (ortho)	mg P/l	0.010	0.015	0.020	-98%	-98%	1	-100%	-100%	10
Cyanid leicht freisetz.	mg CN/l						0.01			0.1
Sulfid	mg/l						0.01			0.1
Sulfit	mg/l	0.16	0.25	0.50	151%	400%	0.1	-75%	-50%	1
Aluminium	mg/l	0.26	0.38	0.83	-62%	-17%	1	-96%	-92%	10
Arsen	mg/l	0.006	0.007	0.016	-26%	60%	0.01	-93%	-84%	0.1
Barium	mg/l	0.30	0.35	0.48	-30%	-4%	0.5	-93%	-90%	5
Blei	mg/l	0.024	0.032	0.047	-68%	-53%	0.1	-97%	-95%	1
Cadmium	mg/l	0.007	0.009	0.016	-6%	60%	0.01	-91%	-84%	0.1
Chrom	mg/l	0.03	0.03	0.06	-33%	10%	0.05	-98%	-97%	2
Chrom-VI	mg/l						0.01			0.1
Kobalt	mg/l	0.022	0.028	0.040	-45%	-20%	0.05	-94%	-92%	0.5
Kupfer	mg/l	0.43	0.53	0.79	164%	295%	0.2	6%	58%	0.5
Nickel	mg/l	0.08	0.09	0.12	-55%	-40%	0.2	-95%	-94%	2
Quecksilber	mg/l	0.001	0.001	0.003	-77%	-40%	0.005	-89%	-70%	0.01
Zink	mg/l	4.61	5.42	8.10	442%	710%	1	-46%	-19%	10
Zinn	mg/l	0.003	0.007	0.025	-97%	-88%	0.2	-100%	-99%	2
DOC	mg C/l	24	32	50	58%	150%	20	-37%	0%	50
BSB5	mg O2/l									10
KW-Index	mg/l						0.5			5
Anteil KW < C10	%									
Anteil KW > C40	%									
Phenole	mg/l									
AOX	µg/l	18	29	56						
EOX	µg/l	0.45	0.94	2.40						
Methylenchlorid	µg/l									
Chloroform	µg/l									
Trichlorethan-1,1,1	µg/l									
Tetrachlorkohlenstoff	µg/l									
Trichlorethylen	µg/l									
Perchloroethylen	µg/l									
cis-1,2-Dichlorethylen	µg/l									
Summe CLM	µg/l						0.01			0.1
Antimon	mg/l	0.30	0.47	1.30						
Eisen	mg/l	0.48	0.70	1.50						
Bromid	mg/l	0.39	0.73	0.80						
wasserlös. Anteil	g/kg TS	17	19	26						

Tabelle 9-10: Eluatwerte, KVA 2, Ofen B (KHKW Josefstrasse, Ofen 2)

Einheit	MW	o.G. (95% Kl)	Max	Abw. o.G. zu GW	Abw. Max zu GW	GW TVA Inertstoff	Abw. o.G. zu GW	Abw. Max zu GW	GW TVA Reststoff
Leitfähigkeit	µS/cm	3904	5087	7070					
pH-Wert	pH	12.00	12.21	12.49	2%	4%	6-12	2%	4%
Trockenrückstand	mg/l								
Chlorid	mg/l	152	193	228					
Nitrat	mg/l	0.55	1.32	3.70					
Sulfat	mg/l	82	129	262					
Fluorid	mg/l	0.52	0.67	1.10	-33%	10%	1	-93%	-89%
Ammonium	mg N/l	0.28	0.35	0.46	-31%	-8%	0.5	-93%	-91%
Nitrit	mg/l	0.18	0.22	0.34	122%	240%	0.1	-78%	-66%
Phosphat (ortho)	mg P/l	0.008	0.013	0.020	-99%	-98%	1	-100%	-100%
Cyanid leicht freisetz.	mg CN/l						0.01		
Sulfid	mg/l						0.01		
Sulfit	mg/l	0.090	0.162	0.410	62%	310%	0.1	-84%	-59%
Aluminium	mg/l	0.32	0.41	0.53	-59%	-47%	1	-96%	-95%
Arsen	mg/l	0.006	0.011	0.030	12%	200%	0.01	-89%	-70%
Barium	mg/l	0.36	0.41	0.48	-17%	-4%	0.5	-92%	-90%
Blei	mg/l	0.021	0.030	0.055	-70%	-45%	0.1	-97%	-95%
Cadmium	mg/l	0.004	0.005	0.007	-51%	-30%	0.01	-95%	-93%
Chrom	mg/l	0.026	0.033	0.041	-35%	-18%	0.05	-98%	-98%
Chrom-VI	mg/l						0.01		
Kobalt	mg/l	0.021	0.025	0.030	-50%	-40%	0.05	-95%	-94%
Kupfer	mg/l	0.45	0.68	1.50	239%	650%	0.2	36%	200%
Nickel	mg/l	0.069	0.088	0.130	-56%	-35%	0.2	-96%	-94%
Quecksilber	mg/l	0.001	0.002	0.005	-58%	-2%	0.005	-79%	-51%
Zink	mg/l	3.83	4.81	8.10	381%	710%	1	-52%	-19%
Zinn	mg/l	0.001	0.003	0.005	-99%	-98%	0.2	-100%	-100%
DOC	mg C/l	48	67	102	233%	410%	20	33%	104%
BSB5	mg O2/l								
KW-Index	mg/l						0.5		
Anteil KW < C10	%								
Anteil KW > C40	%								
Phenole	mg/l								
AOX	µg/l	23	36	57					
EOX	µg/l	0.38	0.69	1.30					
Methylenchlorid	µg/l								
Chloroform	µg/l								
Trichlorethan-1,1,1	µg/l								
Tetrachlorkohlenstoff	µg/l								
Trichlorethylen	µg/l								
Perchloroethylen	µg/l								
cis-1,2-Dichlorethylen	µg/l								
Summe CLM	µg/l						0.01		0.1
Antimon	mg/l	0.32	0.66	1.60					
Eisen	mg/l	0.64	1.12	2.40					
Bromid	mg/l	0.35	0.76	0.71					
wasserlös. Anteil	g/kg TS	16	20	29					

Abweichungen vom Grenzwert:

	Inertstoffdeponie					Reststoffdeponie				
	KVA 1		KVA 2		KVA 3	KVA 1		KVA 2		KVA 3
	Ofen A	Ofen C	Ofen B	Ofen D	Ofen E	Ofen A	Ofen C	Ofen B	Ofen D	Ofen E
pH-Wert	1%	2%	2%	5%	1%	1%	2%	2%	5%	1%
Fluorid	-49%	-40%	-33%	-31%	31%	-95%	-94%	-93%	-93%	-87%
Ammonium	-76%	-51%	-31%	20%	1%	-98%	-95%	-93%	-88%	-90%
Nitrit	33%	82%	120%	210%	-4%	-87%	-82%	-78%	-69%	-90%
Phosphat (ortho)	-98%	-98%	-99%	-97%	-99%	-100%	-100%	-100%	-100%	-100%
Cyanid leicht freisetz.					-50%					-95%
Sulfid					310%					-59%
Sulfit	450%	150%	62%	670%	670%	-45%	-75%	-84%	-23%	-23%
Aluminium	-81%	-62%	-59%	-67%	-84%	-98%	-96%	-96%	-97%	-98%
Arsen	-48%	-26%	12%	-8%	-75%	-95%	-93%	-89%	-91%	-97%
Barium	-43%	-30%	-17%	-15%	-40%	-94%	-93%	-92%	-91%	-94%
Blei	-63%	-68%	-70%	-68%	-79%	-96%	-97%	-97%	-97%	-98%
Cadmium	-40%	-6%	-51%	-49%	8%	-94%	-91%	-95%	-95%	-89%
Chrom	-53%	-33%	-35%	-39%	-85%	-99%	-98%	-98%	-98%	-100%
Chrom-VI					42%					-86%
Kobalt	-57%	-45%	-50%	-50%	-41%	-96%	-94%	-95%	-95%	-94%
Kupfer	160%	160%	240%	300%	170%	4%	6%	36%	61%	9%
Nickel	-61%	-55%	-56%	-63%	-43%	-96%	-95%	-96%	-96%	-94%
Quecksilber	-37%	-77%	-58%	-2%	-19%	-68%	-89%	-79%	-51%	-60%
Zink	570%	440%	380%	610%	510%	-33%	-46%	-52%	-28%	-39%
Zinn	-98%	-97%	-99%	-96%	-100%	-100%	-100%	-100%	-100%	-100%
DOC	-54%	58%	230%	360%	-68%	-82%	-37%	33%	85%	-87%
BSB5										-19%
KW-Index						-85%				-99%

Tabelle 9-11: Prozentuale Abweichung der Eluatwerte (o.G. 95% KI) zu den TVA-Grenzwerten. Hellrot unterlegt sind Grenzwertüberschreitungen.

	Inertstoffdeponie					Reststoffdeponie				
	KVA 1		KVA 2		KVA 3	KVA 1		KVA 2		KVA 3
	Ofen A	Ofen C	Ofen B	Ofen D	Ofen E	Ofen A	Ofen C	Ofen B	Ofen D	Ofen E
pH-Wert	1%	1%	1%	2%	1%	1%	1%	1%	2%	1%
Fluorid	-51%	-42%	-39%	-42%	19%	-95%	-94%	-94%	-94%	-88%
Ammonium	-78%	-54%	-36%	-24%	-5%	-98%	-95%	-94%	-92%	-90%
Nitrit	24%	70%	100%	120%	-11%	-88%	-83%	-80%	-78%	-91%
Phosphat (ortho)	-99%	-99%	-99%	-98%	-99%	-100%	-100%	-100%	-100%	-100%
Cyanid leicht freisetz.					-50%					-95%
Sulfid					220%					-68%
Sulfit	380%	120%	35%	360%	590%	-52%	-78%	-87%	-54%	-31%
Aluminium	-83%	-66%	-62%	-74%	-86%	-98%	-97%	-96%	-97%	-99%
Arsen	-52%	-33%	-8%	-35%	-75%	-95%	-93%	-91%	-94%	-97%
Barium	-46%	-34%	-22%	-28%	-43%	-95%	-93%	-92%	-93%	-94%
Blei	-68%	-71%	-74%	-75%	-81%	-97%	-97%	-97%	-98%	-98%
Cadmium	-47%	-17%	-54%	-62%	-13%	-95%	-92%	-95%	-96%	-91%
Chrom	-60%	-39%	-40%	-49%	-87%	-99%	-98%	-98%	-99%	-100%
Chrom-VI					30%					-87%
Kobalt	-58%	-49%	-53%	-55%	-45%	-96%	-95%	-95%	-96%	-95%
Kupfer	140%	140%	200%	250%	150%	-4%	-2%	18%	41%	1%
Nickel	-63%	-57%	-60%	-66%	-47%	-96%	-96%	-96%	-97%	-95%
Quecksilber	-46%	-81%	-65%	-32%	-36%	-73%	-90%	-82%	-66%	-68%
Zink	540%	410%	340%	480%	470%	-36%	-49%	-56%	-42%	-43%
Zinn	-99%	-97%	-99%	-97%	-100%	-100%	-100%	-100%	-100%	-100%
DOC	-61%	43%	200%	170%	-70%	-84%	-43%	19%	9%	-88%
BSB5										-25%
KW-Index						-87%				-99%

Tabelle 9-12: Prozentuale Abweichung der Eluatwerte (o.G. 80% KI) zu den TVA-Grenzwerten. Hellrot unterlegt sind Grenzwertüberschreitungen.

Tabelle 9-13: Eluatwerte, KVA 2, Ofen D (KHKW Josefstrasse, Ofen 1neu)

Einheit	MW	o.G. (95% Kl)	Max	Abw. o.G. zu GW	Abw. Max zu GW	GW TVA Inertstoff	Abw. o.G. zu GW	Abw. Max zu GW	GW TVA Reststoff
Leitfähigkeit	µS/cm	4518	8468	5980					
pH-Wert	pH	11.99	12.57	12.19	5%	2%	6-12	5%	2%
Trockenrückstand	mg/l								
Chlorid	mg/l	139	246	162					
Nitrat	mg/l	0.35	0.61	0.40					
Sulfat	mg/l	89	318	166					
Fluorid	mg/l	0.50	0.69	0.57	-31%	-43%	1	-93%	-94%
Ammonium	mg N/l	0.21	0.60	0.35	20%	-30%	0.5	-88%	-93%
Nitrit	mg/l	0.15	0.31	0.21	209%	110%	0.1	-69%	-79%
Phosphat (ortho)	mg P/l	0.01	0.03	0.02	-97%	-98%	1	-100%	-100%
Cyanid leicht freisetz.	mg CN/l						0.01		
Sulfid	mg/l						0.01		
Sulfit	mg/l	0.21	0.77	0.41	668%	310%	0.1	-23%	-59%
Aluminium	mg/l	0.18	0.33	0.29	-67%	-71%	1	-97%	-97%
Arsen	mg/l	0.004	0.009	0.007	-8%	-30%	0.01	-91%	-93%
Barium	mg/l	0.29	0.43	0.40	-15%	-20%	0.5	-91%	-92%
Blei	mg/l	0.017	0.032	0.025	-68%	-75%	0.1	-97%	-98%
Cadmium	mg/l	0.002	0.005	0.004	-49%	-60%	0.01	-95%	-96%
Chrom	mg/l	0.021	0.031	0.028	-39%	-44%	0.05	-98%	-99%
Chrom-VI	mg/l						0.01		
Kobalt	mg/l	0.020	0.025	0.022	-50%	-56%	0.05	-95%	-96%
Kupfer	mg/l	0.61	0.80	0.74	301%	270%	0.2	61%	48%
Nickel	mg/l	0.063	0.074	0.070	-63%	-65%	0.2	-96%	-97%
Quecksilber	mg/l	0.002	0.005	0.004	-2%	-16%	0.005	-51%	-58%
Zink	mg/l	4.4	7.2	6.6	616%	560%	1	-28%	-34%
Zinn	mg/l	0.004	0.008	0.005	-96%	-98%	0.2	-100%	-100%
DOC	mg C/l	25	93	48	363%	140%	20	85%	-4%
BSB5	mg O2/l								
KW-Index	mg/l						0.5		
Anteil KW < C10	%								
Anteil KW > C40	%								
Phenole	mg/l								
AOX	µg/l	41	136	68					
EOX	µg/l	0.50	0.50	0.50					
Methylenchlorid	µg/l								
Chloroform	µg/l								
Trichlorethan-1,1,1	µg/l								
Tetrachlorkohlenstoff	µg/l								
Trichlorethylen	µg/l								
Perchloroethylen	µg/l								
cis-1,2-Dichlorethylen	µg/l								
Summe CLM	µg/l						0.01		0.1
Antimon	mg/l	0.18	0.23	0.21					
Eisen	mg/l	0.49	0.90	0.65					
Bromid	mg/l	0.23	0.77	0.40					
wasserlös. Anteil	g/kg TS	14	28	19					

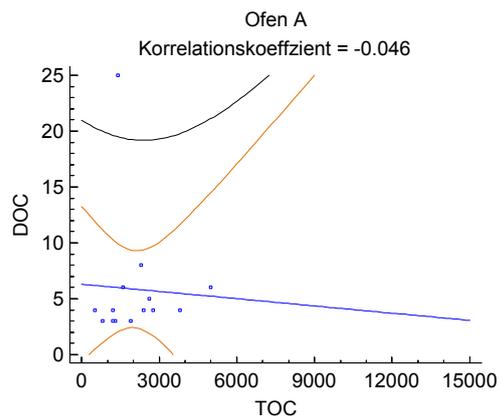
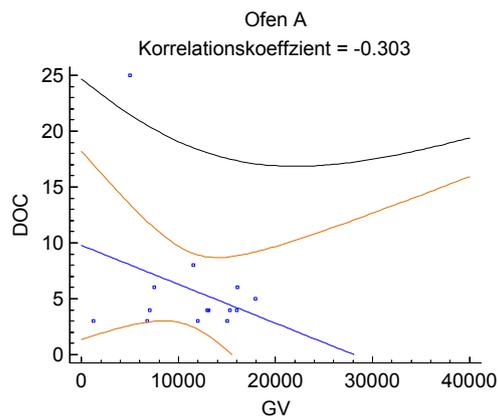
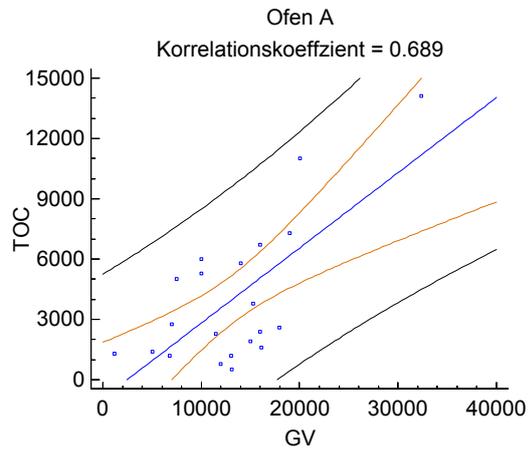
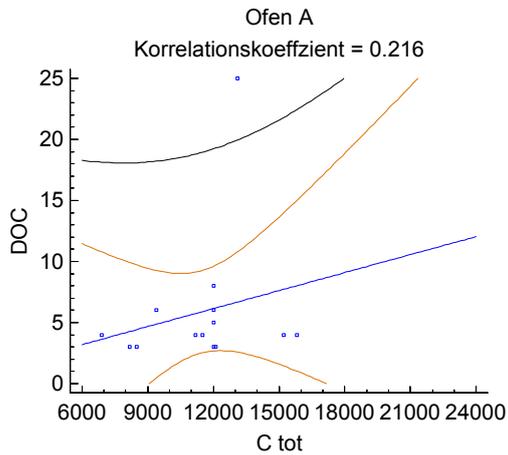
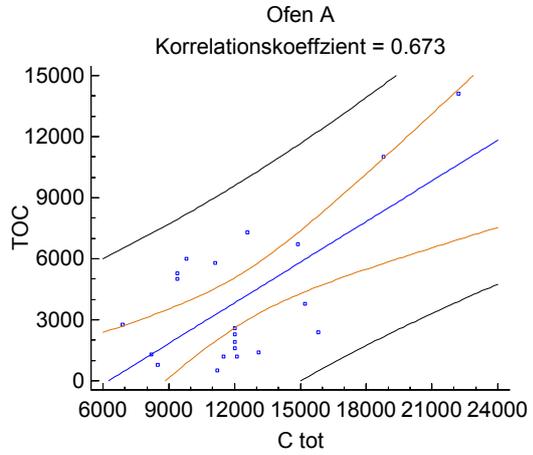
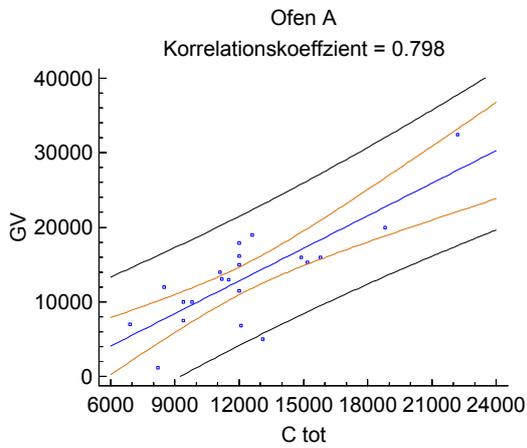
Tabelle 9-14: Eluatwerte, KVA 3 (KVA Thurgau), Ofen 3

	Einheit	MW	o.G. (95% KI)	Max	Abw. o.G. zu GW	Abw. Max zu GW	GW TVA Inertstoff	Abw. o.G. zu GW	Abw. Max zu GW	GW TVA Reststoff
Leitfähigkeit	µS/cm	3246	3827	4288						
pH-Wert	pH	12.04	12.13	12.23	1%	2%	6-12	1%	2%	6-12
Trockenrückstand	mg/l	1383	1826	2745						
Chlorid	mg/l	146	161	169						
Nitrat	mg/l	0.55	0.93	1.50						
Sulfat	mg/l	111	241	626						
Fluorid	mg/l	0.99	1.31	1.83	31%	83%	1	-87%	-82%	10
Ammonium	mg N/l	0.43	0.50	0.60	1%	20%	0.5	-90%	-88%	5
Nitrit	mg/l	0.078	0.096	0.131	-4%	31%	0.1	-90%	-87%	1
Phosphat (ortho)	mg P/l	0.006	0.008	0.014	-99%	-99%	1	-100%	-100%	10
Cyanid leicht freisetz.	mg CN/l	0.005	0.005	0.005	-50%	-50%	0.01	-95%	-95%	0.1
Sulfid	mg/l	0.016	0.041	0.125	314%	1150%	0.01	-59%	25%	0.1
Sulfit	mg/l	0.58	0.77	1.23	667%	1125%	0.1	-23%	23%	1
Aluminium	mg/l	0.12	0.16	0.24	-84%	-77%	1	-98%	-98%	10
Arsen	mg/l	0.003	0.003	0.003	-75%	-75%	0.01	-97%	-98%	0.1
Barium	mg/l	0.27	0.30	0.38	-40%	-25%	0.5	-94%	-93%	5
Blei	mg/l	0.016	0.021	0.029	-79%	-71%	0.1	-98%	-97%	1
Cadmium	mg/l	0.005	0.011	0.028	8%	180%	0.01	-89%	-72%	0.1
Chrom	mg/l	0.004	0.008	0.019	-85%	-63%	0.05	-100%	-99%	2
Chrom-VI	mg/l	0.011	0.014	0.019	42%	88%	0.01	-86%	-81%	0.1
Kobalt	mg/l	0.024	0.030	0.039	-41%	-23%	0.05	-94%	-92%	0.5
Kupfer	mg/l	0.43	0.55	0.68	173%	240%	0.2	9%	36%	0.5
Nickel	mg/l	0.091	0.114	0.157	-43%	-21%	0.2	-94%	-92%	2
Quecksilber	mg/l	0.002	0.004	0.010	-19%	101%	0.005	-60%	1%	0.01
Zink	mg/l	5.1	6.1	8.0	511%	699%	1	-39%	-20%	10
Zinn	mg/l	0.001	0.001	0.001	-100%	-100%	0.2	-100%	-100%	2
DOC	mg C/l	5.6	6.4	7.2	-68%	-64%	20	-87%	-86%	50
BSB5	mg O2/l	6.7	8.1	8.0				-19%	-20%	10
KW-Index	mg/l	0.056	0.074	0.088	-85%	-83%	0.5	-99%	-98%	5
Anteil KW < C10	%	*								
Anteil KW > C40	%	*								
Phenole	mg/l	0.034	0.053	0.050						
AOX	µg/l	9.5	11.5	15.0						
EOX	µg/l	0.52	0.58	0.63						
Methylenchlorid	µg/l	*								
Chloroform	µg/l	*								
Trichlorethan-1,1,1	µg/l	*								
Tetrachlorkohlenstoff	µg/l	*								
Trichlorethylen	µg/l	*								
Perchlorethylen	µg/l	*								
cis-1,2-Dichlorethylen	µg/l	*								
Summe CLM	µg/l	*					0.01			0.1

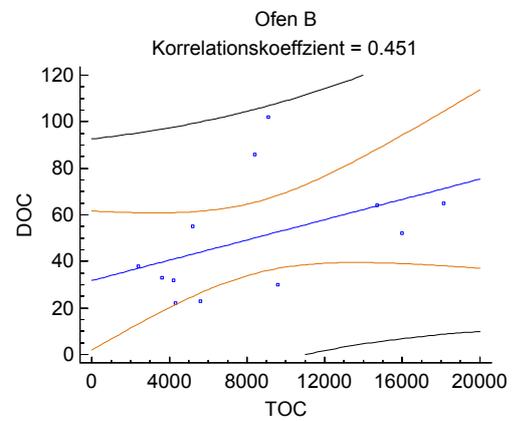
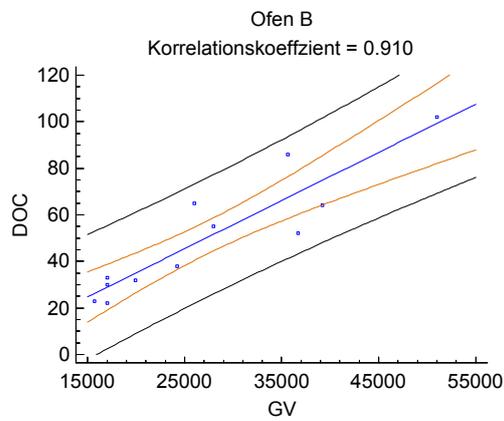
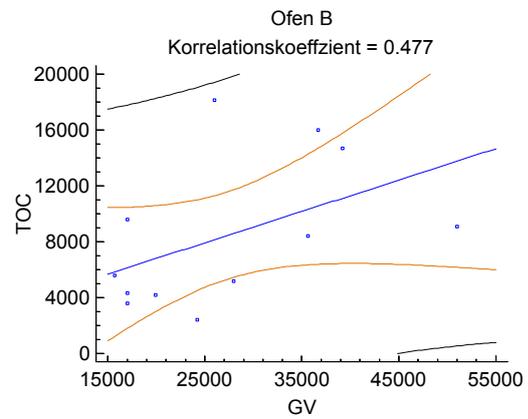
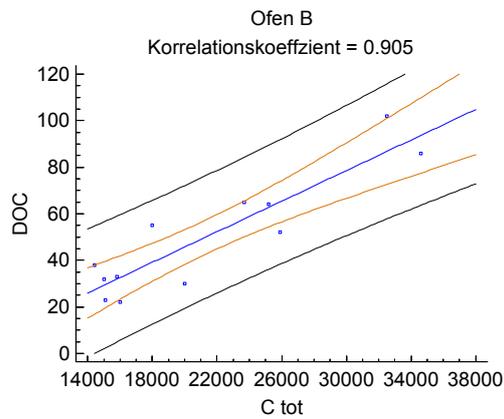
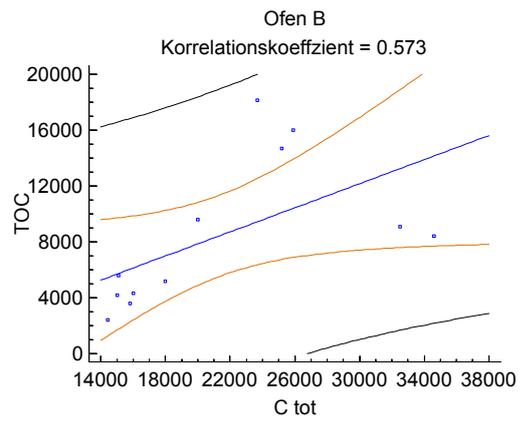
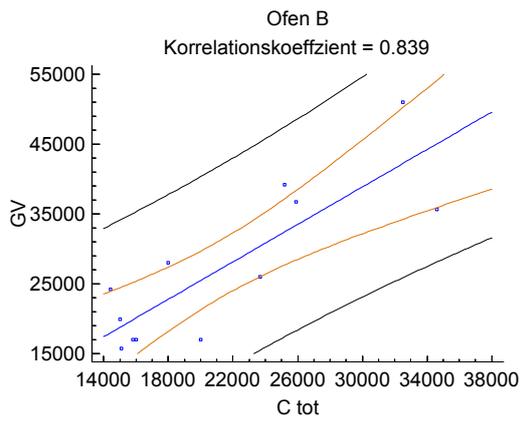
\*: < Nachweisgrenze

## 9.7.3 Korrelation GV, C<sub>tot</sub>, TOC und DOC

### Hagenholz Ofen 1



## Josefstrasse Ofen 2

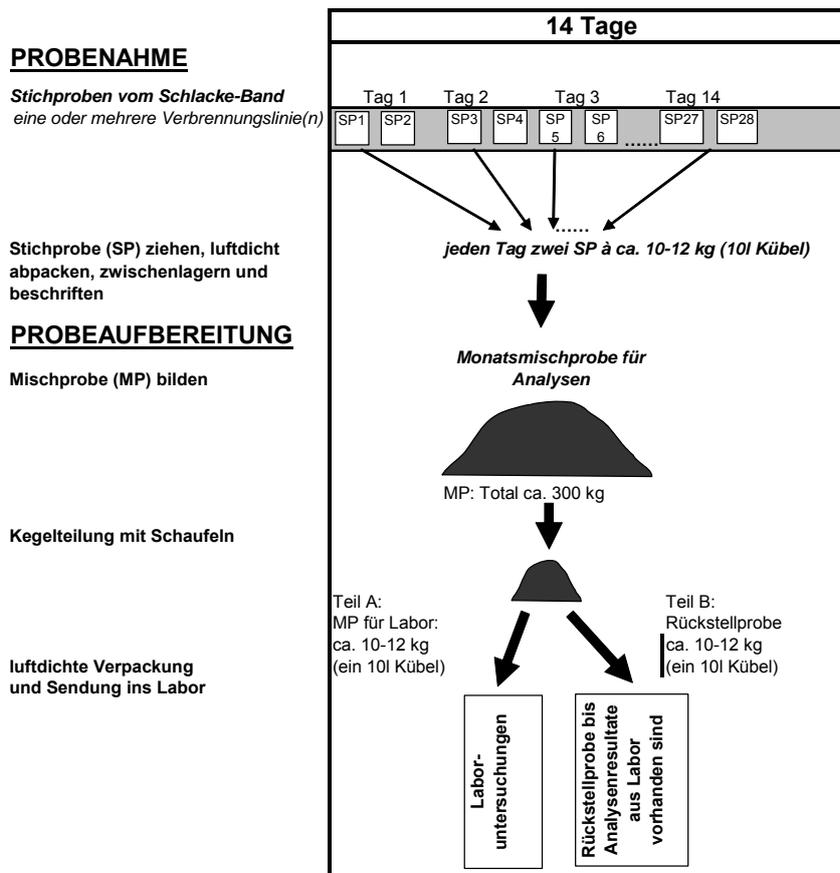


## 9.8 Auswertung der Schlackeproben der Zürcher KHKWs im Februar 2008

### 9.8.1 Probenahme- und Aufbereitungskonzept

In allen 5 KHKW wurden nach dem identischen Konzept Proben gezogen und aufbereitet (siehe Abbildung 9-5 und Abbildung 9-6).

#### Übersicht:



#### Beschreibung der Probenahme und -aufbereitung:

Zeitpunkt/ Menge pro Stichprobe (SP)	An 14 nacheinander folgenden Werktagen jeden Tag in zeitgleichen Abständen zwei Stichproben (SP) à 10-12 kg (ein 10l Kübel).
Ort der Probenahme:	Auf dem Schlackeband einer oder (falls nur so möglich) mehrer Verbrennungslinien
Probenahme:	-Über ganzen Schlackebandquerschnitt für eine Länge x (je nach Beladung), die für einen 10l Kübel notwendige Menge sauber aufschaukeln und wischen (auf der Länge x keine Reste auf dem Band!). <b>(Metallteile oder andere Objekte mit D&gt;20cm sollten für diese Proben nicht berücksichtigt werden)</b> -Kübel beschriften (Datum der Probenahme) und luftdicht (!!!) mit Deckel schliessen -Kübel bis zum 15. Tag lagern*. <i>(*Alternativ könnten die SP auch in ein grösseres luftdichtes Gefäss gegeben werden)</i>
Probeaufbereitung:	-Alle Kübelinhalte wägen und Gewichte notieren. -Alle Kübelinhalte auf einen Kegel schütten. <i>(Alternativ: Gewicht des Inhalts des grossen Gebinde wägen und diesen auskippen)</i> -Mittels Kegelteilungstechnik mischen und teilen -Teilung soweit bis die letzten beiden Teile rund 10-12 kg (=Teil A und B) betragen. -Teil A (10-12kg) in ein 10l Kübel luftdicht verpacken, beschriften* und ans Labor schicken. -Vom Teil B (10-12 kg) eine Rückstellprobe in einem 10l Kübel erstellen.

Abbildung 9-5: Probenahmekonzept für ZAV-Schlackeanalyse im Februar 2008

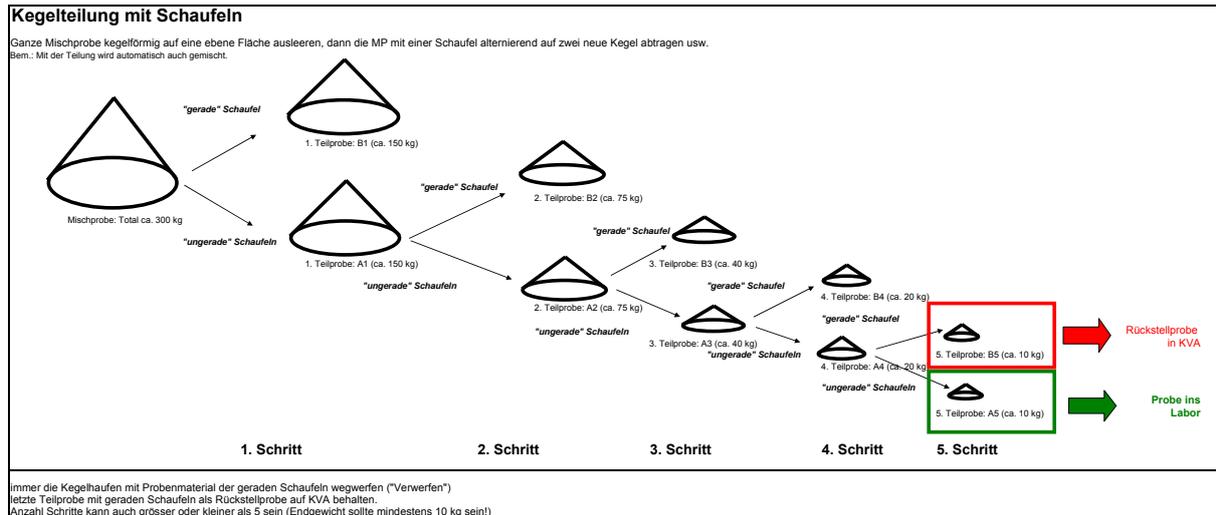


Abbildung 9-6: Probeaufbereitungskonzept für ZAV-Schlackeanalyse im Februar 2008

## 9.8.2 Resultate für alle KHKW im Überblick

Parameter	Bedingung	Einheit	KHKW 1	KHKW 2	KHKW 3	KHKW 4	KHKW 5
Trockensubstanz	(45°C)	%	73	79	78	80	83
Glührückstand	(550°C)	% v. TS	<b>97.2</b>	<b>96.4</b>	<b>98.3</b>	<b>97.0</b>	<b>97.6</b>
Säurebindungsverm.		mol/kg TS	<b>3.0</b>	<b>4.3</b>	<b>2.0</b>	<b>1.8</b>	<b>3.3</b>
Blei	(gesamt)	mg/kg TS	1930	1225	1665	1735	4050
Cadmium	(gesamt)	mg/kg TS	14	7	16	6	9
Chrom	(gesamt)	mg/kg TS	835	581	598	872	1350
Kupfer	(gesamt)	mg/kg TS	5985	5010	5585	11050	8470
Nickel	(gesamt)	mg/kg TS	205	195	221	440	481
Quecksilber	(gesamt)	mg/kg TS	0.03	0.02	0.005	0.05	0.08
Zink	(gesamt)	mg/kg TS	5040	3045	4290	8655	4825
Kohlenstoff org.		% v. TS	<b>0.96</b>	<b>1.05</b>	<b>0.43</b>	<b>1.49</b>	<b>0.69</b>
EOX		mg/kg TS	0.26	0.26	0.45	0.38	0.08
Kohlenstoffgehalt	(CHNS)*	%	<b>2.0</b>	<b>2.2</b>	<b>1.1</b>	<b>2.2</b>	<b>1.3</b>
Wasserstoffgehalt	(CHNS)*	%	0.5	0.7	0.35	0.4	0.4
Stickstoffgehalt	(CHNS)*	%	<b>0.085</b>	<b>0.1</b>	<b>0.075</b>	<b>0.125</b>	<b>0.095</b>
Schwefelgehalt	(CHNS)*	%	1.1	2.0	1.3	1.1	1.5
Leitfähigkeit	(20°C)	µS/cm	4420	5630	5933	2740	6283
pH-Wert	(Labor)	pH	12.4	12.6	12.5	12.2	12.7
pH-Messtemperatur		°C	21	20	19	19	19
Trockenrückstand	(in 0.1 L)	mg/l	1471	2035	2383	1085	2178
Chlorid		mg/l	280	270	560	200	389
Nitrat		mg/l	1.7	0.88	1.7	1.8	0.90
Sulfat		mg/l	33	180	210	58	143
Fluorid		mg/l	0.95	4.05	1.03	4.43	0.70
<b>Ammonium</b>		<b>mg/l</b>	<b>0.56</b>	<b>1.51</b>	<b>0.95</b>	<b>3.36</b>	<b>1.12</b>
<b>Nitrit</b>		<b>mg/l</b>	<b>0.045</b>	<b>0.078</b>	<b>0.059</b>	<b>0.044</b>	<b>0.076</b>
Phosphat (ortho)		mg/l	0.005	0.0125	0.005	0.005	0.0075
Cyanid leicht freisetzbar		mg/l	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Sulfid		mg/l	0.01	0.0075	0.005	0.005	0.005
Sulfit		mg/l	0.48	0.55	0.43	1.30	1.50
Aluminium	(gelöst)	mg/l	0.05	0.28	0.10	0.15	0.14
Arsen	(gelöst)	mg/l	0.025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025
Barium	(gelöst)	mg/l	0.19	0.26	0.21	0.34	0.27
Blei	(gelöst)	mg/l	0.012	0.0135	0.01825	0.0065	0.0405
Cadmium	(gelöst)	mg/l	0.0077	0.0035	0.0048	0.0033	0.0266
Chrom	(gelöst)	mg/l	0.0065	0.0073	0.011	0.017	0.020
Chrom-VI	(gelöst)	mg/l	0.016	0.012	0.024	0.007	0.039
Kobalt	(gelöst)	mg/l	0.030	0.029	0.096	0.048	0.067
<b>Kupfer</b>	<b>(gelöst)</b>	<b>mg/l</b>	<b>0.054</b>	<b>0.36</b>	<b>0.46</b>	<b>1.22</b>	<b>0.27</b>
Nickel	(gelöst)	mg/l	0.080	0.055	0.041	0.096	0.048
Quecksilber	(gelöst)	mg/l	0.0001	0.0001	0.0001	0.00015	0.00035
Zink	(gelöst)	mg/l	2.2	9.3	2.6	6.8	8.9
Zinn	(gelöst)	mg/l	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
<b>DOC</b>		<b>mg/l</b>	<b>5.3</b>	<b>23</b>	<b>11</b>	<b>45</b>	<b>10</b>
Kohlenwasserstoff Index		mg/l	0.0875	0.05	0.05	0.05	0.05
EOX		µg/l	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
FOCI	(berechnet)	mg/l	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
Methylenchlorid		µg/l	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Chloroform		µg/l	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Trichlorethan-1,1,1		µg/l	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Tetrachlorkohlenstoff		µg/l	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Trichlorethylen		µg/l	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Perchlorethylen		µg/l	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
cis-1,2-Dichlorethylen		µg/l	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
BSB5		mgO2/l	6.6	27	15	54	13
Toxizität (1)							
Leuchtbakterientoxizität			leicht toxisch	leicht toxisch	leicht toxisch	leicht toxisch	leicht toxisch
Algentoxizität			sehr toxisch (2)	leicht toxisch	leicht toxisch (2)	toxisch	nicht toxisch
Daphnientoxizität			nicht toxisch	toxisch	toxisch	sehr toxisch	toxisch
Bakterientoxizität			nicht toxisch	nicht toxisch	nicht toxisch	nicht toxisch	nicht toxisch
Nitrifikanttoxizität			nicht toxisch	nicht toxisch	nicht toxisch	nicht toxisch	nicht toxisch

Tabelle 9-15: Vergleich aller untersuchten Parameter in den Mischproben der fünf KHKW

(1) Gemäss BUWAL, 1999. Vollzug Umwelt –Anwendung ökotoxikologischer Testverfahren auf Sickerwasser und Eluate von belasteten Standorten:

- Nicht toxisch: Wenn 50% Effekte bei >100% relative Konzentration und 20% Effekte bei >50% relative Konzentration
- leicht toxisch: Wenn 50% Effekte bei >50% relative Konzentration, aber Effekte >20% bei 50% relative Konzentration
- toxisch: wenn 50% Effekte zwischen 15 und 50% relative Konzentration
- sehr toxisch: Wenn 50 Effekte unter 15% relative Konzentration.

(2) Aufgrund der ± indentischen Resultate in diesem Test wird vermutet, dass die toxizitätsbestimmende Komponente bei der Verdünnung mit Medium teilweise ausfällt, so dass bei allen relevanten Konzentrationen > 12.5% ±ähnliche Konzentrationen dieser Komponente Vorliegen.

### 9.8.3 Methode zur Bestimmung der Metallgehalte in aufbereiteter Schlacke

Um die Effizienz der Metallabscheidung in einer KVA mit nach geschalteter Schlackeaufbereitungsanlagen bestimmen zu können, müssen adäquate Methoden zur Bestimmung der zurück gewonnen Metallmengen und des Restgehalts der deponierten Schlacke verfügbar sein. Abbildung 9-7 zeigt die Metallflüsse, welche es zu bewerten bzw. ins Verhältnis zu setzen gilt, schematisch im Überblick.

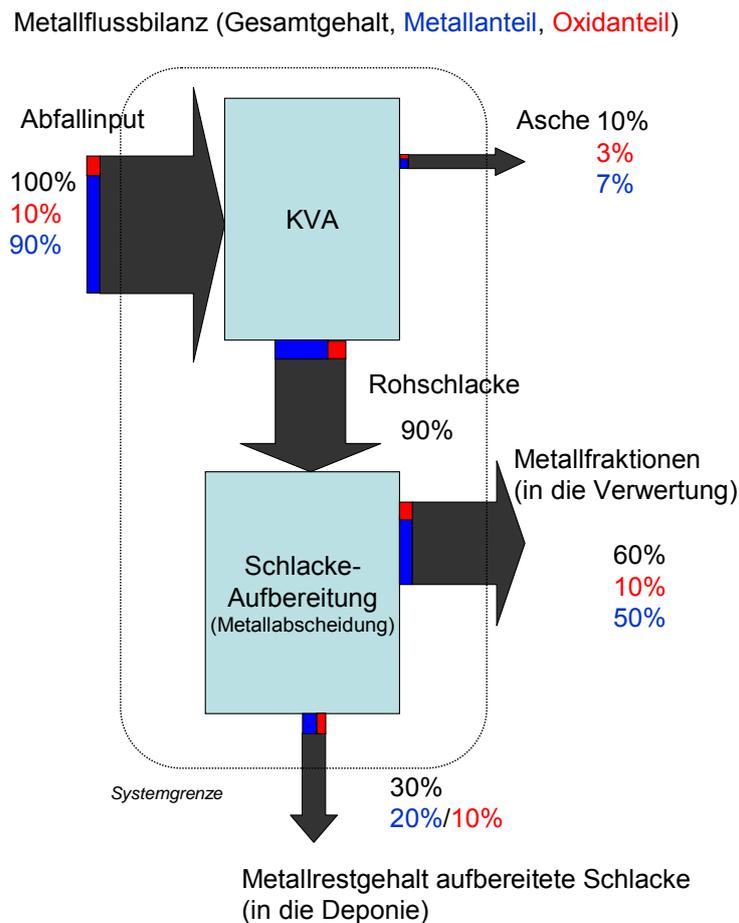


Abbildung 9-7: Schematische Darstellung von Metallflüssen durch die KVA und nach geschaltete Schlackeaufbereitung

Folgende Methode wurde für die möglichst genaue Bestimmung der Restmetallgehalte in aufbereiteter Schlacke entwickelt und in Morf et al., 2008 sowie heute in der KVA Hinwil vom Labor Bachema Institut angewandt.

### **Grobsortierung feucht**

Gesamte angelieferte Probemenge (ca. 30 kg) über Sieb 10mm abtrennen. Siebrückstände welche eindeutig dem Auslesekriterium Eisen, Übrige Metalle und Unverbranntes entsprechen auslesen und wägen. Angabe in % von Gesamtschlacke. (Annahme die aussortierte Fraktion hat dieselbe Feuchtigkeit wie die übrige Schlacke) Die Fraktion < 10mm wird (noch) nicht sortiert.

Eisen: mit Magnet auslesen (nur was fest am Magnet hält ist Eisen (Test: Magnet rütteln))

Übrige Metalle: alle Metalle die nicht magnetisch sind inkl. Batterien

Unverbranntes: Resten von Papier und Textilien

Ganze grobsortierte Fraktion über Riffelteiler geben und auf 5kg herunterteilen. Grobe Schlackenstücke welche nicht durch den Riffelteiler gehen werden vorher mit dem Backenbrecher auf 10mm Korngrösse gebrochen.

Teilprobe von 5kg bei 45°C 2 Tage Trocknen. Gleichzeitig TS bestimmen.

### **Feinsortierung trocken**

Die getrockneten vorsortierte Schlacke von ca 5kg über ein Sieb der Kerngrösse 5mm sieben. Nochmals nur eindeutige Fraktionen (Eisen und Übrige Metalle evtl. Unverbranntes) aussortieren und wägen. Angabe in % der Feinschlacke. Anschliessend teilen der sortierten Feinschlacke auf ca. 1 kg mit kleinem Riffelteiler. Danach dieses 1kg mit dem Backenbrecher fein brechen. Mit dem 1mm Sieb die letzten übrigen Metalle aussortieren. und anschliessend mit der Schlagkreuzmühle bis zu einer Feinheit von 0.25mm mahlen. Diese gemahlene Probe ist die Analysenprobe.

Unter der Annahme, dass der aussortierte Anteil der feuchten Schlacke, den selben Wassergehalt wie die übrige Schlacke aufweist, Kann die Summe der beiden ausgelesenen Fraktionen in % von TS Schlacke angegeben werden.

### **Probenaufschluss für Elementbestimmung**

0.5 Gramm der analysenfeinen Probe wird mit Mikrowelle unter Hochdruck mit Flussäure aufgeschlossen.

Der Bestimmung der Metallgehalte aus den aussortierten Metallfraktionen erfolgt anhand von mittleren Metallgehaltswerten für diese Fraktionen aus der Metallverwertung sowie Daten aus der Literatur unter Berücksichtigung deren Unsicherheit.

Abbildung 9-8 zeigt schematisch das Vorgehen zur Bestimmung des Restgesamtmetallgehalts von aufbereiteter Schlacke (Entschrottung und Nichteisenmetallabscheidung auf einer Aufbereitungsanlage), die dann auf einer Deponie abgelagert wird.

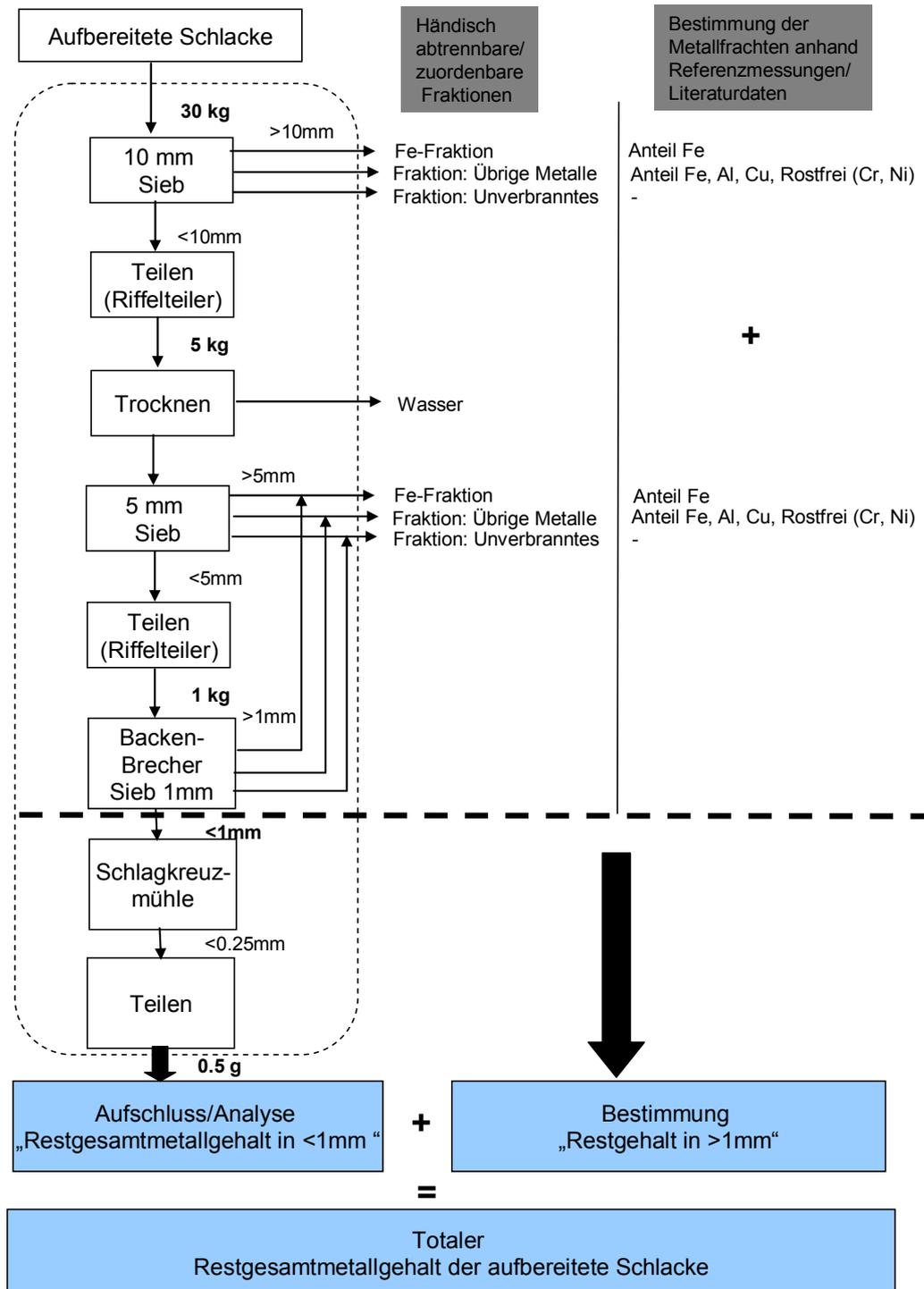


Abbildung 9-8: Schematische Darstellung des Vorgehens im Überblick

Die Methodik basiert, wie oben ersichtlich, nach wie vor auf händischen Sortier- und Zuordnungsmethoden und teilweise auf Annahmen zu Metallelementgehalten in Metallfraktionen. Dies ist aufwändig und mit fehlerbehaftet und vergrößert die Unsicherheit von Resultaten

unnötig. Ziel ist es deshalb die Methodik weiter zu optimieren, damit die Metallgehalte noch genauer bestimmt werden können. Auch sollen in Zukunft oxidierte von nicht oxidierten Anteilen unterschieden werden können.