

Auftraggeber:

Austrian Energy & Environment
SGP/Waagner-Biro Ges.m.b.H.
Waagner-Biro-Straße 98
A-8021 Graz

Fernwärme Wien Ges.m.b.H.
Spittelauer Lände 45
A-1090 Wien

Magistratsabteilung 22
Umweltschutz
Ebendorfer Straße 4
A-1082 Wien

Magistratsabteilung 48
Einsiedlergasse 2
A-1050 Wien

Harald Huber, Marion Jaros, Peter Lechner

EMISSIONSVERHALTEN VON MVA-SCHLACKE NACH KÜNSTLICHER ALTERUNG

Endbericht

Dezember 1996

Vorwort

Das vorliegende Forschungsprojekt zum Thema „Alterungsverhalten von Schlacke aus der Müllverbrennung“ brachte eine Reihe von neuen und teilweise auch unerwarteten Ergebnissen. Wir können aufgrund dieser Ergebnisse erwarten, daß MVA-Schlacken bei optimaler Führung des Verbrennungsprozesses und einer wirtschaftlich vertretbaren, einfachen Nachbehandlung die Anforderung an eine nachhaltige, verantwortungsbewußte Abfallablagerung erfüllen.

Für das Zustandekommen dieses Forschungsprojektes bedanken wir uns bei Dipl.-Ing. Gordana JANAK und Senatsrat Dipl.-Ing. Helmut LÖFFLER (MA 22, Stadt Wien) bei Dr. Ralf LINDBAUER (AE&E), bei Dipl.-Ing. Walter PACHER (Fernwärme Wien), sowie bei Dipl.-Ing. Gerhard SPET und Obersenatsrat Dipl.-Ing. Wolfgang STEINBAUER (MA 48).

Ein ganz besonderes Dankeschön gilt jedoch Dipl.-Ing. Gordana JANAK für die Projektkoordination, Ing. Veronika TARMANN und Ing. Peter KREINER (MA 22 - Umweltschutz) für die ausgezeichnete Qualität der Schwermetallanalytik, sowie Univ.Ass. Dr. Franz OTTNER (Institut für angewandte Geologie - BOKU Wien) für die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen.

o.Univ.Prof.Dipl.Ing. Dr. Peter Lechner

Kurzfassung

Durch die natürliche Alterung von Schlacke aus der Restmüllverbrennung treten chemische Veränderungen auf, welche das langfristige Emissionsverhalten in der Deponie beeinflussen.

Ziel dieser Arbeit war, natürliche Alterungsprozesse von MVA-Schlacke wie Hydratation, Karbonatisierung, mikrobielle und anorganische Oxidation, sowie Verwitterungs- und Kristallisationsprozesse im Labor künstlich zu beschleunigen, um ihre Auswirkung auf das Emissionsverhalten der Schwermetalle zu bestimmen.

Fast alle Alterungsprozesse führen zu einer Abnahme der Säureneutralisationskapazität der Schlacke und haben somit ein Absinken des pH-Wertes und einen Anstieg des Redoxpotentials zur Folge. Die entscheidende Frage war, ob der pH-Wert mittel- bis langfristig unter den Neutralpunkt sinken wird und wie sich die Schwermetallmobilität im Laufe der Alterung verändert.

Die künstliche Schlackealterung erfolgte durch:

- Eintrag von Feuchtigkeit und Kohlendioxid zur Beschleunigung von Hydratation und Karbonatisierung
- Eintrag von Feuchtigkeit und Sauerstoff zur Steigerung der anorganischen und mikrobiellen Oxidation von Schlackeeinhaltsstoffen.
- Temperaturerhöhung im anaeroben Milieu zur Beschleunigung von Verwitterung und Kristallneubildung

Dabei konnten folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

Die Umfällung von gelösten Hydroxiden zu **Karbonaten** verläuft sehr rasch und führt zu einer Verringerung der Schwermetallmobilität. Die Umwandlung von Karbonaten zu Bikarbonaten verläuft wesentlich langsamer und sollte aufgrund der gleichzeitigen Verschiebung der Pufferkapazität in den sauren Bereich nicht künstlich forciert werden.

Bei gutem Ausbrand ($\text{TOC} < 1\%$) finden **mikrobielle Oxidationsprozesse** nur in geringem Umfang statt. Lediglich der lösliche Anteil von 5 - 10 % des organischen Kohlenstoffs sind einer mikrobiellen 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. Die Sulfide in der Schlacke sind instabil und werden ebenfalls rasch oxidiert.

Veränderungen der Schwermetallbindungsform durch die künstliche Alterung konnten kaum beobachtet werden. Verwitterungsprozesse und Neukristallisation laufen langsam ab und konnten durch die künstliche Alterung nicht meßbar beschleunigt werden.

Das **Redoxpotential** steht in einer starken Abhängigkeit zum pH-Wert. Die alterungsbedingte Entwicklung des **pH-Wertes** ist die entscheidende Größe bei der Beurteilung des langfristigen Emissionsverhalten von Schlacke. Unseren Untersuchungen zufolge wird dieser weder durch interne chemische Prozesse, noch durch sauren Regen maßgeblich abgesenkt. Lediglich durch die Auswaschung des Karbonatpuffers sind pH-Werte unter 6 im Laufe von Jahr(zehn)tausenden denkbar.

Inhaltsverzeichnis

1	<u>EINLEITUNG</u>	<u>1</u>
1.1	DIE ZUSAMMENSETZUNG VON MVA-SCHLACKE AUS DER ROSTFEUERUNG	2
1.2	DIE WESENTLICHSTEN PROZESSE DER SCHLACKEALTERUNG	4
1.3	ZIELSETZUNG DES PROJEKTS	6
2	<u>METHODIK</u>	<u>7</u>
2.1	SCHLACKEBEHANDLUNG UND ALTERUNGSSZENARIEN	7
2.2	METHODEN ZUR CHARAKTERISIERUNG DER SCHLACKEALTERUNG	7
2.2.1	GESAMTGEHALTE	7
2.2.2	ELUTION NACH ÖNORM S 2072	8
2.2.3	pH-STAT UND SNK	9
2.2.4	AUSLAUGUNG MIT DER CO ₂ - METHODE	10
2.2.5	BESTIMMUNG DER BINDUNGSARTEN	10
2.2.5.1	Sequentielle Extraktion	10
2.2.5.2	Röntgendiffraktometrie (RDA)	11
2.2.6	TIC-BESTIMMUNG	12
2.2.7	SULFIDBESTIMMUNG	12
2.2.8	MIKROBIELLE TÄTIGKEIT UND BESTIMMUNG DES GASBILDUNGSPOTENTIALS	13
2.2.9	MESSUNG DES REDOXPOTENTIALS	15
2.2.10	ANALYTIK	15
2.2.11	STATISTIK UND DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE	16
3	<u>VORVERSUCHE</u>	<u>19</u>
3.1	ZIEL DER VORVERSUCHE	19
3.2	APPARATIVER AUFBAU ZUR VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	19
3.2.1	VERSUCHSBEHÄLTER	19
3.2.2	BEGASUNGSANLAGE	20
3.3	PROBENAHEME	21
3.4	PROBENKENNZEICHNUNG UND DURCHFÜHRUNG DER ALTERUNGSVERSUCHE	22
3.5	ERGEBNISSE UND BEURTEILUNG DER UNTERSUCHUNGSMETHODIK ZUR KÜNSTLICHEN ALTERUNG	23
3.5.1	GRUNDCHARAKTERISIERUNG DER SCHLACKE AUS DEN VORVERSUCHEN	23
3.5.1.1	Sieblinie	23
3.5.1.2	Gesamtgehalte der Originalschlacke in den Vorversuchen	24
3.5.2	OPTISCHES ERSCHEINUNGSBILD	24
3.5.3	ELUTION NACH ÖNORM S 2072	25
3.5.3.1	Elution der Siebfractionen	29
3.5.4	BESTIMMUNG DER SÄURENEUTRALISATIONSKAPAZITÄT	33
3.5.5	SEQUENTIELLE EXTRAKTION	35
3.5.6	TEMPERATURENTWICKLUNG	37
3.5.7	GASBILDUNG	37
3.5.8	SICHTBARE, MIKROBIELLE TÄTIGKEIT	38

4	HAUPTVERSUCHE	39
4.1	PROBENAHEME, -VORBEREITUNG UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	39
4.1.1	PROBENAHEME	39
4.1.2	HOMOGENISIERUNG	39
4.1.3	SCHLACKEBEHANDLUNG VOR DEN ALTERUNGSVERSUCHEN	39
4.1.3.1	Verfestigung	39
4.1.3.2	Laugung	40
4.1.4	PROBENAUFBEREITUNG NACH DER ALTERUNG	40
4.1.5	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	40
4.1.5.1	Versuchsbehälter und Begasungsanlage	41
4.1.5.2	Untersuchte Proben - Probenkennzeichnung	42
4.2	GRUNDCHARAKTERISIERUNG	44
4.2.1	SIEBLINIE	44
4.2.2	GESAMTGEHALTE DER ORIGINALSCHLACKE	44
4.2.3	GESAMTGEHALTE DER VERFESTIGTEN SCHLACKE-ASCHE-MISCHUNG	46
4.2.4	RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE (RDA)	47
4.3	CHEMISCHE VERÄNDERUNGEN DURCH DIE ALTERUNG	48
4.3.1	WASSERGEHALT, GLÜHVERLUST, TIC, TOC, SCHWEFEL- UND STICKSTOFFGEHALT	48
4.3.1.1	Quantifizierung von Hydratationsprozessen	49
4.3.2	AUSWIRKUNGEN DER KARBONATISIERUNG	49
4.3.3	ENTWICKLUNG DES REDOXPOTENTIALS	51
4.3.4	ALUMINIUMOXIDATION (GASBILDUNGSPOTENTIAL DER ROHSCHLACKE)	54
4.3.5	SULFIDOXIDATION	55
4.4	ELUTIONSVERHALTEN DER SCHLACKE NACH KÜNSTLICHER ALTERUNG	56
4.4.1	ALTERUNGSBEDINGTE VERÄNDERUNGEN IM ELUAT NACH ÖNORM S 2072	56
4.4.1.1	Veränderungen innerhalb einer Woche natürlicher Lagerung	56
4.4.1.2	Untersuchungsergebnisse der künstlich gealterten Proben nach ÖNORM S 2072	58
4.4.1.3	S 2072-Eluate der gelaugten Schlacke L-0, L-G.1, L-G.2, L-T, L-N	59
4.4.1.4	S 2072-Eluate der zementverfestigten Schlacke F-0, F-G.1, F-G.2, F-T, F-N	60
4.4.2	ÄNDERUNGEN IN DER METALLBINDUNGSFORM	61
4.4.2.1	pH-stat-Tests	62
4.4.2.2	CO ₂ -Elution	63
4.4.2.3	Metalloxidation mit Sauerstoff (im Sapromat)	63
4.4.2.4	Sequentielle Extraktion	65
4.5	ELUTIONSVERHALTEN UND TOXIZITÄT RELEVANTER METALLE	67
4.5.1	ALUMINIUM	68
4.5.2	ZINK	69
4.5.3	KUPFER	70
4.5.4	BLEI	72
4.5.5	CADMIUM	74
4.5.6	NICKEL	75
4.5.7	CHROM	75
4.5.8	QUECKSILBER	77
4.5.9	ZINN	78
4.5.10	ARSEN	78
4.6	MIKROBIOLOGIE	79

4.7	LANGZEITVERHALTEN UND VERÄNDERUNGEN DER ALKALINITÄT	84
4.7.1	ALKALINITÄT UND PUFFERBEREICHE IN DER SCHLACKE	84
4.7.2	KALK - KOHLENSÄURE - GLEICHGEWICHT (KARBONAT-PUFFER)	85
4.7.3	VERÄNDERUNG DER SNK DURCH KÜNSTLICHE ALTERUNG	86
4.7.4	AUSWIRKUNGEN DER CO ₂ -BEGASUNG	87
4.7.5	WEITERE SNK- BZW. pH-ABSENKENDE PROZESSE	88
4.7.5.1	Metalloxydation	88
4.7.5.2	Sulfidoxydation	88
4.7.5.3	Reaktionen des Gips	88
4.7.5.4	Mikrobielle Prozesse	89
4.7.5.5	Zementierungsprozeß - Bildung von CASH-Phasen	90
4.7.5.6	Verwitterung der verglasten Anteile	90
4.7.5.7	Einfluß von Niederschlagswasser	90
5	ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUßDISKUSSION	95
5.1	KÜNSTLICHE KARBONATISIERUNG	95
5.2	LAUGUNG	95
5.3	VERFESTIGUNG	96
5.4	pH-WERT-ABSENKUNG DURCH ALTERUNGSPROZESSE	96
5.5	SCHWERMETALLMOBILITÄT IN DER SCHLACKE UND IHRE ALTERUNGSBEDINGTE ENTWICKLUNG	97
5.6	SCHLUßWORT UND OFFENE FRAGEN	101
6	LITERATUR	103
7	ANHANG	106
7.1	TABELLARISCHE ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	106
7.1.1	WEITERE GESAMTGEHALTE	106
7.1.2	STATISTISCHE AUSWERTUNG DER GESAMTGEHALTSBESTIMMUNGEN	106
7.1.3	STATISTISCHE AUSWERTUNG DER ELUATE NACH ÖNORM S 2072	107
7.1.4	pH-STAT	108
7.1.4.1	pH-Stat 8,3 der Originalschlacke	108
7.1.4.2	pH-Stat 8,3 der gelaugten Schlacke	109
7.1.4.3	pH-Stat 8,3 der verfestigten Schlacke	110
7.1.4.4	pH-Stat 4,0 der Originalschlacke	111
7.1.4.5	pH-Stat 4,0 der gelaugten Schlacke	112
7.1.4.6	pH-Stat 4,0 der verfestigten Schlacke	113
7.1.4.7	pH-Stat 4,0 der Elektrofilterasche EFA	114
7.1.5	SEQUENTIELLE EXTRAKTION	115
7.2	BESCHREIBUNG DES SAPROMATEN	117
7.3	SULFIDBESTIMMUNG	118
7.4	FOTOGRAFISCHE DOKUMENTATION DER SALZAUSBLÜHUNGEN	120

Abkürzungen

Probenbezeichnungen:

Die verwendeten Probenbezeichnungen für die durchgeführten Alterungsversuche befinden sich für die **Vorversuche** in Kapitel 3.4 auf Seite 22.

Die Probenbezeichnungen für die **Hauptversuche** sind in Kapitel 4.1.5.2 auf Seite 42.

EFA Elektrofilterasche

Abkürzungen in Texten, Tabellen und Diagrammen:

pH-stat Titration einer gerührten Schlackesuspension bei konstantem pH-Wert

TS Trockensubstanz

FS Feuchtsubstanz

WG Wassergehalt

Die Angabe der Verfügbarkeit eines Elementes erfolgt in % und bezieht sich auf den Gesamtgehalt des Elements. Die Werte in g, mg, µg pro kg beziehen sich auf die Trockensubstanz der abgesiebten (< 20 mm) Schlacke. Löslichkeiten bzw. Konzentrationen werden in mg/l, µg/l (oder mol/l) angegeben.

SNK Säureneutralisationskapazität

KW Königswasseraufschluß

RFA Röntgenfluoreszenzanalyse

RDA röntgediffraktometrische Analyse

TC Kohlenstoffgesamtgehalt in der Schlacke

TOC Gehalt an organischem Kohlenstoff

TIC anorganischer Kohlenstoff

GV Glühverlust

DOC Dissolved Organic Carbon (=löslicher organischer Kohlenstoff TOC im Eluat)

bei Angabe von toxischen Konzentrationen:

KG Körpergewicht

LD₅₀ Letale Dosis für 50% der untersuchten Spezies

MOL Maßeinheit für die Stoffmenge in einem System.

Ein MOL eines Elements sind $6,022 \cdot 10^{23}$ Atome. Diese Einheit wird verwendet um reale Stoffmengen miteinander vergleichen zu können. Dies ist bei Verwendung von Konzentrationseinheiten, wie mg/l nicht möglich, da hierbei das Atomgewicht des Elementes bzw. der Verbindung mit eingeht und somit den Vergleich verfälschen würde. Die Umrechnung von Stoffmengenkonzentration [mol/l] auf Massenkonzentration (z.B. [mg/l]) erfolgt durch Multiplikation der Molmenge mit dem Atom- bzw. Molekülgewicht [g/mol] eines Stoffes.

1 Einleitung

Mit dem vollständigen Inkrafttreten der neuen Deponieverordnung im Jahr 2004 darf in Österreich kein Abfall mehr deponiert werden, der nennenswerte biologische Aktivität aufweist. Damit sollen Emissionen, wie organisch hoch belastete Sickerwässer und treibhausförderndes Methan aus Hausmülldeponien minimiert werden. Eine Methode, um diese Zielsetzung zu erreichen, ist die thermische Behandlung von Abfällen. Die Verbrennung von Restmüll führt gleichzeitig zu einer 90%igen Reduktion des Abfallvolumens und spart somit wertvollen Deponieraum. Die bei der Verbrennung freiwerdende Energie kann zur Erzeugung von Fernwärme oder elektrischer Energie genutzt werden, wodurch die thermische Behandlung auch eine Abfallverwertung beinhaltet.

Die fast vollständige Oxidation der organischen Substanz führt jedoch auch zu einer Aufkonzentrierung der im Abfall enthaltenen Schwermetalle, sowie zur Erhöhung der löslichen Salzfracht in den verbleibenden Rückständen. Der Begriff Abfallmineralisierung sollte deshalb nicht unkritisch mit dem Wort Inertisierung gleichgesetzt werden.

So weisen MVA-Schlacken aus der Rostfeuerung eine nicht unbeträchtliche Restreaktivität auf. Dies äußert sich in der starken Temperaturerhöhung auf bis zu 90°C von Schlackedeponiekörpern, der Ausgasung von Ammoniak und Wasserstoff, sowie den hohen Salzkonzentrationen in den anfallenden Sickerwässern. Darüber hinaus sind die chemischen Eigenschaften von unbehandelter Schlacke und der Einfluß von Alterungsprozessen auf die langfristige Schwermetallmobilität noch wenig bekannt. Wichtige Fragen, wie die mikrobielle Verfügbarkeit des organischen Restkohlenstoffs, das Ausmaß und der Einfluß von Karbonatisierungsprozessen, und die Frage, welche maximale pH-Wert-Absenkung durch Umwelteinflüsse und innere Prozesse in der Schlacke möglich ist, sind noch wenig geklärt. Gerade die Unsicherheit in Bezug auf die letztgenannte Frage gibt immer wieder Anlaß zu Spekulationen über eine plötzliche Freisetzung von toxikologisch relevanten Schwermetallmengen nach einer langen Periode der Schlackenstabilität (Kersten et al., 1995; Johnson, 1995).

Die Diskussionen zu diesem Thema zeigen, daß in Bezug auf das mittel- bis langfristige Deponieverhalten von Verbrennungsrückständen noch Forschungsbedarf gegeben ist. Dabei stellt sich vor allem das Problem, daß noch keine genügend alten MVA-Slackedeponien existieren, sodaß aus der Charakterisierung natürlich gealterter Schlacken eindeutige Schlüsse über das Langzeitverhalten von Schlacken gezogen werden können.

Das Projekt „Künstliche Schlackealterung“ hat es sich deshalb zum Ziel gesetzt, die chemischen Prozesse, welche den Alterungsprozeß charakterisieren, im Labor zu beschleunigen, um so neue Erkenntnisse über die zeitliche Entwicklung der Schadstoffmobilität zu gewinnen.

1.1 Die Zusammensetzung von MVA-Schlacke aus der Rostfeuerung

Aufgrund der silikatischen Matrix von MVA-Schlacke wird diese oft als erdkrustenähnliches Material bezeichnet. Abgesehen von der Weitläufigkeit des Begriffes erdkrustenähnlich - die Zusammensetzung der Erdkruste ist denkbar unterschiedlich und oft nur im geologischen Umfeld, in dem sie entstanden ist, emissionsarm -, unterscheidet sich MVA-Schlacke in einigen Punkten wesentlich von natürlichem Gestein.

- Schlacke enthält sehr viele Metalle in elementarer Form wie Kupfer, Eisen, Zink, Blei und Aluminium. Vor allem die vier letzteren Metalle kommen in der Natur aufgrund ihres unedlen Charakters kaum in elementarer Form vor. Sie werden bei Kontakt mit Luftsauerstoff rasch oxidiert. Elementares Aluminium und Zink besitzen sogar eine solche Affinität zum Sauerstoffmolekül, daß sie dieses unter Spaltung von Wasser bindenbei entsteht Wasserstoffgas.
- Schlacke enthält basische Metalloxide wie Calcium- oder Magnesiumoxid, welche in der Natur nicht stabil vorkommen. Beim Kontakt mit Wasser bilden sie in einem exothermen Prozess Hydroxide. Die dabei freiwerdende Wärme führt gemeinsam mit der Metalloxydation zu der schon erwähnten Erhitzung des Deponiekörpers.
- Man findet in Schlacken eine Mischung von löslichen (Chloride, Sulfate) und unlöslichen Salzen (Sulfide, Phosphate, Schwermetallhydroxide), sowie ein so breites Spektrum an verschiedenen Schwermetallen, wie es natürliches Gestein in der Regel nicht bietet.
- Schlacke enthält einen Rest an organischem Kohlenstoff, dessen mikrobielle Verfügbarkeit noch nicht bekannt ist.
- Die silikatische Matrix ist teilweise verglast. Der Begriff Schlacke bezeichnet an und für sich ein Produkt, welches einen Schmelzprozeß durchlaufen hat. MVA-Schlacke erfährt auf dem Rost aber nur punktuell - durch lokal erhöhte Temperatur oder lokal auftretende, schmelzpunkterniedrigende Zusammensetzung - eine Aufschmelzung, bzw. Versinterung. Die dabei entstehenden Gläser sind nicht verwitterungsbeständig, wie eine Untersuchung 12 Jahre alter MVA-Schlacke bereits gezeigt hat. (Zevenbergen, 1995). Will man Schlacke also mit natürlichem Gestein vergleichen, so muß man dazu am ehesten vulkanisches Gestein (erstarrte Lava) heranziehen. Dieses enthält ebenso wie Schlacke eine Mischung aus kristallinen und amorphen Silikaten, und zeichnet sich durch eine grundsätzlich hohe Anzahl verschiedener Phasen aus. Vulkanisches Gestein befindet sich wie Schlacke in einem chemischen Ungleichgewicht, weshalb Untersuchungsmethoden für Lavagestein und die Erkenntnisse über deren Verwitterungsprozeß bis zu einem gewissen Grad auf Schlacke übertragbar sind.

Illegitim bekannt und zentral bei der Bewertung der ökotoxikologischen Relevanz ist der gegenüber dem geogenen Hintergrund **höhere Gehalt** an Schwermetallen. Vergleicht man diesen Gehalt aber nicht mit Durchschnittswerten, sondern mit dem von häufig vorkommenden Gesteinsarten, so wird deutlich, daß der Gehalt für die meisten Metalle in MVA-Schlacke nicht wesentlich (Faktor 0 - 10) über natürlichen Werten liegt. Vielmehr ist es die Konsistenz der Matrix (hohe Oberfläche, Porosität), Salzgehalt, pH-Wert und Redoxpotential sowie die **Bindungsform** der Schwermetalle, welche MVA-Schlacke von natürlichem Gestein unterscheiden.

Um diese Andersartigkeit und ihre Auswirkung auf die langfristige Schwermetallverfügbarkeit zu verstehen, soll der Entstehungsprozeß von Schlacken und die dabei stattfindenden Veränderungen der Schwermetallbindungsform hier kurz (und in vereinfachter Form) beschrieben werden:

Im Restmüll kommen Metalle wie Eisen, Aluminium, Kupfer, Zink und Blei zum überwiegenden Teil elementar vor. Sie stammen aus der Fraktion der Altmetalle. Bestimmte Schwermetallverbindungen, wie z.B. Chloride, haben niedrige Siedepunkte und werden über das Rauchgas ausgetragen. Daneben entstehen aber auch Schwermetallsulfide und andere Salze. Die elementar vorliegenden Metalle schmelzen während des Verbrennungsprozesses teilweise auf [Zink (Sp. 419°C), Blei (Sp. 327°C) und Aluminium (Sp. 660°C)] und es entstehen Schlieren, welche teilweise in die verglaste Matrix eingeschlossen werden. Die Schwermetalle werden also trotz ihres unedlen Charakters nur teilweise oxidiert. Metallisches Kupfer übersteht den Verbrennungsprozeß relativ unbeschadet (Sp. 1083) und wird nur teilweise oxidiert.

Im Schlackebad kommen die Schwermetalle in Kontakt mit Wasser und werden feucht ausgetragen. Basische Oxide wie Zink- und Bleioxid, reagieren mit Wasser zu Hydroxiden. Kupfer bleibt zu einem eher hohen Anteil metallisch. Am Rost oxidierte Kupferoxide (vor allem Cu_2O) sind stabiler gegenüber Hydratation als z.B. Zink und Blei. Obwohl die Schlacke einem Oxidationsprozeß entstammt, ist ihr Redoxpotential aufgrund der teilweise auftretenden unvollständigen Oxidation nicht positiv. Sie besitzt also reduzierende Eigenschaften, was die Verfügbarkeit der meisten Metalle positiv beeinflusst.

	Konzentration im Restmüll [ppm]	metallischer Anteil in %	Anteil in %, der in der Schlacke verbleibt	Konzentration in MVA-Schlacke [ppm]	Konzentration in natürlichen Gesteinen [ppm]
Zn	1100	65 %	46 %	1500	Amphibol bis 5000
Pb	810	68 %	72 %	1800	Granit bis 150 Kalkstein bis 200
Cu	480	89 %	94 %	1500	Schiefer bis 300 Gabbro bis 400
Cd	11	-	9 %	2,2	Schwarzschiefer bis 11
Hg	1,8	-	5 %	0,4	Durchschnitt Erd- kruste 0,08

Tabelle 1.1 Verhältnis von Schwermetallkonzentrationen in Restmüll, MVA-Schlacke und natürlichen Gesteinen

Die Schlacke enthält also nicht unbeträchtliche Anteile an Schwermetallen in elementarem Zustand. In der Natur kommen sie so nicht vor und sind deshalb langfristig auch nicht in dieser Form stabil. Die Bestimmung der unterschiedlichen Oxidationsgeschwindigkeit dieser Metalle in der Schlacke ist Teil dieser Arbeit.

1.2 Die wesentlichsten Prozesse der Schlackealterung

Es sollen nun anhand der oben vorgenommenen Charakterisierung die wichtigsten Prozesse der Schlackealterung noch einmal zusammengefaßt werden:

- Die Auswaschung leicht löslicher Inhaltsstoffe
- Die Auswaschung von Chlorid, Sulfat und einigen Schwermetallen durch eindringendes Niederschlagswasser, erzwingt in den ersten Jahren bis Jahrzehnten eine Sickerwasserbehandlung. Die Auswaschung von Salzen verringert im Laufe der Zeit die Ionenstärke im Sickerwasser und damit die Löslichkeit einiger Schwermetalle. Auch lösliche, organische Verbindungen werden ausgewaschen. Eine weitere Veränderung ist die Auswaschung von basischen Verbindungen, vor allem von Hydroxiden und Carbonaten, welche die Pufferkapazität im Laufe der Zeit absenkt.

- Hydratation

Basische Oxide reagieren mit Wasser zu Hydroxiden (Kalklöschen). Hydratationsprozesse sind vor allem aufgrund ihres stark exothermen Charakters von Bedeutung. Es hat sich bei Untersuchungen an der TU Hamburg-Harburg gezeigt, daß die Schlacke, selbst wenn sie vor der Ablagerung durch ein Wasserbad gegangen ist, bei ihrer Lagerung als 10 Meter hohes Haufwerk noch Temperaturen von 60 -70°C erreicht.

- Karbonatisierung

Durch die Reaktion der Hydroxide mit Kohlendioxid zu Metallcarbonaten, kommt es zu einer Absenkung des pH-Wertes, welche die Schwermetallmobilität, bzw. deren Löslichkeit beeinflusst. Die Schlackekarbonatisierung führt in einer ersten Phase zu einer Matrixverfestigung. Auch Schwermetalle (wie z.B. Zink und Blei) können durch Einbau oder Adsorption an karbonatische Phasen zusätzlich immobilisiert werden. Bei einem Überangebot an CO₂ und der damit verbundenen pH-Absenkung kommt es allerdings durch die Bildung von Bikarbonaten zur Auflösung und Auswaschung des Calcits. Die Auswirkung auf die Schwermetallmobilität ist noch unbekannt.

- Biologische Restreaktivität

Mikrobielle Prozesse können erst in nennenswertem Umfang einsetzen, wenn der ursprüngliche pH-Wert der Schlacke von über 12 - z. B. durch Karbonatisierung - auf unter 10 absinkt. Dann führen sie allerdings zur Bildung organischer Säuren und CO₂ in der Deponie, welche zusätzlich eine pH-Wert-Absenkung bewirken und Schwermetalle auch aufgrund von Komplexbildung mobilisieren können. Der vollständige, mikrobielle Abbau des Rest-TOC's konnte bisher jedoch nicht nachgewiesen werden. Vielmehr weisen neuere Untersuchungen darauf hin, daß ein großer Teil des als TOC bestimmten organischen Kohlenstoffs in Form von Graphit vorliegt, also mikrobiell nicht verfügbar ist (Priester et al., 1996; Kowalczyk et al., 1995).

- Oxidation von elementaren Metallen und Sulfiden

Grundsätzlich würde man annehmen, daß Oxidationsprozesse unter den reduzierenden Bedingungen in der Schlacke und einem eher geringen Sauerstoffeintrag in die Deponie nur sehr langsam stattfinden.

Daß die Oxidation von Eisen in der Deponie relativ rasch stattfindet, wurde aber bereits nachgewiesen (Zeltner, 1992). Die Oxidation des Restanteiles an metallischem Eisen bildet einen natürlichen Redoxpuffer in der Schlacke, während es bei der Oxidation von metallischem Aluminium zur Bildung von Wasserstoff und Sulfoaluminaten kommt. Die Sulfidoxidation führt zur Bildung von Schwefelsäure, welche den pH-Wert absenkt.

- Verwitterungsprozesse (z.B. der Glasmatrix) und Kristallneubildungen

An kristallinen Strukturen lassen sich in MVA-Schlacke vor allem Quarz (SiO_2), Melilithe $(\text{Ca, Na})_2(\text{Al, Mg})[(\text{Si, Al})_2\text{O}_7]$, Gips (CaSO_4), Calcit (CaCO_3), Magnetite ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) etc. finden. An schwermetallhaltigen Phasen findet man beispielsweise Chromit ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), Pyrit ($\text{Fe} + \text{FeS}_2$), Bornit ($3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$), Zinkit (ZnO). Vor allem die Stabilität der schwermetallhaltigen Phasen in der Schlacke ist wenig untersucht. Der glasige Anteil der Schlacke verwittert nach bisherigen Untersuchungen (Zevenbergen et al, 1995) zu Tonen oder tonähnlichen Strukturen. Über das Schicksal der im Glas eingeschlossenen Schwermetalle weiß man ebenfalls noch wenig. Zum Teil werden sie in neugebildete, silikatische Kristalle (C-A-S-H-Phasen) eingebunden. Vereinfachend könnte man sagen: "Verwitterung führt zur Mobilisierung und Kristallneubildung zur Immobilisierung von Schwermetallen". Welche Prozesse im Laufe der Jahrhunderte bis Jahrtausende überwiegen werden, ist heute nicht genau bekannt.

Rohschlacke besitzt aufgrund des hohen Anteils an basischen Oxiden und Hydroxiden eine hohe Pufferwirkung gegenüber sauren Elutionsmedien. Diese Pufferkapazität - in der Analytik als Säureneutralisationskapazität gemessen - nimmt durch alle genannten Alterungsprozesse, sowie durch den Eintrag von saurem Niederschlag ab. Dabei wird ein End-pH-Wert von 4 in Schlackedeponien von manchen Wissenschaftlern immer wieder als ein realistisches worst-case-Szenario bezeichnet. Während der Einfluß von saurem Niederschlag nur langfristig den pH-Wert senken kann, wird Prozessen wie der Sulfidoxidation oder dem mikrobiellen Abbau organischer Substanz ein massiverer Einfluß auf die pH-Wert-Absenkung beigemessen.

Die entscheidende Frage ist nun, wie hoch der Einfluß der genannten Prozesse auf die Pufferkapazität (Säureneutralisationskapazität) der Schlacke ist. Fast alle genannten Prozesse führen zu einer Abnahme derselben und haben somit ein Absinken des pH-Wertes und einen Anstieg des Redoxpotentials zur Folge. Sinkt der pH-Wert unter den Neutralpunkt, können relevante Mengen an Schwermetallen ausgetragen werden.

Alle oben genannten Alterungserscheinungen laufen aber nicht innerhalb weniger Jahre ab. Viele Prozesse, wie die Karbonatisierung, die Auswaschung von säurepuffernden Verbindungen oder die Glasverwitterung dauern unter Deponiebedingungen voraussichtlich Jahrhunderte bis Jahrtausende. Ihre tatsächliche Geschwindigkeit und die sich einstellenden Reaktionsgleichgewichte sind noch unbekannt.

1.3 Zielsetzung des Projekts

Die künstliche Alterung im Labormaßstab zielte vor allem auf eine Beschleunigung von Hydratations-, Oxidations- und Karbonatisierungsprozessen ab. Zu diesem Zweck wurde MVA-Schlacke mit feuchter Luft und mit CO₂ verschiedener Konzentration begast. Um die mikrobielle Verfügbarkeit des Restkohlenstoffs zu untersuchen, wurde das Gasbildungspotential unter anaeroben Bedingungen und der Sauerstoffverbrauch im aeroben Milieu (mittels Sapromat) gemessen. Auch eine Lagerung bei 80°C mit und ohne Luftbegasung wurde durchgeführt. Die Temperaturerhöhung sollte die in Schlackedeponien häufig vorkommenden, hohen Temperaturen simulieren.

Zusätzlich zur Schlacke im Originalzustand wurden mit Wasser gelaugte, sowie mit Zement und Filterstaub verfestigte Schlacke der künstlichen Alterung unterzogen, um die Auswirkung einer Vorbehandlung und einer Immobilisierung (wie sie derzeit in Wien durchgeführt wird) auf die Schlackequalität zu untersuchen.

Die gewählten Alterungsbedingungen waren grundsätzlich kein Versuch, die Bedingungen in der Deponie zu simulieren, es ging vielmehr um eine Beschreibung und Quantifizierung der chemischen Restreaktivität der Schlacke und deren Auswirkung auf die Säureneutralisationskapazität und das vorhandene Schadstoffpotential.

Dabei sollten neue Erkenntnisse zu folgenden Fragestellungen gewonnen werden:

- Welche chemischen Veränderungen treten durch die genannten Alterungsprozesse in der Schlacke auf?
- Inwieweit lassen sich die genannten Alterungsprozesse überhaupt beschleunigen?
- Welche Auswirkung haben sie auf das Elutionsverhalten?
- Wieviel Wasser und CO₂ kann die Schlacke maximal chemisch einbinden und welche Auswirkung hat eine vollständige Hydratation, Oxidation und Karbonatisierung der Schlacke auf die Schwermetallmobilität?
- Welcher Anteil des organischen Kohlenstoffs ist für Mikroorganismen grundsätzlich verfügbar?
- Wie hoch ist der Anteil an Sulfiden in der Schlacke und wie leicht lassen sich diese auch abiotisch (durch den Eintrag von Luftsauerstoff) in nennenswertem Umfang oxidieren?
- Kann man die Prozesse der Glasverwitterung und Kristallneubildung durch Lagerung der Schlacke bei erhöhten Temperaturen beschleunigen und führen sie zu einer Mobilisierung oder Immobilisierung von Schwermetallen?
- Welche maximale pH-Wert-Absenkung ist in der Schlacke durch Alterungsprozesse (ausgenommen der Auswaschung) möglich?
- Wie sinnvoll ist eine Laugung als Schlackevorbehandlung?

Wie verändert sich die mit Zement und Elektrofilterasche verfestigte Schlacke durch die Alterungsversuche?

2 Methodik

2.1 Schlackebehandlung und Alterungsszenarien

Bei den Vor- und Hauptversuchen wurde unzerkleinerte MVA-Schlacke folgenden künstlichen Alterungsbedingungen ausgesetzt:

- Lagerung unter Luftabschluß (Referenz)
- Belüftung mit wasserdampfgesättigter Laborluft zur Beschleunigung von Hydratations- und Oxidationsprozessen
- Belüftung mit wasserdampfgesättigter Luft und 3 % Kohlendioxidgas zur Beschleunigung der Karbonatisierung
- Belüftung mit 100 % Kohlendioxidgas zur Simulation einer Karbonatisierung unter anaeroben Bedingungen
- Lagerung der feuchten Schlacke bei 80°C unter Luftabschluß zur Simulation hoher Temperaturen in der Deponie und Beschleunigung mineralogischer Prozesse
- Lagerung bei 80°C bei gleichzeitiger Belüftung mit wasserdampfgesättigter Laborluft

Die Alterungsdauer betrug je nach Alterungsszenario ein bis drei Monate. Die Versuchsdurchführung und Probenbezeichnung ist in den Kapiteln 3.4 und 4.1.5.2 näher erläutert, da diese für Vor- und Hauptversuche variierten.

2.2 Methoden zur Charakterisierung der Schlackealterung

Nach erfolgter Probenahme dienen chemische und physikalische Untersuchungen der Originalschlacke einer Grundcharakterisierung bzw. ob die hier verwendete Schlacke repräsentativ für MVA-Schlacke ist und die Versuchsergebnisse damit verallgemeinert werden können (Vergleich der Analysendaten mit Literaturwerten). Dazu zählen vor allem Wassergehalt, Glühverlust, Gesamtgehalte, Gehalte im Eluat nach ÖNORM S 2072 aber auch Gasbildungsversuche. Zur Charakterisierung der vorbehandelten und gealterten Schlackeproben kommen weiters pH-Stat-Tests, CO₂-Elution und sequentielle Extraktion zum Einsatz.

2.2.1 Gesamtgehalte

Die Gesamtgehaltsbestimmung in der Schlacke dient neben der Grundcharakterisierung auch der Darstellung von Elutionsergebnissen in Form von Verfügbarkeiten (%) und der Überprüfung der sequentielle Extraktion durch Summenbildung. (Der Königswasser-aufschluß ist Teil der Deponieverordnung und somit auch ein Beurteilungskriterium für Zuordnung von Abfällen zu Deponietypen.)

Die Bestimmung der Hauptelemente, welche in hohen Konzentrationen vorliegen (Si, Al, Na, K, Mg, Ca, Ti und P), erfolgte mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA¹).

Im Rahmen der Vorversuche wurde eine weitere Methode - die Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) - zur Bestimmung der Hauptelemente überprüft. Infolge der geringen Eindringtiefe des Elektronenstrahls in den Probenkörper (5 µm) und der dabei erfaßten geringen Analysenmenge (0,2-0,3 mg Schlacke), ist diese Methode zur quantitativen Analyse der Schlackenzusammensetzung nicht geeignet. Zur Identifizierung von besonderen, optisch auffälligen Strukturen eignet sie sich jedoch sehr gut. So konnte die Zusammensetzung der auf der Schlackenoberfläche auskristallisierten Salze einfach und schnell bestimmt werden.

Die DIN 38414-S7 (Königswasseraufschluß), die für den Aufschluß von festen Abfällen vorgesehen ist, bezieht sich eigentlich auf den Aufschluß von Schlämmen und Sedimenten. Diese Stoffe sind in ihrer Zusammensetzung nicht mit Verbrennungsprodukten vergleichbar. Es liegen in der Schlacke hochgeglühte Oxide vor (vor allem Silikate), die - und dies ist in der DIN ausdrücklich erwähnt - nur unvollständig von Königswasser angegriffen werden. Für den Aufschluß des silikatischen Anteils wurde deshalb ein Druckaufschluß mit HF/HNO₃/HCl in einer Teflonbombe durchgeführt.

2.2.2 Elution nach ÖNORM S 2072

Die Beurteilung des Emissionsverhaltens von nicht verfestigten Abfällen erfolgt überwiegend durch Elution nach ÖNORM S 2072. Dies stellt zur Zeit auch die gesetzliche Grundlage zur Beurteilung der Deponierbarkeit dar.

Der Elutionstest nach ÖNORM S 2072 schreibt eine Auslaugung des Feststoffes mit deionisiertem Wasser im Feststoff/Lösungsverhältnis von 1:10 vor. Der sich einstellende pH-Wert des Eluens (H₂O) ist stark vom Anfangs-pH-Wert des Abfallmaterials abhängig.

Eine auf diese Art durchgeführte Elution liefert nur eine Aussage über das Emissionsverhalten der Schlacke im *Anfangsstadium der Alterung*. Über das Reaktionsverhalten der Schadstoffe beim Kontakt mit anderen Eluenten, (z.B. bei Versauerung) oder bei Änderung der Milieuverhältnisse im Feststoff sind keine Aussagen möglich. Dieses Verfahren liefert daher nur sehr begrenzt Informationen über das längerfristige Emissionsverhalten von MVA-Schlacke.

¹ Mittels der Röntgenfluoreszenzanalyse kann die elementare Zusammensetzung von Materialien qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Für uns war vor allem die Konzentration der Elemente Si, Al und P interessant, welche sonst nur durch zusätzliche aufwendige Aufschlußmethoden bestimmbar sind. Zur besseren Homogenisierung der Probe vor der Untersuchung mittels RFA und zur Verringerung von Matrixeffekten wird die bei 850°C vorgeglühte Probe im Verhältnis 1:5 mit Lithiumtetraborat vermischt und bei 1300°C eine Schmelzpille hergestellt. (Die Menge an analysierter Probe mit ca. 1 g ist mit der für Königswasseraufschluß (2 g) vergleichbar).

Insbesondere die Auslaugbarkeit von Schwermetallen wird stark von chemischen Faktoren wie:

- dem pH-Wert des Eluenten
- dem Gehalt an löslichen Salzen
- der Pufferkapazität des Materials

aber auch von physikalischen Faktoren wie:

- dem Feststoff-Lösungsverhältnis
- der Korngröße und Porosität
- der Auslaugdauer
- der Temperatur

beeinflußt.

Bessere Hinweise auf das längerfristige Emissionsverhalten liefern Elutionstest, bei denen der pH-Wert des Eluenten über die gesamte Elutionszeit auf einem bestimmten Wert konstant gehalten wird (pH-Stat), oder Verfahren mit welchen die Zugehörigkeit zu bestimmten Phasen ermittelt werden kann. Dies erfolgt beispielsweise durch Elution bei definierten pH-Werten mit unterschiedlichen Extraktionsmedien (sequentielle Extraktion).

Reaktionsverhalten können chemische Auslaugverfahren liefern, die denen einerseits der pH-Wert des Eluenten über die gesamte Elutionszeit auf einem bestimmten Wert konstant gehalten wird (pH-Stat). Und andererseits mit unterschiedlichen Eluenten und pH-Werten die Schwermetalleluierbarkeit in verschiedenen Feststoffphasen festlegen zu können (Sequentielle Extraktion).

2.2.3 pH-Stat und SNK

Der pH-Wert bestimmt in entscheidendem Maße die Mobilität von Schwermetallen in der Deponie, wobei im pH-Bereich zwischen 9 und 11 die Schwermetallmobilität im allgemeinen am geringsten ist.

Natürliche Alterungsprozesse können den pH-Wert in der Deponie senken und so zu einer erhöhten Schwermetallfreisetzung führen. Dies geschieht durch den Eintrag von CO₂ und O₂-haltigen Niederschlagswässern (bei gleichzeitiger Auswaschung von Hydroxiden und Carbonaten), sowie durch chemische Reaktionen in der Schlacke selbst (mikrobieller Abbau, Sulfidoxidation, Kristallneubildungen). Die Karbonatisierung senkt den pH-Wert bis zum Pufferbereich der Kohlensäure bei pH 8,3. Saurer Regen oder mikrobielle Prozesse (Johnson et.al. 1995) könnten den pH-Wert theoretisch bis auf 4 absenken, weshalb dieser pH-Wert als *Worst Case Szenario* Bedeutung hat.

Da Schlacke, insbesondere die zementverfestigte, eine hohe Pufferkapazität gegenüber Säuren besitzt, ist eine Elution bei einem konstanten pH-Wert nur unter ständiger Säurezugabe möglich. Der notwendige Säureverbrauch, um einen bestimmten pH-Wert konstant einzustellen, wird als Säureneutralisationskapazität bezeichnet, und ist ein wichtiges Maß, um die Widerstandsfähigkeit der Schlacke gegenüber pH-Wert-absenkenden Prozessen in der Deponie zu beurteilen.

Die Berechnungen, nach wieviel Jahren mit einer pH-Erniedrigung und somit mit einer verstärkten Schwermetallfreisetzung zu rechnen ist, stützen sich auf diese SNK-Werte.

Die Wahl der pH-Werte bei der Bestimmung der SNK in den Vorversuchen orientierte sich an der DIN 38409 'Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung'. Die Messung der Säurekapazität erfolgte bei den pH-Werten 8,2 und 4,3. Diese pH-Werte leiten sich aus dem System Kohlensäure-Wasser ab¹.

Aus den oben genannten Gründen (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht und Worst Case), sowie in Anlehnung an die pH-Werte des Verfügbarkeitstests NEN 7341 für verfestigte Abfälle in der Deponieverordnung wurde in den Hauptversuchen bei den pH-Werten 8,3 und 4,0 eluiert.

Zur Bestimmung der SNK wird die Schlacke 24 Stunden bei einem konstanten pH-Wert mit einem Wasser- zu Feststoffverhältnis von 1:10 mit einer 1M Salpetersäure supra pur eluiert. Das Auswahlkriterium für die Salpetersäure ist die niedrige Komplexbildungskonstante des Nitrations mit den im Versuch interessierenden Schwermetallen.

2.2.4 Auslaugung mit der CO₂- Methode

Eine Methode, um Karbonatisierungsprozesse in der Deponie zu simulieren, ist die Elution mit deionisiertem Wasser bei gleichzeitiger Begasung mit CO₂ (TVA 1990; Mostbauer et al. 1992), welche in den Hauptversuchen durchgeführt wurde. Dabei wird gemahlene Schlacke unter ständiger CO₂-Zufuhr eluiert und ein pH-Wert zwischen 6 und 6,5 erreicht. Durch die Karbonatisierung der Probe wird die Löslichkeit bestimmter Metalle vom Löslichkeitsprodukt ihrer Karbonate bestimmt.

2.2.5 Bestimmung der Bindungsarten

2.2.5.1 Sequentielle Extraktion

Die Methode der sequentiellen Extraktion versucht, die in einem Feststoff eingebundenen Schwermetalle verschiedenen Phasen, bzw. Bindungsarten zuzuordnen und hilft somit, die langfristige Mobilität von Schwermetallen in der Deponie abzuschätzen.

Die Methode stammt allerdings aus der Boden- und Sedimentpetrographie. Die Übertragbarkeit auf MVA-Schlacke ist nur teilweise gegeben. Dennoch bieten derartige Methoden die Möglichkeit, Aussagen über die Stabilität der Schwermetalleinbindung zu treffen. Durch den Vergleich von gealterter und frischer Schlacke können Phasenverschiebungen sichtbar gemacht werden und somit Aussagen über alterungsbedingte Änderungen der Schwermetallbindung zu höherer oder niedrigerer Stabilität getroffen werden.

Um die verschiedenen Phasen der Schwermetalleinbindung vor und nach der Alterung überprüfen zu können, werden bei der sequentiellen Extraktion mehrere Elutionsschritte aneinandergereiht:

¹¹ Den pH-Wert 8,2 hat eine wässrige Hydrogenkarbonat-Lösung mit mehr als 1mmol/l HCO₃⁻-Ionen, einer Temperatur von 25°C und einer Ionenstärke von 10mmol/l.

Den pH-Wert 4,3 hat eine wässrige Kohlenstoffdioxid-Lösung mit einer Konzentration an Hydrogenkarbonat-Ionen in mmol/l von 1% der Konzentration an gelöstem Kohlendioxid, einer Temperatur von 25°C und einer Ionenstärke von 10mmol/l.

- Phase 1: Austauschbare Kationen (mobil + pflanzenverfügbar):
Dabei werden alle mobilen, leicht löslichen Kationen erfaßt. Zur Ermittlung dieser Phase werden pH-neutrale Salzlösungen eingesetzt, die über Verdrängungsreaktionen die austauschbaren Kationen in Lösung bringen.
- Phase 2: Carbonatischer Anteil (leicht nachlieferbar):
In dieser Extraktionsphase werden karbonatisch gebundene Schwermetalle gelöst. Als Reaktionsreagentien dienen schwach saure Acetatlösungen.
- Phase 3: leicht reduzierbare Phase:
Hier erfolgt die Erfassung der in amorphen Oxiden gebundenen Schwermetalle. In dieser Phase wird mit einer sauren reduzierenden Lösung extrahiert.
- Phase 4: mäßig reduzierbare Phase:
In dieser Phase werden Schwermetalle in Lösung gebracht, die in kristallisierten Oxiden gebunden sind. Die Reagentien, die hier eingesetzt werden, wirken stärker reduzierend als in Phase 3.
- Phase 5: organisch und sulfidisch gebundene Phase:
Zur Bestimmung der organisch und sulfidisch gebundenen Schwermetallen werden stark oxidierende Reagentien wie Wasserstoffperoxid oder Natriumhypochlorid eingesetzt. Anschließend erfolgt eine Extraktion mit Ammoniumacetat.
- Phase 6: Residualfraktion:
In dieser Fraktion erfolgt die Erfassung der Schwermetalle, die in Kristallgittern resistent gebunden sind. Der Aufschluß dieser Phase erfolgt mit heißen konzentrierten Säuren..

In den Vorversuchen wurde die Methode nach Förstner & Hirschmann (1995) (in Ahnlehnung an die Methode von Tessier et al., 1979) durchgeführt, welche schon für die Charakterisierung von Schlacken und Rauchgasreinigungsrückständen (Zevenbergen et al., 1995; Andersen et al., 1995) verwendet wurde.

Für die Hauptversuche wurde die Methode nach Spiegel & Huber (1996) gewählt, bei der die organisch - sulfidische Fraktion wegfällt.

Extraktionsverfahren dieser Art werden ständig weiterentwickelt bzw. neu konzipiert (Calmano, 1989; Zeien & Brümmer, 1989). Eine Vergleichbarkeit von Ergebnissen ist jedoch nur im Rahmen eines einheitlichen Verfahrens gegeben. Insbesondere ist die Entwicklung von auf die Eigenschaften stark salzhaltiger Abfallstoffe zugeschnittenen Laugungssequenzen erforderlich. (Klinger, 1994).

2.2.5.2 Röntgendiffraktometrie (RDA)

Zur Charakterisierung der mineralischen Phasen in der Schlacke wurde eine RDA-Analyse durchgeführt. Kristalline Phasen erzeugen bei Röntgenbestrahlung charakteristische Beugungsmuster, welche zur Identifizierung dieser Phasen genutzt werden. Amorphe Strukturen werden nur als eine Erhöhung des Untergrunds wahrgenommen. Quantitative Aussagen sind mit dieser Methode nicht möglich.

2.2.6 TIC-Bestimmung

Bestimmung des TIC ($= C_{\text{carbonat.}} + C_{\text{carbid.}}$) erfolgt durch Behandlung der Schlacke mit halbkonzentrierter Salzsäure. Dabei zersetzt sich der Karbonatkohlenstoff zu CO_2 und der Karbidkohlenstoff (salzartige Karbide) zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen. Der elementar vorliegende Kohlenstoff bleibt ebenso wie der organisch gebundene bei der Säurebehandlung unverändert. Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes vor und nach der Säurebehandlung erfolgte durch Verbrennen der Feststoffproben bei 1200°C im Sauerstoffstrom und coulometrischer oder IR-spektroskopischer Messung des gebildeten CO_2 .

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das beim Säureaufschluß gebildete CO_2 zu bestimmen. Zur Detektion geeignet sind coulometrische, IR-spektroskopische Messung des gebildeten CO_2 . Diese Möglichkeit konnte gerätetechnisch bedingt nicht durchgeführt werden.

Das während der Behandlung mit HCl ausgetriebene CO_2 kann aber auch volumetrisch bestimmt werden. Zu beachten dabei ist aber, daß gleichzeitig vorhandene Sulfide als H_2S entweichen und elementares Eisen bei HCl Zugabe Wasserstoff produziert. Die gebildete H_2S -Gasmenge ist aufgrund der geringen Sulfidkonzentration in der Schlacke klein und die Wasserstoffgasbildung kann durch Verwendung von schwach konzentrierter HCl verlangsamt werden. Die CO_2 -Gasbildung aufgrund des Stippens von Karbonaten erfolgt äußerst rasch im Gegensatz zur Wasserstoffgasbildung.

Eine Methode, welche hier am Institut bei der Bestimmung von TIC in Komposten durchgeführt wird, geht davon aus, daß durch Verglühen der Probe bei 550°C der organische Anteil oxidiert wird, während der karbonatische erhalten bleibt. Die Anwendung auf Schlacke führte zu keinen befriedigenden Ergebnissen. Da beim Vergleich von karbonatisierter und Originalschlacke keine Unterschiede feststellbar waren, mußten bei Temperaturen um 550°C bereits Karbonate in nicht unwesentlicher Menge ausgetrieben worden sein. (Wahrscheinlich handelte es sich dabei um Hydrogencarbonate).

2.2.7 Sulfidbestimmung

Die Sulfide wurden mit einer aus der Abwasseranalytik bekannten und von Redle et al. (1992) an MVA-Schlacke angepaßten Methode bestimmt.

Dabei werden die Sulfide mit einer 10 molaren HCl aus der Schlacke als Schwefelwasserstoff ausgetrieben, in einer alkalischen Vorlage aufgefangen und anschließend photometrisch mittels der „Methylenblaumethode“ bestimmt. Je nach der Methode des Austreibens werden zwei unterschiedliche Sulfidfraktionen unterschieden:

- Mit HCl austreibbare Sulfide (z.B. Eisensulfid)
- Mit HCl und Chrom(II)-Lösung austreibbare Sulfide (z.B. Kupfersulfid, unvollständig oxidierte Schwefelverbindungen wie Sulfit, Thiosulfat etc.)

Das starke Reduktionsmittel Chrom(II) dient zur Neutralisation von störenden Oxidantien in der Schlacke. Bei seinem Einsatz werden aber auch teiloxidierte Schwefelspezies zu Sulfiden reduziert und miterfaßt. Sulfat wird nicht reduziert.

2.2.8 Mikrobielle Tätigkeit und Bestimmung des Gasbildungspotentials

Durch die Bestimmung von TOC, TIC und GV erfolgte eine erste Abschätzung vorhandener organischer und anorganischer unverbrannter bzw. noch verglühbarer Bestandteile.

Durch Bestimmung des Gasbildungspotentials sollte der biologisch abbaubare Anteil in der Schlacke quantifiziert werden. Die Messung erfolgte in gasdicht verschlossenen Erlenmayerkolben mit angeschlossener Gaserfassung, wobei die Gaszusammensetzung (Entwicklung von CO_2 und CH_4) gaschromatographisch bestimmt wurde. Die Gasbildung sollte sowohl im aeroben als auch im anaeroben Milieu untersucht werden.

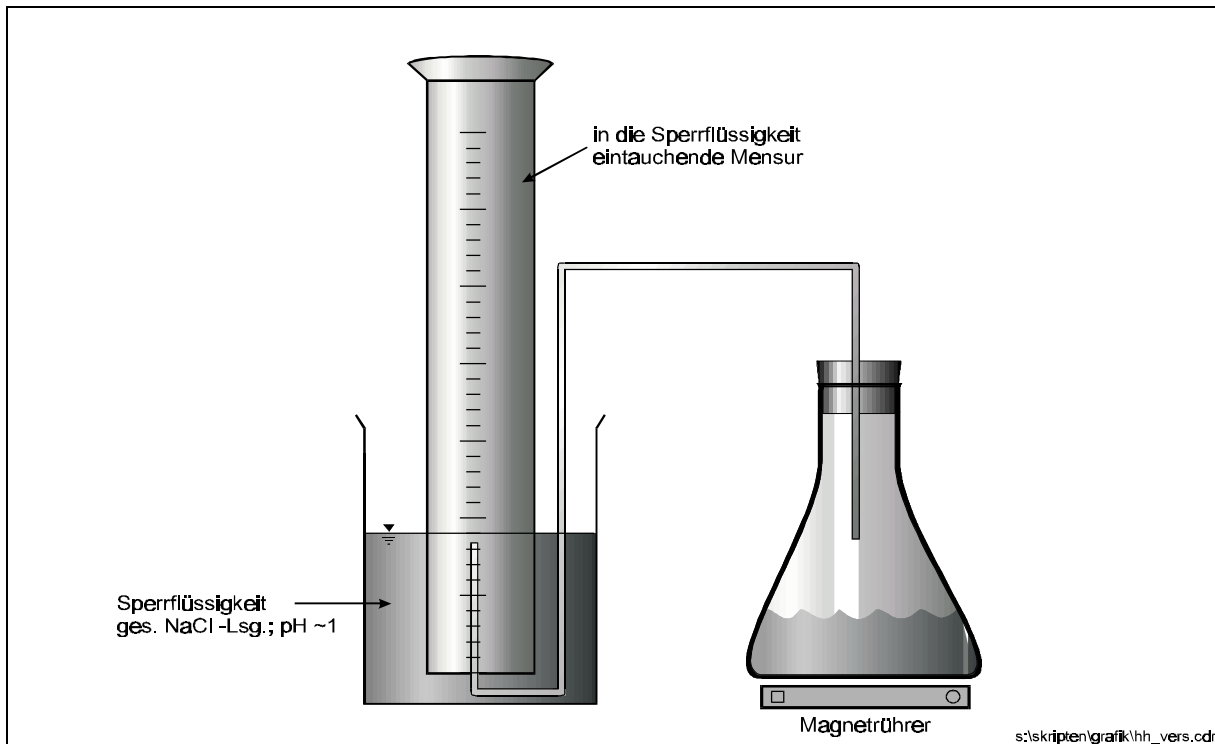


Abbildung 2.1 Versuchsanordnung zur Messung der Gasbildung

Da die Schlacke - wie sich bei den Vorversuchen herausstellte - keine mikrobielle Gasbildung zeigte, sondern das vorhandene elementare Aluminium durch den hohen pH-Wert der Schlacke eine Wasserstoffproduktion bedingt, wurde für die Hauptversuche folgende Untersuchungsmethodik gewählt.

Wie sich bei den Vorversuchen herausstellte, zeigte die Schlacke keine mikrobielle Gasbildung, sondern es kam durch das in der Schlacke elementar vorliegende Aluminium in Gegenwart von Wasser und hoher Hydroxidkonzentration zu einer Wasserstoffgasproduktion. Für die Hauptversuche wurde deshalb einerseits das Wasserstoffgasbildungspotential gemessen und andererseits durch Vorbehandlung der Schlacke (pH-Absenken) mikrobieller Abbau ermöglicht.

Messung des H₂-Gasbildungspotentials:

Dazu wurde die Wasserstoffgasproduktion der Schlacke in Originalkorngröße über mehrere Monate mengenmäßig erfasst und die Gaszusammensetzung gaschromatographisch analysiert. Da über die Menge des gebildeten Wasserstoffs Aussagen über den Anteil an elementarem Aluminium möglich sind, wurde weiters durch Verwendung von gemahlener Schlacke und Zusatz von konzentrierter Natronlauge das metallische Aluminium vollständig umgesetzt und die gebildete H₂-Gasmenge gemessen.

Mikrobielle Tätigkeit

Da Mikroorganismen im stark alkalischen Milieu (pH > 11) äußerst schlechte Wachstumsbedingungen vorfinden, wurde der pH - Wert in der Schlacke unter Zugabe von verdünnter Säure auf pH < 8 gesenkt. Dadurch erfolgte eine wesentliche Beschleunigung möglicher mikrobieller Prozesse. Durch Absenken des pH-Wertes, wird außerdem die Wasserstoffgasbildung in der Schlacke unterbunden, womit mikrobielle Gasbildungsversuche ermöglicht werden.

Um Unterschiede bzw. die Differenz zwischen mikrobieller und nicht mikrobieller Gasbildung quantifizieren zu können sollen zwei Proben den Gasbildungsversuchen unterzogen werden, wobei in einer Probe (GIFT) mikrobielle Prozesse durch Vermischen mit Na-Azid verhindert werden. Diese Probe ist als Alternative zu der im Anbot beschriebenen Probe GLÜH zu sehen, da bei der Glühung mit höheren Temperaturen Veränderungen in der Kristallstruktur zu erwarten sind.

Die Aerob-Versuche sollten ursprünglich in belüfteten Gefäßen mit angeschlossener CO₂-Gaserfassung und -messung (z.B. Absorption in NaOH) erfolgen. Da dies versuchstechnisch aufwendig und zeitintensiv ist¹, entschieden wir uns zur Messung der Atmungsaktivität mittels Sapromaten. Als Atmungsaktivität bezeichnet man den Sauerstoffverbrauch pro Zeiteinheit während des aeroben Abbaus von organischer Substanz.

Der mikrobielle abbaubare Kohlenstoffanteil des Untersuchungsmaterials wird im Reaktionsgefäß durch Stoffwechselvorgänge von Mikroorganismen abgebaut. Dabei entsteht CO₂, das im CO₂-Absorber durch die dort befindlichen NaOH-Plätzchen gebunden wird. Dieser Absorptionsprozeß führt in der Meßeinheit zu einem Unterdruck, auf den der Druckindikator anspricht. Über einen Schaltverstärker wird die Sauerstofffreisetzung aus dem mit CuSO₄-Lösung gefüllten Sauerstofferzeuger bis zum Druckausgleich bewirkt. Über die gemessene Menge an erzeugtem Sauerstoff wird der aerob abbaubare Kohlenstoff bestimmt. (Eine genaue Beschreibung und Abbildung des verwendeten Sapromaten findet sich im Anhang).

Da die Schlacke, obwohl sie Endprodukt einer Verbrennung ist, also eines Oxidationsprozesses, wurde im Sapromaten im Vergleich zur mikrobiellen Sauerstoffzehrung ein hoher anorganischer Sauerstoffverbrauch gemessen. Um Unterschiede bzw. die Differenz zwischen mikrobieller und nicht mikrobieller Gasbildung quantifizieren zu können, wurden jeweils eine der im Sapromaten untersuchten Proben mit Na-Azid vergiftet, um mikrobielle Aktivität zu verhindern.

Die Messung der anaeroben Gasbildung erfolgte mit der in Abbildung 2.1 dargestellten Gaserfassung, wobei die Gaszusammensetzung (Entwicklung von CO₂ und CH₄) gaschromatographisch bestimmt wurde.

¹ Es gab bereits ähnliche Versuche am Institut ABF-BOKU mit anderen Materialien.

2.2.9 Messung des Redoxpotentials

Das Redoxpotential ist neben dem pH-Wert der zweite wichtige, das chemische Milieu beschreibende Parameter („Mastervariable“), welcher entscheidenden Einfluß auf die Schwermetalllöslichkeit ausübt.

Definition des Redoxpotentials:

Redox-Reaktionen sind durch den Austausch von Elektronen zwischen den Reaktionspartnern gekennzeichnet (ähnlich der Protonenübergänge bei Säure-Basen-Gleichgewichten). In Analogie zum pH-Wert existiert die einheitslose Größe des pE-Wertes, dem negativen Logarithmus der Elektronen-Aktivität in der Lösung.

$$pE = -\log \{e\} \quad [/]$$

Der pE-Wert ist über den Nernstfaktor mit dem Redoxpotential verknüpft:

$$pE = F \cdot (2,3 \cdot R \cdot T)^{-1} \cdot E_h \quad [V]$$

Niedrige pE-Werte kennzeichnen eine hohe Elektronenaktivität bzw. ein niedriges Redox-Potential.

Der **Messung des Redoxpotentials** ist neben der Elektronenaktivität von der Ionenaktivität, der Temperatur, **vom pH-Wert** und der Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche **abhängig**. Der Meßwert kann als Orientierungshilfe für das Vorhandensein aerober oder anaerober Zustände in der Probe herangezogen werden. Strikt anaerobe Bedingungen liegen unterhalb -200 mV vor, Werte zwischen -200 und 0 mV haben Übergangscharakter und positive mV-Werte geben Hinweise auf aerobe Bedingungen. Ein direkter Vergleich ist nur bei gleichen Redoxpaaren, gleicher Ionenstärke und gleichem pH-Wert zulässig. (Obermann & Cremer, 1992; Rump & Scholz, 1995)

Messung:

Das Redoxpotential kann nur von Lösungen bestimmt werden. Die Messung erfolgte mit einer Redoxelektrode von WTW der Fa. Mettler Toledo Pt 4805/S7; eine Platinelektrode mit Ag/AgCl als Referenzelektrode. Die Umrechnung auf die Normalwasserstoff-Bezugselektrode erfolgt durch Addition von 207 mV (bei 25°C) zu dem am pH-Meter abgelesenen Redoxpotential.

2.2.10 Analytik

- Schwermetallanalytik

Die Schwermetallanalytik wurde von der MA22 -Umweltschutz durchgeführt.

Gerät: ELAN 5000 (ICP-MS) der Fa. Perkin Elmer

Kalibration: „addition-calibration“ mit ICP-Standard MERCK IV bzw. MERCK VI und internem Standard (Rh).

Die hier ausgewiesenen Bestimmungsgrenzen liegen zum Teil deutlich höher als in der Literatur für ICP-MS angegeben. Dies hängt mit größeren Eluatgehalten in den Blindproben zusammen.

	Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mg	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
Eluat nach ÖNORM S 2072 und pH-Stat														
	Werte in µg/l													
BG	9	0,6	10	0,5	3	2	30	0,1	2,6	0,5	2	6	0,1	2
Gesamtgehalte														
	Werte in mg/l													
BG	0,75	0,04	60	0,11	0,2	0,14	4,0	0,014	7,0	0,07	0,004	0,02	0,002	0,52

Tabelle 2.1 Bestimmungsgrenzen ICP-MS

- Ionenbestimmung

Die Anionen wurden mit einem Ionenchromatograph von DIONEX DX 120 bestimmt, Ammonium photometrisch (DEV 38406 Teil 5).

	Cl	SO ₄	NH ₄	NO ₃	NO ₂
	Werte in mg/l				
BG	3,6	1,1	0,2	3	1

Tabelle 2.2 Bestimmungsgrenzen Ionen - Analytik im Eluat nach ÖNORM S 2072

Die relativ hohen Bestimmungsgrenzen für die Ionanalytik mittels IC liegen in der Matrix des Eluats begründet. Im Ionenchromatogramm überdeckt der als erste erscheinende sehr hohe Chlorid -Peak die Peaks der anderen Ionen mit wesentlich geringeren Konzentrationen (NO₃, NO₂, SO₄, PO₄, F).

Die TOC-Analytik im Eluat erfolgte durch Aufschluß mit Kaliumperoxidisulfat und Analyse mit einem Dohrmann UV-NDIR.

2.2.11 Statistik und Darstellung der Ergebnisse

Für einige Untersuchungsmethoden wurden Mehrfachbestimmungen durchgeführt, um die Schwankungsbreite einer Meßmethode in Bezug auf die Schlacke statistisch beschreiben zu können. Diese Ergebnisse wurden als *Mittelwert* ± *s*·*f*(P⁹⁵,N) dargestellt (*s* = Standardabweichung). Weiters wurden statistische Ausreißer mittels Grubbs-t-Test (Funk et al., 1992) eliminiert. Bei diesem Ausreißertest wird ein Wert dann als

Ausreißer gewertet, wenn gilt: $\frac{|x - \bar{x}|}{s} > t$

x ... Meßwert, $\bar{x}$... Mittelwert, *s* ... Standardabweichung

Der t-Wert und der Studentfaktor *f*(P⁹⁵,N) ist für unterschiedliche Anzahl an Meßwerten tabellarisch festgelegt (Kellner, 1987).

Anzahl der Messungen N	f(P ⁹⁵ ,N)	t (P=95%)
5	2,78	2,57
6	2,57	2,45
10	2,26	2,23
12	2,22	2,18

Tabelle 2.3 Studentfaktor und t-Wert als Funktion der Anzahl an Messungen

Bei folgenden Analysen wurden Mehrfachbestimmungen durchgeführt.

Methode	Anzahl der Messungen	Mittelwert	Standardabweichung	relative Standardabweichung
Wassergehalt (105°C)	10	16,8%	0,45%	2,9%(v.%WG)
Gesamtgehalt S-0 F-0	12 5	siehe Statistik im Anhang		
Gasbildung H₂	6	27 l/kg	6 l/kg	22%
TC-bestimmung infrarotspektroskopisch	12	2,1%	0,05%	2,3%
TIC-Bestimmung nach Scheibler (S-0)	5	0,92%	0,08%	8%
S_{ges}-Bestimmung	12	0,54%	0,03%	6,2%
Sulfid-bestimmung	5	0,15%	0,05%	30%
SNK_{8,3} (S-G.2.3)	5	0,20 mol/kg	0,04 mol/kg	23%
SNK_{8,3} (S-G.2.4)	5	0,21 mol/kg	0,05 mol/kg	27%

Tabelle 2.4 Standardabweichung von einzelnen Untersuchungsmethoden

	Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mg	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
S-G.2.3	21%	29%	15%	16%	21%	22%	81%	37%	15%	32%	15%	63%	10%	55%
S-G.2.4	13%	9%	15%	35%	6%	28%	9%	59%	10%	29%	82%	27%	24%	23%

Tabelle 2.5 relative Standardabweichungen der Schwermetallkonzentrationen im pH-Stat bei 8,3

3 Vorversuche

3.1 Ziel der Vorversuche

Auf dem Gebiet der künstlichen Alterung von Schlacken durch Begasung gibt es praktisch keine Arbeiten und Erfahrungswerte in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Schlacken mit Sauerstoff oder Kohlendioxid. In den Vorversuchen wurde deshalb eine Schlackebegasungsanlage im Labormaßstab aufgebaut, welche die Begasung der Schlacke in feuchter Atmosphäre und unter variierenden CO_2 -Konzentrationen und Gasflüssen erlaubte. Da wir uns weiters vorgenommen hatten, die Alterung an unzerkleinertem Material vorzunehmen, um Informationen über die Reaktionsgeschwindigkeit von Originalschlacke zu erhalten, mußten wir uns auch mit der Problematik der Schlackeninhomogenität auseinandersetzen. Auch sollten erste, orientierende Versuche zur Selbsterhitzung und zum Gasbildungspotential der Schlacke erfolgen.

Die Vorversuche dienten also in der Hauptsache folgendem Zweck:

- Optimierung der Begasungsanlage (Abmischung von Luft und CO_2 zur Herstellung unterschiedlicher CO_2 -Konzentrationen)
- Festlegung der Höhe der CO_2 -Konzentration und der erforderlichen Durchflußrate für die Begasungsversuche
- Messung der Selbsterhitzung durch Hydratation
- Beurteilung der Inhomogenität der Schlacke und Bestimmen der notwendigen Probenmenge für die Versuchsbehälter bzw. der späteren Probenahme zur Untersuchung des gealterten Materials

3.2 Apparativer Aufbau zur Versuchsdurchführung

3.2.1 Versuchsbehälter

Als Versuchsbehälter wurden stapelbare Kunststoffkisten (30 x 40 x 30 cm) mit Deckeln verwendet, die am Boden mit einer Einlaßöffnung (Schlauchtülle) versehen wurden. 5 cm über dem Boden wurde ein Kunststofflochgitter angebracht und ein Vlies aufgelegt (Maschenweite 0,1 mm). Um eine wasserdampfgesättigte Atmosphäre in den Behältern herstellen zu können, wurden die Behälter vom Boden bis zum Lochgitter mit Wasser gefüllt. Das über die Einlaßöffnung zugeführte Gas wurde zwecks Wassersättigung in dieses Wasserbad eingeleitet. Die Einlaßöffnung diente weiters der Wasserstandskontrolle und gegebenenfalls dem Wassernachfüllen.

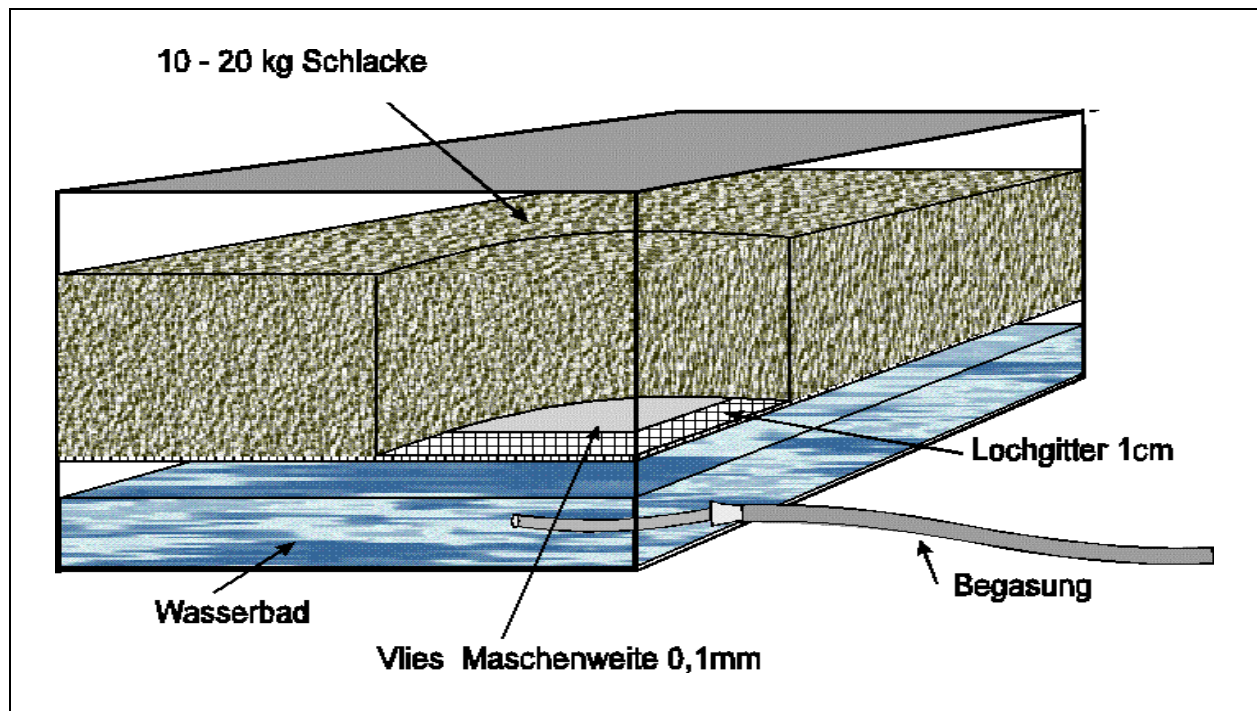


Abbildung 3.1 Schematischer Aufbau der Versuchsbehälter

3.2.2 Begasungsanlage

Die Begasung der Behälter mit Luft erfolgte über eine Doppelmembranpumpe mit Feinstaubfilterung, wobei jeder Behälter über ein Feinreduzierventil mit Schwebekörperdurchflußmesser versorgt wurde. Diese „teure“ Variante wurde gewählt, da eine gleichmäßige Versorgung mit geringen Luftmengen (1-100 l/h) bei konstanten Durchflußraten nur über Feinreduzierventile erreicht werden kann.

Die Begasung der Behälter mit CO₂-angereicherter Luft und die Einstellung der gewünschten Konzentrationen erfolgte über eine Gasmischanlage bestehend aus Konstantdruckminderer und Feinreduzierventilen. Dabei wurde vorgereinigte Laborluft über die Doppelmembranpumpe angesaugt und mit CO₂ aus einer Reinstgas-CO₂-Flasche im benötigten Verhältnis abgemischt.

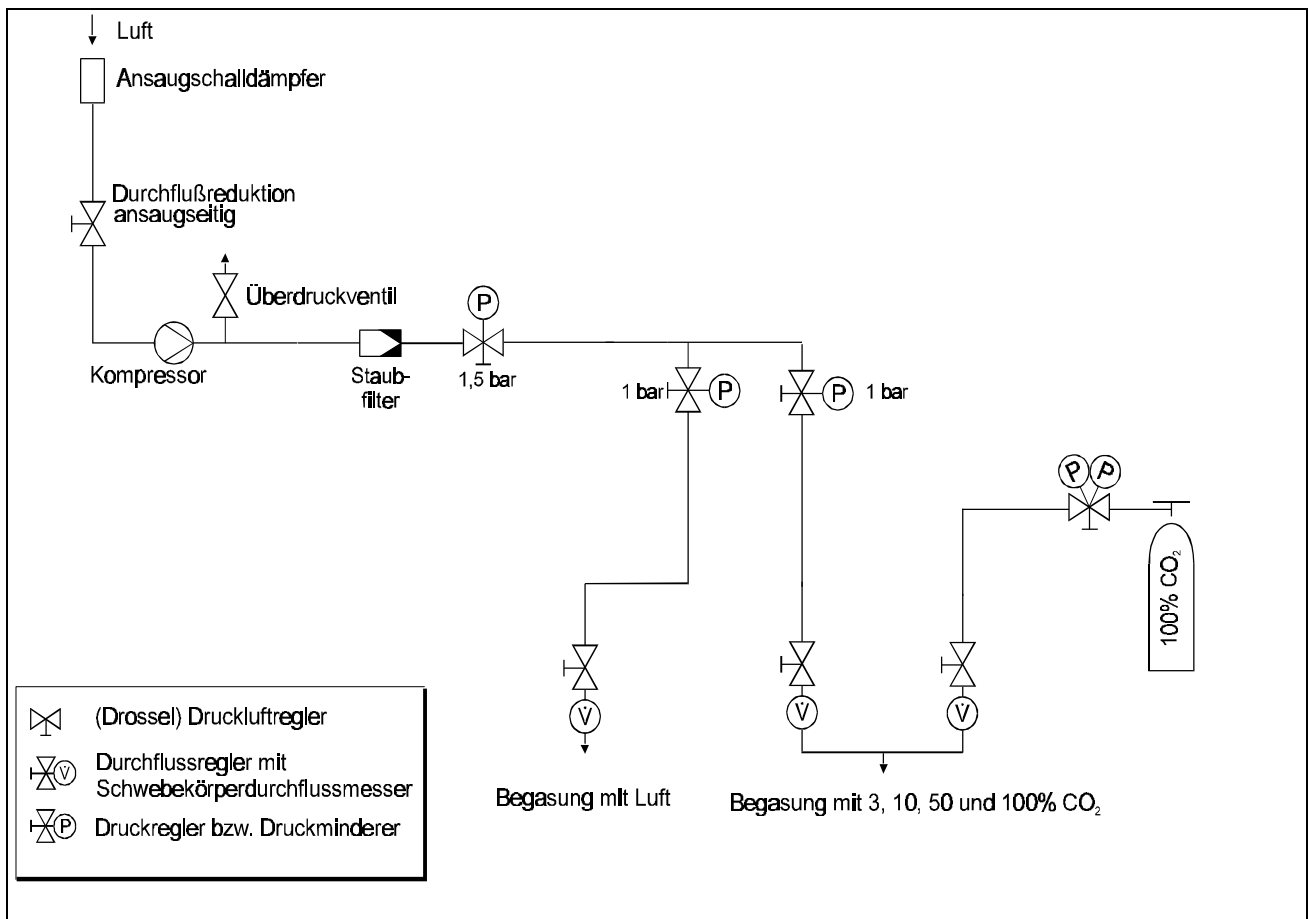


Abbildung 3.2 Aufbau der Begasungsanlage für die Vorversuche

3.3 Probenahme

Die Probenahme der zementverfestigten Schlacke erfolgte am 30. August 1995. Dabei wurden ca. 80 kg mit Filterasche und Zement vermengte MVA-Schlacke direkt nach der Mischanlage am Rautenweg entnommen. Diese Probe wurde in Behälter verfüllt, auf eine Dichte von 1,8 t/m³ gebracht und zum Abbinden gelagert.

Am 17. Oktober 1995 wurde in der MVA - Spittelau ca. 300 kg Schlackeprobe genommen (50 % aus jeder Verbrennungsschiene) und in Transportbehälter gefüllt. Die Schlacke aus den Behältern wurde anschließend vermengt, um die Homogenität zu erhöhen. Die Fraktion > 30 mm wurde händisch abgetrennt und metallische Anteile aussortiert, da die Probenahme noch vor dem Magnetabscheider stattfand. Die aussortierte Fraktion betrug ca. 10 Gew.-% der gesamten Probenahmemenge. Dabei konnte ein Anteil von 0,2 Gew.% Batterien festgestellt werden. Da dieser Anteil aber ebenfalls magnetisch ist, wird er üblicherweise durch die Magnetabscheidung in der MVA der Schlacke entzogen und befindet sich somit in der Alteisenfraktion.

3.4 Probenkennzeichnung und Durchführung der Alterungsversuche

In den Vorversuchen wurden die Proben ausgehend von der Art der Behandlung bzw. Alterungsmethode folgendermaßen gekennzeichnet:

F - ... Probe **FEST**: Mit Filterasche und Zement vermischte (verfestigte) Schlacke

- **F - 0** ... Originalprobe - nicht gealtert

S - ... Schlacke unbehandelt

- **S - 0** ... Originalprobe - nicht gealtert

S - N ... Natürlich gealterte Schlacke bzw. unter Luftabschluß gelagerte Schlacke.

S - N.0 ... 44 Tage in geschlossenen Tonnen aufbewahrt

S - N.1 ... 44 Tage in geschlossenen Tonnen aufbewahrt
und auf >13 mm (S - N.1.1) und < 13 mm (S - N.1.2) gesiebt.

S - N.2 ... 60 Tage in geschlossener Tonne aufbewahrt.

S - N.2.b und S-N.2.c sind Parallelbestimmungen, wobei aus der vermengten Probe S - N.2.b,c eine Siebanalyse > 2 mm, > 0,63 mm, > 0,2 mm, > 0,063 mm und < 0,063 mm durchgeführt wurde.

Die gesiebten Fraktionen wurden nach ÖNORM S 2072 gelaugt, um den Einfluß einer Absiebung auf die Eluatgehalte zu überprüfen.

- **S - G** ... in den Versuchsbehältern begaste Schlacke

S - **G.1** ... Begasung mit **Luft**,

wobei S-G.1.1 und S-G.1.2 einen Doppelversuch darstellen

S - **G.2** ... Begasung mit **CO₂**

S - G.2.1, S - G.2.2, S - G.2.3 Dreifachversuch mit 3% CO₂,
aber unterschiedlichen Durchflußraten: 50 l/h, 70 l/h und 25 l/h

S - G.2.6 ... mit 100% CO₂ ,

S - G.2.7 ... mit 50% CO₂ ,

S - G.2.8 ... mit 10% CO₂

Die Durchflußraten betrugen hier: 22 l/h, 60 l/h und 90 l/h

Die Durchflußraten wurden so gewählt, daß die gewünschten CO₂ - Konzentrationen im Abluftstrom aus den Versuchsbehältern maximal 10 bis 20% unter den eingestellten Sollwerten lagen.

- **S - T** ... Temperatur-Versuch

Um die Veränderung von Schlacke in der Deponie bei sehr hohen Temperaturen auf Kristallneubildung und Veränderungen in der Phasenzusammensetzung untersuchen zu können, wurde Schlacke über längere Zeit einer Temperatur von 80°C in wasserdampfgesättigter Atmosphäre ausgesetzt

•

Die Versuchsbehälter wurden mit ca. 15 kg Originalschlacke befüllt und den unterschiedlichen Alterungsversuchen unterzogen. Am Ende der Versuche nach 40 Tagen wurden sowohl aus Versuchsbehältern Proben entnommen, als auch aus den in den Aufbewahrungstonnen natürlich gealterten Schlacken. Von den Proben wurde der Wassergehalt bestimmt (105°C) und eine Elution nach ÖNORM S2072 durchgeführt. Für die Bestimmung der SNK und für die sequentielle Extraktion wurden die Proben bei 45°C getrocknet und in einer Zentifugalmühle analysenfein gemahlen.

3.5 Ergebnisse und Beurteilung der Untersuchungsmethodik zur künstlichen Alterung

Die Auswahl der zu untersuchenden Parameter und Elemente in den Vorversuchen fiel auf WG, pH, Leitfähigkeit, Cl, SO₄, sowie die Metalle Ca, Al, Cu, Zn und Pb

3.5.1 Grundcharakterisierung der Schlacke aus den Vorversuchen

3.5.1.1 Sieblinie

Das Korngrößenspektrum der Hauptbestandteile reicht vom Schotter- bis in den Schluffbereich.

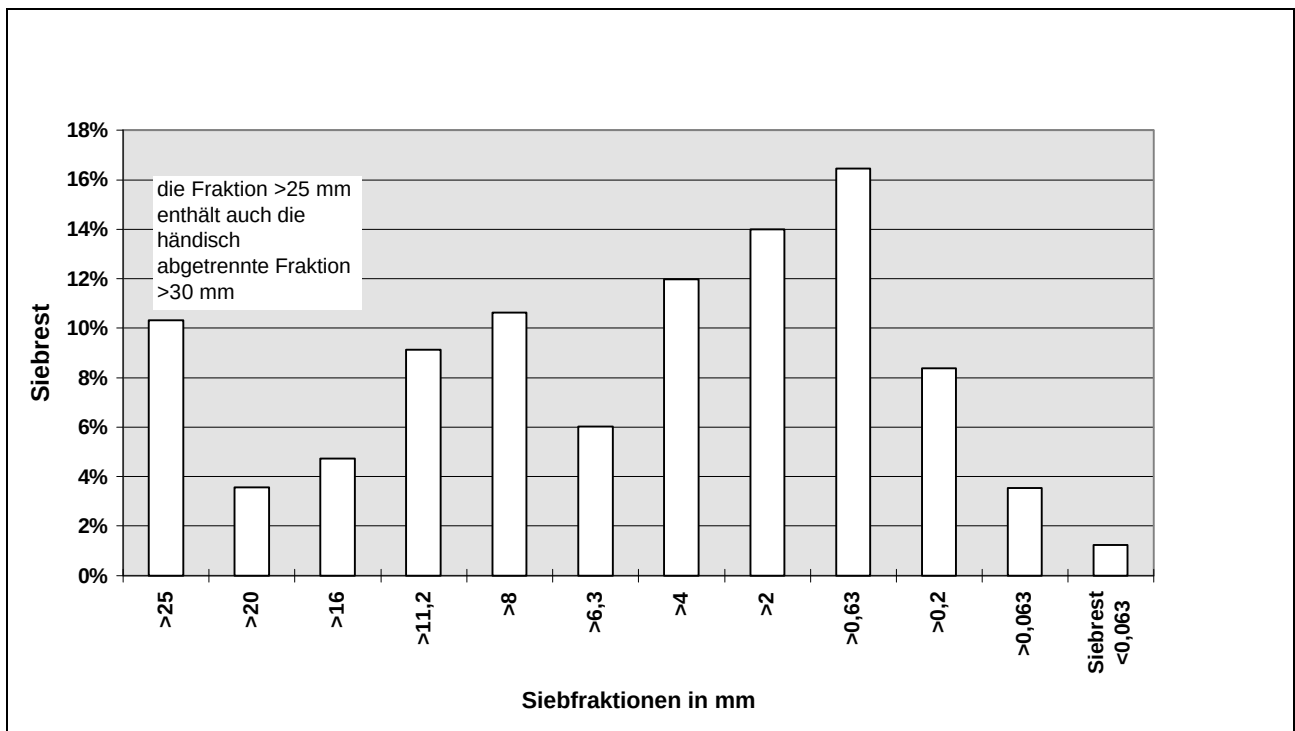


Abbildung 3.3 Siebfractionen der nicht gealterten Schlacke S - 0

3.5.1.2 Gesamtgehalte der Originalschlacke in den Vorversuchen

	Werte aus der Literatur		Königswasser ¹			RFA ²	
	Faulstich & Zachäus, 1992	Schachermayer et al., 1994 ⁽³⁾	I	II	III	I	II
Elemente	Werte in g/kg						
Si	170-215					224	203
Ca	25-100		102	101	105	105	110
Na	10-60					16,6	14,4
Mg	6-18		12	13	13	17,1	17,3
Mn						1,2	1,1
K	5-20					5,4	5,0
Fe	40-230	50,5 ± 4,0				36,7	39,2
Al	80-180		41	100	58	29,6	29,5
Ti						4,2	4,2
P	7-14	5,3 ± 3,0				2,2	2,1
S	2-4	8,5 ± 0,8					
Fl		6,8 ± 0,3					
Cl	3-6	3,2 ± 0,2 (Vorversuch)					
C	15-40	16 ± 0,8					
CO ₃	7-15						
	Werte in mg/kg						
Cr	1000-10000						
Ni	100-300						
Cu	1000-4000	1934 ± 183	1800	1853	1573		
Zn	4000-15000	1953 ± 155	2276	2389	2436		
Cd	100-300	3,8 ± 0,8					
Pb	1000-17000	1973 ± 429	749	590	702		
Hg	0,1-7	0,56 ± 0,2					

Tabelle 3.1 Gesamtgehalte der Originalschlacke in den Vorversuchen

3.5.2 Optisches Erscheinungsbild

An der Oberfläche der gelagerten Schlacke zeigten sich innerhalb weniger Tage Flüssigkeitstropfen, die von Gas durchperlt wurden und bei ihrem Eintrocknen zu Salzausblühungen führten. Diese Gebilde aus filigranen Kristallnadeln erhoben sich mehr als 2 cm über die Schlackeoberfläche und wurden gemeinsam mit Eisenausblühungen mit einer speziellen photographischen Technik dokumentiert (siehe Anhang). Wie eine Analyse der elementaren Zusammensetzung mit der Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA) zeigte, handelt es sich hierbei um Aluminium-Schwefelverbindungen, eventuell um chloridhaltige, alunitähnliche Verbindungen. (Fotos siehe Anhang)

weiße Kristalle: 59 % Al, 28 % S, 9% Cl, 1% Na und 2% Ca, Si (Gew.-%)

braune Kristalle: 56 % Al, 10 % S, 20% Cl, 7% Na und 2% Ca, K, Mg (Gew.-%)
(Sauerstoff und Wasserstoff können mittels ESMA nicht erfaßt werden)

(ein Beispiel für die Zusammensetzung eines Alunits: $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)

¹ Königswasseraufschluß nach ÖNORM L1085 (DIN 38414-S7): 2 g Probe werden in 20 ml Königswasser mindestens 1 Stunde unter Rückfluß gekocht.

² Röntgenfluoreszenzanalyse

³ Werte für Systemmüll

3.5.3 Elution nach ÖNORM S 2072

Von den unverfestigten Schlackeproben wurden neben der Gesamtgehaltbestimmung Elutionsversuche nach ÖNORM S 2072 durchgeführt. Diese Norm schreibt vor, mindestens 100 gTS Probe mit deionisiertem Wasser im Verhältnis 1:10 über 24 Stunden in einem Überkopfschüttler (6 U/min) zu eluieren. Die Korngröße des zu untersuchenden Materials sollte höchstens 10 mm betragen. Bei grobstückigem Material ist entsprechend zu zerkleinern (nicht zu mahlen). Da für die Charakterisierung der Schlacke das Elutionsverhalten bei Originalkorngröße von Interesse ist, wurde von einer Zerkleinerung abgesehen.

Die ersten Ergebnisse der Eluate von jeweils 100 g S-0.1, S-0.2, F-0.1 und F-0.2 zeigten sehr große Schwankungen, weshalb für die weiteren Versuche die Probeneinwaage auf 250 bis 500 g erhöht wurde.

W/S = 10	Wasser- gehalt	Ein- waage	pH	Leit- fähigkeit	TOC	Cl	SO ₄	Ca	Al	Cu	Zn	Pb
Einheiten	%	g TS		µS/cm	mg/kg TS							
F-0.1	12,4	100	11,8	6860	69	7300	3100	1814	5	0,4	<0,02	<0,1
F-0.2	12,2	100	11,7	7320	95	14000	5300	2949	7	0,7	<0,02	0,59
S-0.1	16,4	100	11,8	2230	320	1400	950	126	398	11,4	0,12	0,78
S-0.2	18,1	100	11,8	2090	180	1300	570	283	608	5,4	0,08	0,27
N-0	17,0	600	11,8	1460	190	980	490	722	704	8,2	0,82	0,83
N-2.b	16,5	500	11,4	1260	270	1900	3500	1084	897	6,4	<0,02	0,52
N-2.c	16,5	250	11,3	1280	270	1200	2600	1475	809	6,4	<0,02	<0,1
S-G.1.1	18,3	250	11,1	1160	220	1400	2100	1530	928	5,5	<0,02	0,57
S-G.1.2	18,6	250	11,1	940	170	890	3600	1284	937	4,7	<0,02	0,41
S-G.2.1	17,9	250	7,4	2170	64	950	7600	6020	12	1,2	<0,02	<0,1
S-G.2.2	16,8	250	8,0	1440	72	930	4600	2799	11	1,6	<0,02	0,16
S-G.2.3	18,1	500	7,8	1360	110	1400	7500	2541	14	2,0	<0,02	<0,1
S-G.2.6	18,0	250	8,48	1580	160	1500	2100	2948	27	1,9	0,03	<0,1
S-T.1	20,4	500	10,6	1320	680	2000	6600	2086	174	4,1	<0,02	<0,1

Tabelle 3.2 Eluat nach ÖNORM S 2072

Um die Auswirkungen unterschiedlicher CO₂-Konzentrationen auf das Alterungsverhalten der Schlacke überprüfen zu können, wurden die mit Schlacke gefüllten Versuchsbehälter mit unterschiedlichen CO₂-Konzentrationen (3%, 10%, 50 % und 100%) 40 Tage lang begast. Die erreichte Genauigkeit und Stabilität der CO₂-Konzentration nach der Gasmischanlage betrug ca. ± 10%.

Der Grad der Karbonatisierung (pH-Wert) wurde in den Vorversuchen mittels Phenolphthalein-Tests überprüft. Dazu wurden größere Schlackekörner aufgebrochen und die Bruchfläche mit Phenolphthalein-Lösung beträufelt. Durch das Nichtauftreten einer roten Färbung konnte ein pH-Wert unter 8 festgestellt und gleichzeitig die Karbonatisierungstiefe überprüft werden.

Nach 40 Tagen Begasung mit unterschiedlichen CO_2 -Konzentrationen (S-G.2.1,2,3 und S-G.2.4,5,6) trat bei keiner der Versuchsansätze mehr eine Rotfärbung auf. Es konnte somit von einer vollständigen Karbonatisierung ausgegangen werden. Dies bestätigen auch die Ergebnisse (pH-Wert) der ÖNORM S 2072 - Untersuchungen. Im Elutionsverhalten der Versuchsansätze mit unterschiedlichen CO_2 - Konzentration konnten keine wesentlichen Unterschiede festgestellt werden. (Auf eine Analyse von S-G.2.4 und S-G.2.5 wurde aufgrund ausreichender Karbonatisierung und der geringen Unterschiede zwischen 3% und 100% CO_2 - Konzentration verzichtet)

Die Begasung mit CO_2 und O_2 , als auch der Temperaturversuch und die natürliche Alterung zeigen eine gegenüber der Ausgangsschlacke wesentlich erhöhte Löslichkeit von Calcium. Die Ursache hierfür liegt sicherlich im Absinken des pH-Wertes in allen gelagerten und künstlich gealterten Schlacken, wobei eine stärkere pH-Absenkung mit einer höheren Löslichkeit korrespondiert. Bei pH 8,5, welcher in der begasten Schlacke erreicht wurde, liegen bereits 99 % des in der Schlacke gelösten Carbonates als Hydrogencarbonat vor. Dieses reagiert mit Calciumkarbonat (CaCO_3) sehr rasch zum Calciumbikarbonat $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, welches gut wasserlöslich ist.

Ein mit dem Absinken des pH-Wertes korrespondierendes Elutionsverhalten zeigen auch Al, Zn, Pb und Cu, allerdings wird hier die Löslichkeit deutlich geringer (Siehe auch Tabelle 3.2). Dies ist zum Teil auf den amphoteren Charakter ihrer Hydroxide zurückzuführen, die im hoch alkalischen Bereich besser löslich sind als im schwach alkalischen (z.B. Al). Es ist aber auch bekannt, daß einige Schwermetallcarbonate im neutralen Bereich schlechter löslich sind als die entsprechenden Hydroxide (dies gilt vor allem für Pb, Cd und Zn).

Der Alterungsversuch bei höheren Temperaturen (80°C) zeigt ebenfalls ein Absinken des Al-Gehaltes im Eluat und ein Ansteigen der Ca-Konzentration, obwohl kein CO_2 eingetragen wurde.

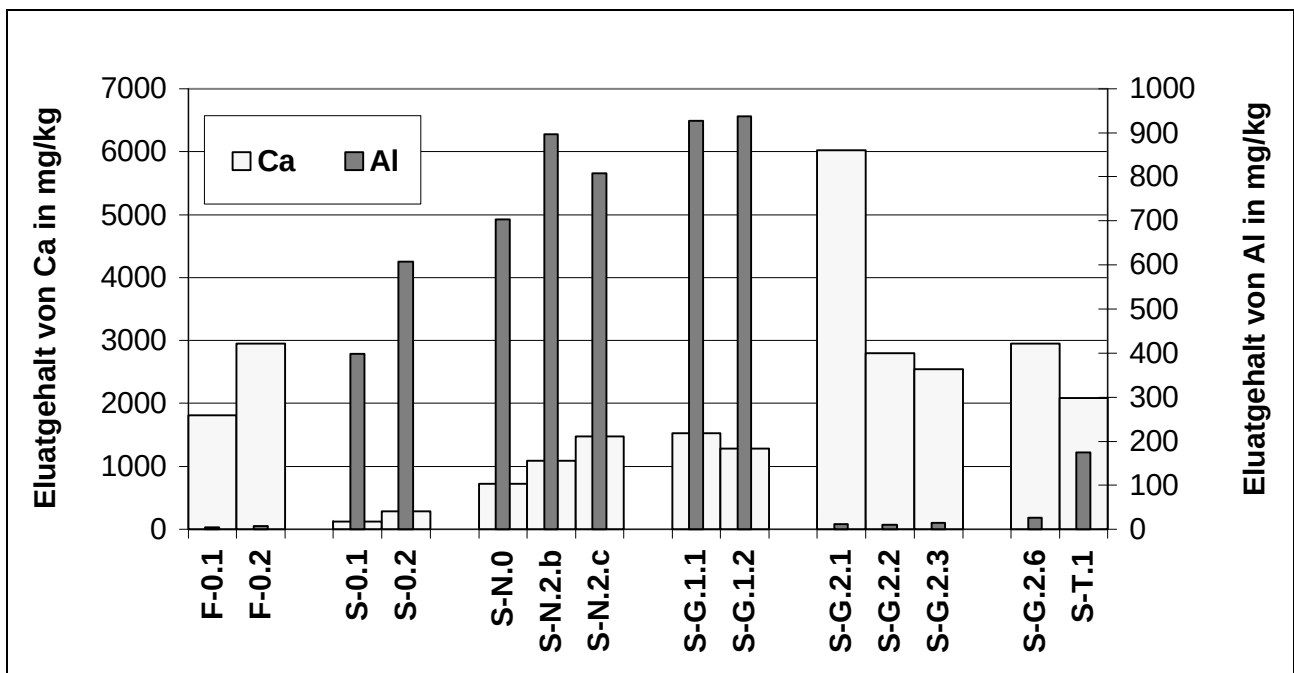


Abbildung 3.4 Löslicher Anteil im Eluat nach ÖNORM S 2072 von Ca und Al

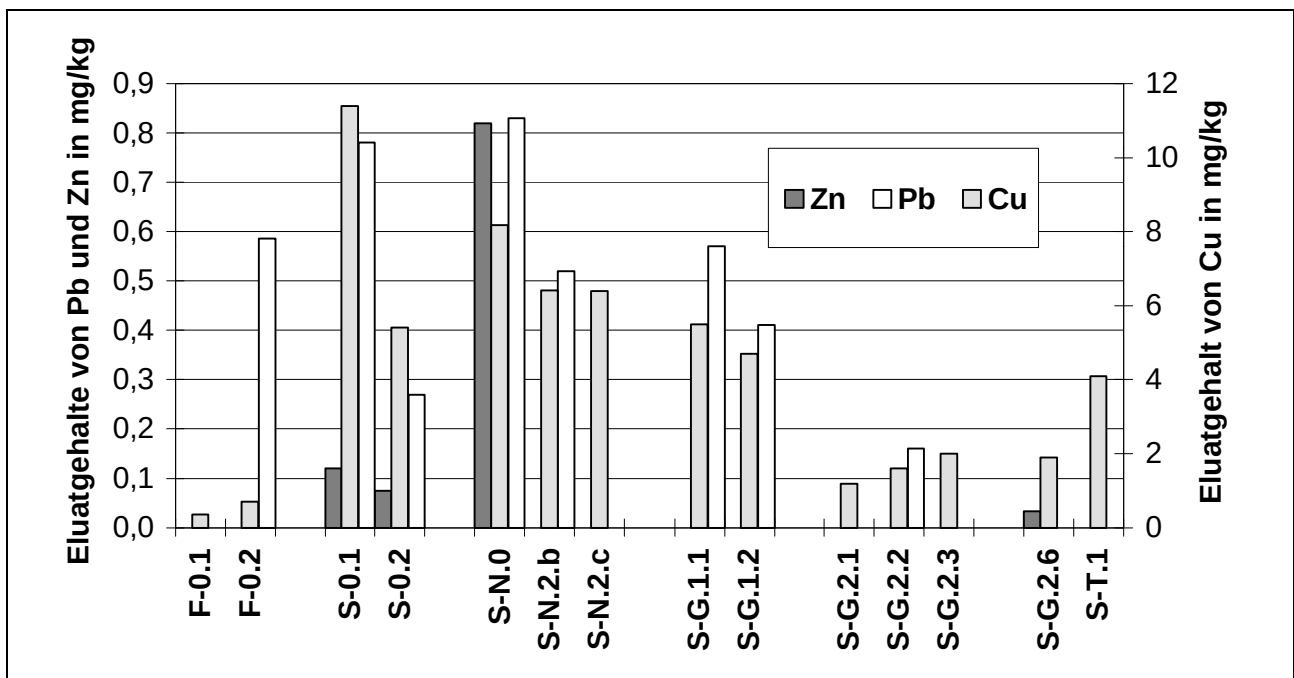


Abbildung 3.5 Löslicher Anteil im Eluat nach ÖNORM S 2072 von Zn, Pb und Cu

Die Begasung der Schlacke mit Luft S-G.1.1, S-G.1.2 zeigt dagegen keine markanten Unterschiede im Vergleich mit der natürlich gealterten (gleich alten) Schlacke S-N.2.b,c.

Die Unterschiede in den Eluaten zwischen den natürlich gealterten Proben S-N.0, (S-N.1.1, S-N.1.2) und S-N.2.b,c dürften ebenfalls auf unterschiedliche Zeitpunkte der Probenahme aus den Aufbewahrungstonnen zurückzuführen sein (unterschiedliches Alter der Proben).

Elemente in größeren Konzentrationen zeigen gute Reproduzierbarkeit (Ca,Cu,Al). Pb und Zn liegen im ÖNORM Eluat sehr häufig unter der Nachweisgrenze weshalb Aussagen über das Alterungsverhalten erschwert werden.

Die unterschiedlich großen Schwankungen bei den Metallen mit niedrigen Konzentrationen könnte auch auf stark inhomogen vorliegende Metallverteilung hindeuten, bzw. einfach auf geringe Schwankungen des pH-Wertes zurückzuführen sein.

Die Anteile an löslichem Blei und Zink liegen etwa um eine Zehnerpotenz niedriger als die üblicherweise in der MA 48 gemessenen Werte. Dies liegt wahrscheinlich daran, daß die ÖNORM-Eluate erst 3 Wochen nach der Probenahme durchgeführt wurden. Durch den Kontakt mit CO₂ ist der pH-Wert bereits soweit abgesunken, daß die amphoteren Elemente Zink und Blei bereits eine deutlich geringere Löslichkeit aufweisen.

Zur Überprüfung der Schlacke-Inhomogenität zwischen gleichen Begasungsversuchen, wurde ein Doppel- und ein Dreifachversuch durchgeführt.

Sowohl die gleichmäßige pH-Absenkung in den Versuchsbehältern S-G.2.1, S-G.2.2 und S-G.2.3, als auch die Konzentrationen der untersuchten Elemente im ÖNORM S2072-Eluat der begasten Schlacke S-G.1.1, S-G.1.2 sowie S-G.2.1, S-G.2.2 und S-G.2.3 deuten auf ausreichend homogene (Begasungs)bedingungen in den Versuchsbehältern hin.

Aufgrund der homogenen Bedingungen in den Versuchsbehältern und der ausreichend großen Probenmenge ist ein Doppelversuch bei gleichen Randbedingungen nicht notwendig.

Unterschiedliche Gasraten bei gleicher CO_2 -Konzentrationen, sowie unterschiedlich hohe CO_2 -Konzentrationen, zeigen nach 40 Versuchstagen keinen markanten Einfluß auf das Alterungsverhalten. Die Begasung mit einer CO_2 -Konzentration von 3% ist also ausreichend, um in dieser Zeit die Schlacke zu karbonatisieren.

Die Hauptversuche werden also mit einer CO_2 -Konzentration im Gas von 3% stattfinden und der Verlauf der Karbonatisierung durch pH-Wert-Messung überprüft. Die Durchflüsse sollten dabei so hoch sein, daß trotz CO_2 -Verbrauch die CO_2 -Konzentration in den Versuchsbehältern konstant gehalten wird, erfahrungsgemäß also >50 l/Stunde betragen sollen.

Bei Entnahme kleinerer Teilproben aus einem Behälter wurde aufgrund des Einflusses der großen Kornfraktion (und der damit verbundenen Inhomogenität der Schlacke) größere Schwankungen bei den Analysenwerten festgestellt (siehe Tabelle 3.2, S 2072-Eluat von 100 g S-0.1, S-0.2 und F-0.1, F-0.2 im Gegensatz zu den Eluaten der künstlich gealterten Schlacke).

Um die Reproduzierbarkeit der Analysen zu erhöhen, erscheint deshalb die Entnahme von mehreren Teilproben aus einem Behälter zur Mehrfachbestimmung wesentlich wichtiger, als die Begasung von zwei oder mehr Versuchsbehältern bei gleichen Randbedingungen. Wesentlich in diesem Zusammenhang sind also die aus den Versuchsbehältern entnommenen Mengen an Probenmaterial für weitere Analysenzwecke. Für Elutionsversuche mit Probenmaterial in Originalkorngröße sollten Probemengen von 250 g TS nicht unterschritten werden.

Bei anderen Untersuchungsmethoden, wie z.B. der Bestimmung von Gesamtgehalten und der Säureneutralisationskapazität (SNK) oder der sequentiellen Extraktion, wo geringe Probemengen im g-Bereich üblich sind, sollte eine große Menge an Probenmaterial feinst gemahlen werden, um die Auswirkungen der Inhomogenität der Schlacke auf die Analysenergebnisse zu minimieren. Dies ist in der Laborpraxis ohne Verunreinigung der Proben durch Abrieb des Mahlgeräts (z.B. mit Fe, Cr und V von einer Zentrifugalmühle) oder entsprechend großem Zeitaufwand (bedingt durch kleine Aufgabemengen - 50 g in der Scheibenschwingmühle) nicht durchführbar. Deshalb wird vorgeschlagen, vor der Feinstmahlung eine größere Probenmenge (2-4 kg) im Backenbrecher auf kleine Korngröße (<5 mm) zu bringen, aus welcher dann nach Homogenisierung (Durchmischung) mehrere Teilproben zu 50 g bis 80 g entnommen, in der Scheibenschwingmühle analysenfein (<0,1 mm) gemahlen und zu einer repräsentativen Probe von 300 - 400 g vereinigt werden.

3.5.3.1 Elution der Siebfractionen

Aufgrund des großen Einflusses der Grobkörnigkeit der Schlacke (große Inhomogenität bedingt durch große Kornbestandteile) auf die Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse, wurde eine Absiebung der Fraktion > 20mm in Betracht gezogen. Um die Auswirkungen einer Absiebung auf die Eluatgehalte überprüfen zu können, wurden Eluate nach ÖNORM S 2072 der einzelnen Siebfractionen hergestellt. Da zum Zeitpunkt der Siebung keine ungealterte Schlacke mehr zur Verfügung stand, wurde für diese Versuche unter Luftabschluß gelagerte Schlacke herangezogen.

S - N ... Natürlich gealterte Schlacke bzw. unter Luftabschluß gelagerte Schlacke.

S - N.1 ... 44 Tage in geschlossenen Tonnen aufbewahrt

und auf >13 mm (S - N.1.1) und < 13 mm (S - N.1.2) gesiebt.

S - N.2 ... 60 Tage in geschlossener Tonne bzw. aufbewahrt.

S - N.2.b und S-N.2.c sind Parallelbestimmungen, wobei aus der vermengten Probe

S - N.2.b,c eine Siebanalyse > 2 mm, > 0,63 mm, > 0,2 mm, > 0,063 mm

und < 0,063 mm durchgeführt wurde.

Es zeigte sich folgendes Bild:

- Eluatgehalte der einzelnen Siebfractionen**

Ca und Pb zeigen eine relativ gleichmäßige Konzentrationsverteilung über die verschiedenen Fraktionen. Zn wird überwiegend aus der Fraktion > 2 mm eluiert. Al und Cu zeigen steigende Eluierbarkeit mit sinkender Korngröße.

	Sieb- fraktion	Ein- waage	pH	Leit- fähigkeit	TOC	Cl	SO ₄	Ca	Al	Cu	Zn	Pb
	mm	g TS		µS/cm	mg/kg Siebfraction							
S-N.1.1	>13	2500	10,9	480	76	560	780	553	253	1,9	0,05	<0,1
S-N.1.2	<13	250	11,6	1320	310	1900	1100	781	729	6,6	<0,02	0,25
Siebfractionen der Probe S - N.2												
F1 a,b¹	>2	503	11,1	1108	175	710	2150	1302	707	3,0	0,60	0,57
F2	>0,63	195	11,3	2240	570	2500	5600	1114	974	10,5	<0,02	0,28
F3	>0,2	100	11,0	2930		4000	6200	1375	1366	14,9	0,18	0,78
F4	>0,063	51	10,9	4010	1500	6500	10000	1714	1306	20,5	0,06	0,69
F5	<0,063	17	10,9	4890	1100	8300	13000	1817	1344	29,0	<0,02	0,57

¹ Mittelwert aus der Doppelbestimmung S-N.2a und S-N.2.b

Tabelle 3.3 Eluatgehalte (ÖNORM S 2072) der einzelnen Siebfractionen

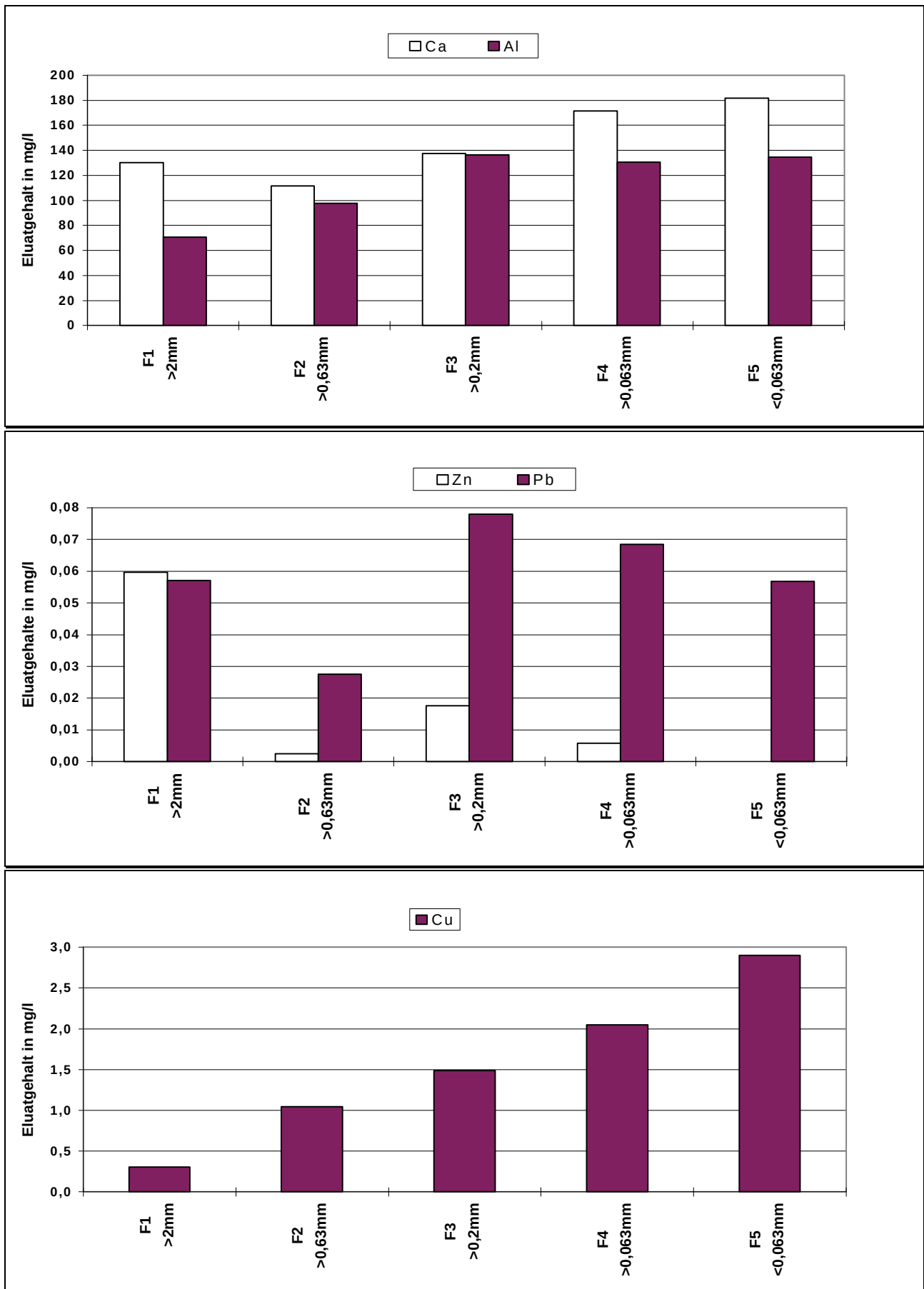


Abbildung 3.6

Eluatgehalte (S2072) der einzelnen Siebfractionen

- **Eluierbarkeit der Einzelfractionen bezogen auf ihren Gewichtsanteil in der Schlacke**

Multipliziert man die Eluatgehalte der einzelnen Fractionen mit deren prozentuellem Gewichtsanteil, so zeigt sich, daß Zn, Pb, Ca und Al überwiegend aus der Fraction > 2 mm freigesetzt wurden. Aber auch Cu zeigt eine abnehmende Tendenz in Richtung der kleineren Korngrößen. Summiert man den Stoffaustrag der Einzelfractionen (entsprechend ihrem Gewichtsanteil) und vergleicht die Werte mit dem Gesamtaustrag aus der ungesiebten Probe, ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Nur bei Zn kommt es zu größeren Abweichungen.

Der durchgeführte Versuch zeigt eindeutig, daß eine Abtrennung der Fraction > 2 mm die Ergebnisse der Elutionsversuche wesentlich verändert.

	Sieb- fraktion	Sieb rest	TOC	Cl	SO ₄	Ca	Al	Cu	Zn	Pb
	mm	%	mg/kg Schlacke TS							
N-1.1	>13	21	16	120	167	118	54	0,4	0,01	<NWG
N-1.2	<13	79	244	1493	864	614	573	5,2	<NWG	0,20
Summe		100	260	1613	1031	732	627	5,6	0,01	0,20
Siebfraktionen der Probe: N-2										
F1 a,b ¹	>2	72	127	513	1555	941	511	2,2	0,43	0,41
F2	>0,63	17	96	419	940	187	163	1,8	0,00	0,05
F3	>0,2	8	57	300	465	103	103	1,1	0,01	0,06
F4	>0,063	2	35	151	232	40	30	0,5	0,00	0,02
F5	<0,063	1	12	89	139	19	14	0,3	0,00	0,01
Summe F1-F5		100	326	1473	3332	1291	822	5,8	0,45	0,54
N-2.b,c (Original)		100	270	1550	3050	1280	853	6,4	<NWG	0,52

¹ Mittelwert aus der Doppelbestimmung F1a und F1b

Tabelle 3.4 Eluierter Anteil der einzelnen Siebfraktionen
(entsprechend ihres prozentuellen Gewichtsanteils an der Ausgangsschlacke)

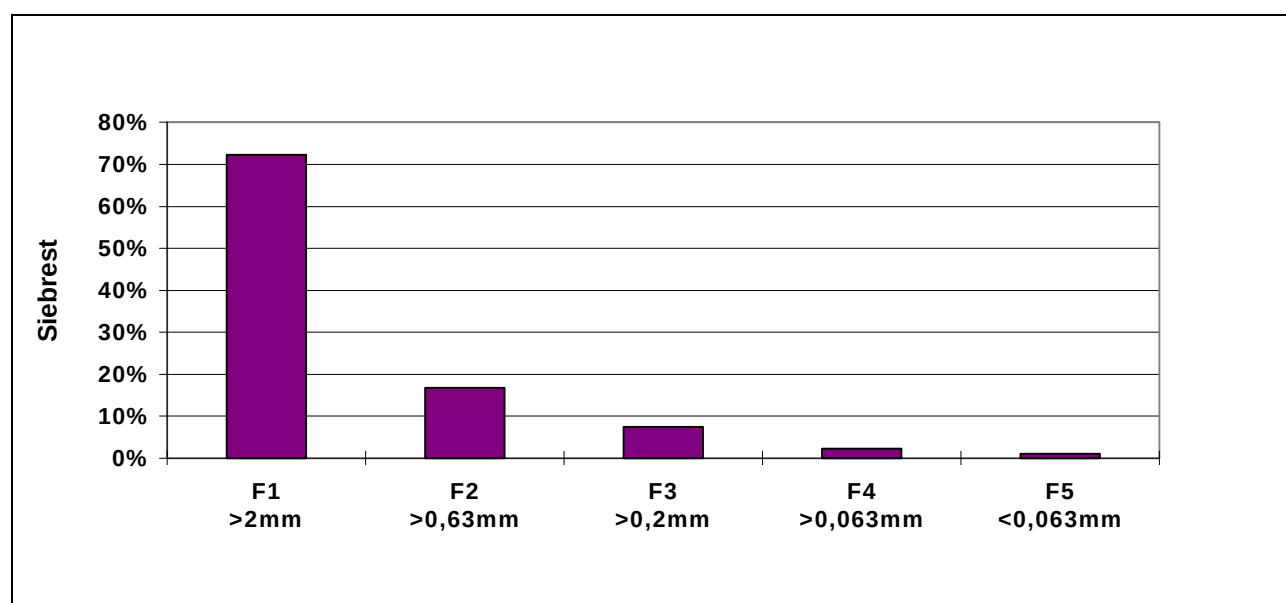


Abbildung 3.7 Siebfraktionen der Probe S - N.2

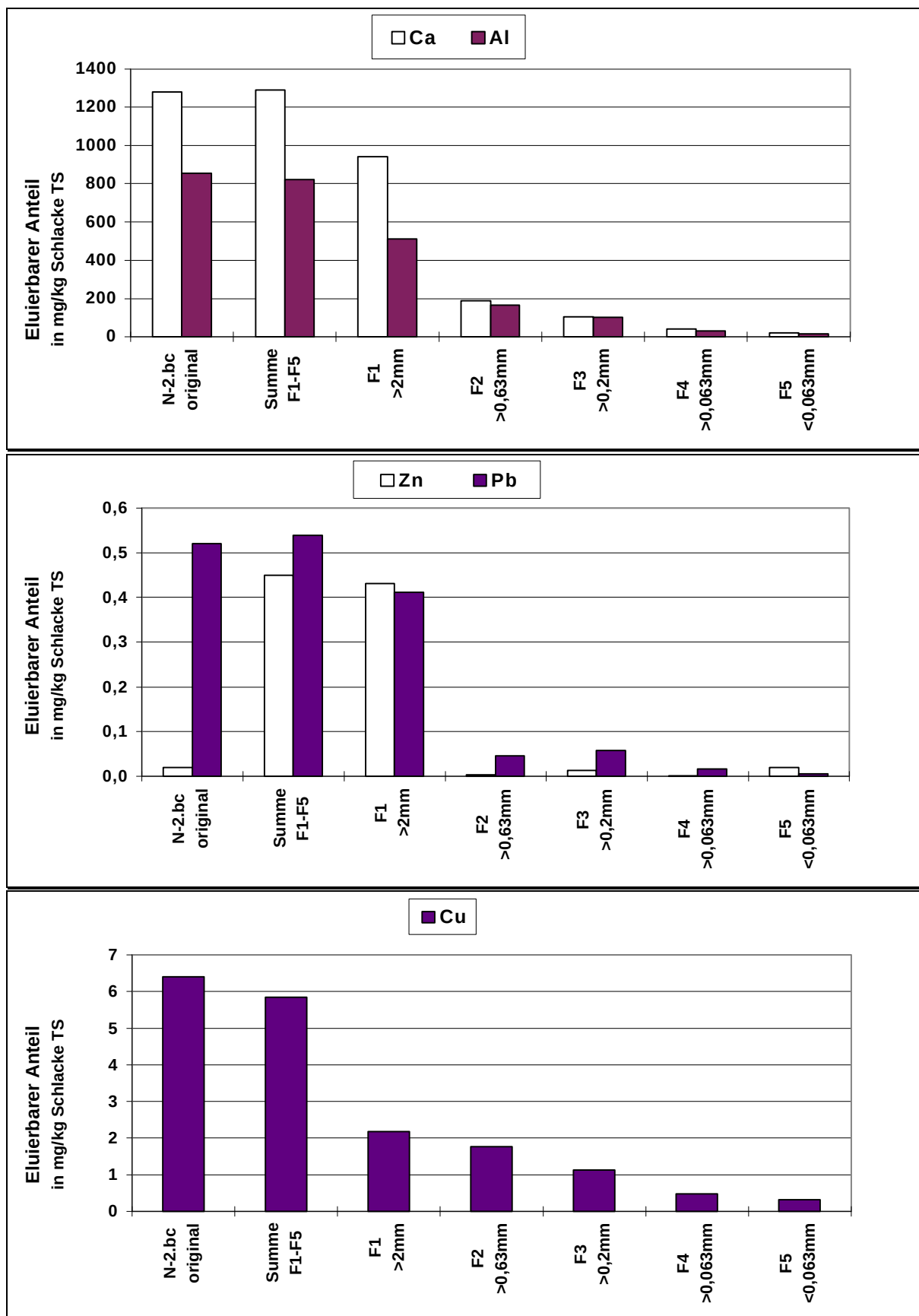


Abbildung 3.8 Pro Siebfraction eluierter Anteil
(entsprechend ihres prozentuellen Gewichtanteils an der Siebfraction der Ausgangsschlacke)

In der Literatur sind kaum Hinweise darüber zu finden, wie das Problem der Inhomogenität bei der Schlackecharakterisierung gehandhabt wird. Häufig wird die Probe einfach zerkleinert oder die Grobfraction (z.B. > 2 mm, Johnson et al., 1995) abgesiebt. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen der Schlacke hinsichtlich der Eluierbarkeit einzelner Siebfractionen zeigen aber, daß die Siebfraction > 2 mm über 70 Gew.% beträgt und deshalb ganz entscheidend am Stoffaustrag durch Elution aus der gesamten Schlacke beteiligt ist. Eine Absiebung der größeren Fractionen zur Verringerung der Inhomogenität der Schlacke ist deshalb nicht sinnvoll.

3.5.4 Bestimmung der Säureneutralisationskapazität

In den Vorversuchen sollten die Randbedingungen für die pH-stat Titration optimiert werden, um vergleichbare und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Zur Bestimmung der SNK wurde ein automatischer Titrator (Koyoto Electronics AT400 + APB 410) verwendet, bei dem die Funktion einer pH-stat Titration (=Konstanthalten eines festgelegten pH-Wertes durch kontinuierliche Zugabe von Säure) vorhanden war.

Die Wahl der pH-Werte bei der Bestimmung der SNK in den Vorversuchen orientierte sich an der DIN 38409 'Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung'. Die Messung der Säurekapazität erfolgte bei den pH-Werten 8,2 und 4,3.

Johnson et al, 1995 betonen, daß nur solche SNK-Werte miteinander vergleichbar sind, welche nach exakt der gleichen Arbeitsvorschrift bestimmt wurden. Wenn man bedenkt, daß verschiedene Autoren sowohl unterschiedlich aufbereitete Schlacken (im Originalzustand, gemahlen oder gesiebt) untersuchten, als auch nach unterschiedlichen Arbeitsvorschriften (andere Titrationsgeschwindigkeiten, Säuren etc.) vorgehen, wird deutlich, warum die Angaben über die SNK-Werte in der Literatur streuen.

Der Vergleich der Titration (nach der pH-stat -Methode) von gemahlenem Material und von Originalmaterial (Johnson et al., 1995) zeigt deutlich, daß die SNK von gemahlenem Material mit 2,2 mmol/g wesentlich höher ausfällt als die SNK von Originalmaterial (0,3 mmol/g). Innerhalb von 24 Stunden kann ungemahlene Schlacke nicht vollständig ausreagieren, da die Reaktion des Schlackekorns mit der Säure diffusionsbedingt nur verzögert stattfindet. Um die maximale SNK in einem angemessenen Untersuchungszeitraum (24 Stunden) bestimmen zu können, muß das Material aufgemahlen werden.

Die Ergebnisse der Vorversuche bestätigten die von Johnson angeführten Schwankungen der SNK-Werte durch Anwendung unterschiedlicher Bedingungen bei Material und Methode.

Um den Einfluß der Titrationsgeschwindigkeit und -dauer auf die SNK zu untersuchen, wurden eine „schnelle“ Titration einer „langsamen“ gegenübergestellt. Unter „schnell“ wird in diesem Zusammenhang eine pH-Stat Titration verstanden, bei der ein schnelles Erreichen des End-pH-Wertes angestrebt wurde (< 30 min). Bei „langsamer“ Titration wurde der angestrebte End-pH erst nach Stunden erreicht. Bei der schnellen Titration sind nach 16 Stunden bereits über 90% der 48 Stunden-SNK aufgebraucht.

SNK-Bestimmung bei pH 4,3	schnelle Titration pH4,3 in 5 min				schnelle Titration pH4,3 in 60 min				schnelle Titration pH4,3 in 5 min				
Proben-Nr.	S - 0.1,2,3 (1)				S - 0.1,2,3 (2)				S - G.1.1				
Dauer	0 h	6 h	14 h	24 h	0 h	6 h	14 h	17 h	0 h	6 h	14 h	24 h	46 h
pH-Wert	10,7	4,3	4,3	4,3	10,7	4,3	4,3	4,3	11,0	4,3	4,3	4,3	4,3
Säure		HCl	HCl	HCl		HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃		HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃
Molarität M		0,1	0,1	0,1		1,02	1,02	1,02		1,02	1,02	1,02	1,02
SNK4,3 in mmol/g		3,0	3,3	3,6		3,0	3,2	3,2		3,0	3,2	3,4	3,5
		84%	93%	100%						84%	91%	96%	100%

SNK-Bestimmung bei pH 4,3	schnelle Titration pH4,3 in 5 min			schnelle Titration pH4,3 in 30 min				langsame Titration konstante Dosiergeschwindigkeit					
Proben-Nr.	S - G.2.2.a (1)			S - G.2.2.a (4)				S - G.2.2.a (2)					
Dauer	0 h	6 h	14 h	0 h	6 h	14 h	24 h	0 h	6 h	14 h	24 h	30 h	42 h
pH-Wert	9,7	4,3	4,3	10,0	4,3	4,3	4,3	9,7	7,6	7,2	5,2	4,3	4,3
Säure		HCl	HCl		HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃		HCl	HCl	HCl	HCl	HCl
Molarität M		0,1	0,1		1,02	1,02	1,02		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
SNK4,3 in mmol/g		3,6	4,0		3,8	4,1	4,4		0,5	1,3	2,2	2,7	3,1
					86%	94%	100%						

SNK-Bestimmung bei pH 8,2	schnelle Titration pH8,2 in 1 Stunde				schnelle Titration pH8,2 in 1 Stunde		
Proben-Nr.	S - 0.1,2,3 (4)				S - G.2.2.a (3)		
Dauer	0 h	4 h	10 h	13 h	0 h	1 h	10 h
pH-Wert	11,0	8,3	8,3	8,3	9,9	8,3	8,3
Säure		HCl	HCl	HCl		HCl	HCl
Molarität M		0,1	0,1	0,1		0,1	0,1
SNK8,2 in mmol/g		0,7	0,8	0,9		0,2	0,3

Tabelle 3.5 Ergebnisse der SNK-Bestimmung

Auffallend ist der stark unterschiedliche Säureverbrauch nach 24 Stunden zwischen den beiden Versuchen, obwohl auch bei der „langsamen“ Titration der pH-Wert über mindestens 12 Stunden konstant gehalten wurde (Vergleich der Versuchsansätze (1) und (4) mit (2) - der Probe S-G.2.2.a). Desweiteren wurde mit zwei unterschiedlichen Säuren und Molaritäten titriert. Hierbei war nur ein geringer Unterschied feststellbar (Vergleich (1) mit (4) der Probe S-G.2.2.a). Unterschiede zwischen frischer und CO₂-gealterter Schlacke sind am Anfangs-pH erkennbar. Bei konstanter Titration auf pH 4,3 zeigt sich für frische und gealterte Schlacke ähnlicher Säureverbrauch. Dies läßt sich aus den pKs-Werten der Karbonat-Kohlensäure-Titration erklären. Bei Titration unter pH 6,5 (=pKs₁ der Kohlensäure) werden durch den Eintrag von stärkerer Säure als Kohlensäure die Karbonate in Form von CO₂ ausgetrieben. Die Karbonatisierung verschiebt die Pufferkapazität also nur vom stark alkalischen Bereich in den pH-Bereich unter 8,3. Die SNK bei pH 4,3 muß also bei frischer und karbonatisierter Schlacke gleich bleiben. Die SNK-Bestimmung bei pH 8,2 zeigt erwartungsgemäß einen Unterschied der SNK von frischer und CO₂-begaster Schlacke.

Abschließend läßt sich also sagen, daß bei einem Kurzzeit-Auslaugtest mit gemahlener Schlacke aussagekräftige Ergebnisse erhalten werden. Die Titrationsbedingungen (pH-Wert, Titrationsgeschwindigkeit und Dauer) müssen für vergleichbare Ergebnisse konstant gehalten werden.

3.5.5 Sequentielle Extraktion

Die in den Vorversuchen verwendete Extraktionssequenz stammt von Förstner & Calmano (1982). Diese wurde für Sedimentproben mit Hinsicht auf umweltgeologischer Fragestellungen unter Berücksichtigung der Arbeiten von Tessier et al. (1979) sowie von Beschreibungen selektiver Einzelnextraktionen aus dem bodenkundlichen Bereich (Chao, 1972; Schwertmann, 1964) entwickelt.

Arbeitsvorschrift:

Fraktion 1: Leichtverfügbare Phasen/austauschbare Kationen:

Extraktion mit 1M NH_4Ac ; 1:20 (Feststoff/Lösung), 18 h

Fraktion 2: Karbonatische/säurelösliche Bindungsformen: Extraktion mit 1M NaAc , pH=5 mit Eisessig eingestellt; (1:20; 18 h)

Fraktion 3: reduzierbare Phasen (z.B. Eisen- und Manganoxide):

Der Rückstand wurde mit 100ml einer Lösung: 0,06M tri NaCitrat,

0,075M Citronensäure und 0,3M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ versetzt;

Der pH betrug 4,5 und wurde durch nachträgliche Zugabe von 3g reiner Citronensäure auf 3 eingestellt; (Extraktion über Nacht)

Fraktion 4: Organische Faktion und Sulfide:

20 ml 30%iges H_2O_2 und 12ml 0,02M HNO_3 , 1 h zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen Zugabe von 18ml 1M NH_4Ac ; (Extraktion über Nacht)

Fraktion 5: Residualfraktion:

Königswasser-Aufschluß (bzw. mit HF-HClO_4)

Ergebnisse:

Werte in mg/g	Ca	Al	Cu	Zn	Pb
S - 0.1,2,3					
F1	35,63	0,05	1,11	0,88	0,10
F2	16,58	6,1	0,41	0,88	0,80
F3	22,33	12,3	0,38	0,36	0,54
F4	2,07	0,0	0,02	0,01	<NWG
Königswasser	5,88	14,7	0,11	0,16	0,12
Summe	82,5	33,1	2,03	2,3	1,56
S - G.2.2.a					
F1	35,45	0,17	1,67	0,20	0,01
F2	28,42	6,2	0,80	0,63	0,13
F3	21,24	12,2	0,46	0,36	0,17
F4	1,95	0,2	0,04	0,02	<NWG
Königswasser	4,30	12,2	0,10	0,11	0,06
Summe	91,4	30,8	3,06	1,33	0,37
Vergleich der Summen mit dem Gesamt- Königswasseraufschluß der Originalprobe					
Königswasser S-0.1,2,3 - gesamt	103	66	1,74	2,37	0,68

Tabelle 3.6 Sequentielle Extraktion aus den Vorversuchen

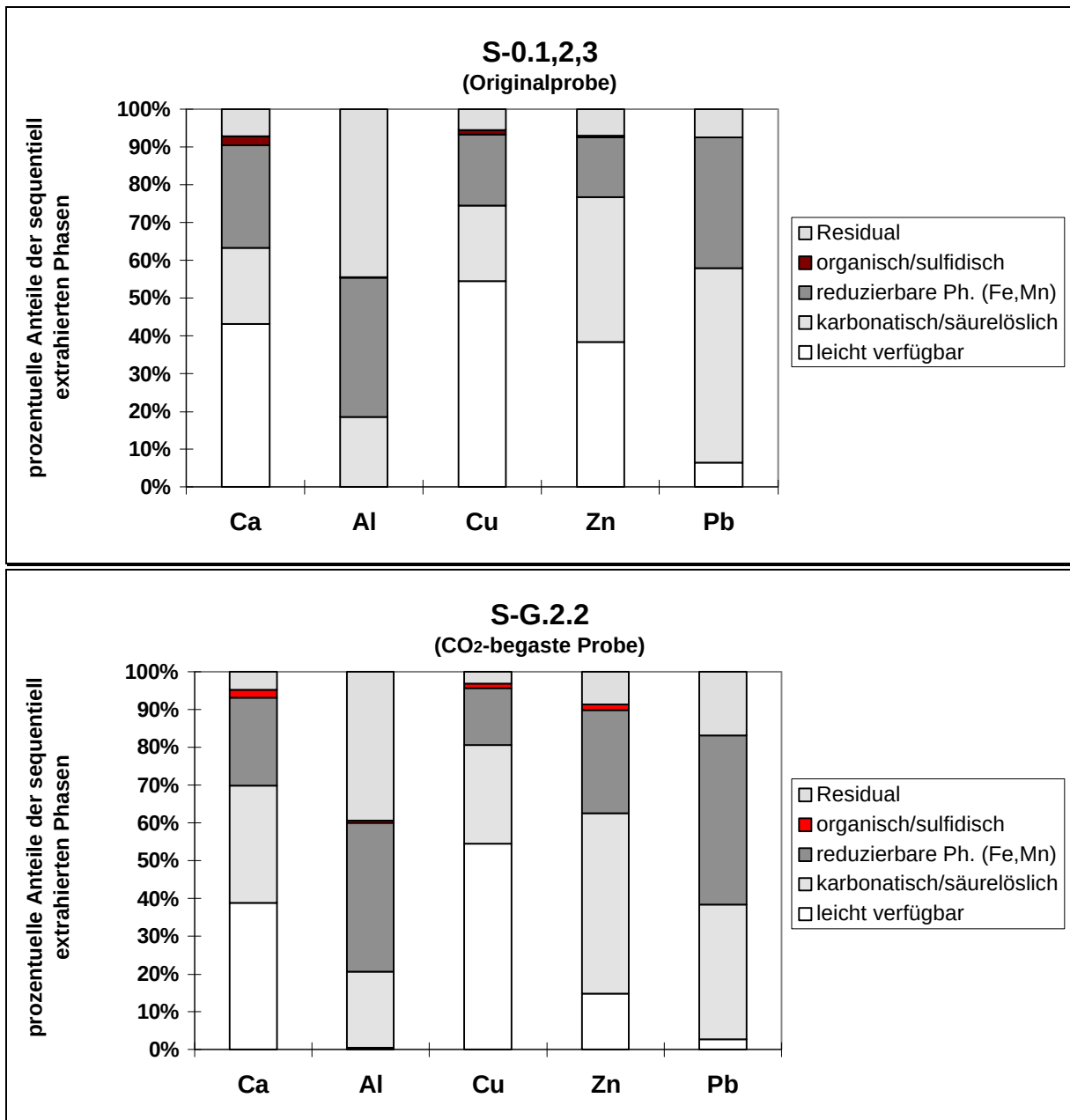


Abbildung 3.9 Prozentuelle Anteile der sequentiell extrahierten Phasen

Durch die CO₂-Begasung ist eine leichte Zunahme der karbonatischen Fraktion von Ca, Zn und Cu festzustellen. Eine vollständige Umfällung der Hydroxide in Karbonate findet nicht statt.

3.5.6 Temperaturentwicklung

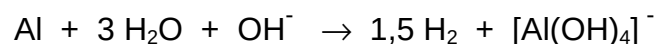
Die Messung der Temperaturzunahme infolge von Hydratation der Metalloxide, erfolgte in Dewargefäßen mit Lochdeckel (zur Einführung des Temperaturfühlers). Bei Einbau der Schlacke in ein wärmeisoliertes Dewargefäß führt die freiwerdende Hydratationswärme innerhalb einer 14 tägigen Lagerung zu einer meßbaren Temperaturerhöhung von 20 auf 28°C, um dann wieder langsam abzusinken. Es ist also ein Resthydratationsvermögen vorhanden, obwohl sich die Schlacke in der MVA-Spittelau ca. eine halbe Stunde im Schlackebad befindet. Im Inneren von Schlackedeponien, treten aufgrund der besseren Wärmeisolation durch darüberliegende - ebenfalls erwärmte Schlackeschichten (einem adiabatischen System ähnlich) - wesentlich höhere Temperaturen auf, wie Messungen auf Schlackemonodeponien in der Schweiz und in Deutschland gezeigt haben.

Dewargefäße sind offensichtlich nicht genug wärmeisoliert, um ähnlich Temperaturen zu erreichen. Dieses Deponieverhalten ist im Labor nur mit komplizierten, wärmetechnischen Apparaturen (100% wärmeisoliertes System) nachzuvollziehen. In den Hauptversuchen wird deshalb auf diesbezügliche Versuche verzichtet und Alterungsvorgänge bei höheren Temperaturen durch Schlackelagerung bei 80°C simuliert.

3.5.7 Gasbildung

Das Gasbildungspotential der MVA-Schlacke wurde ebenfalls in Dewargefäßen bestimmt, die mit einer Gas auffangvorrichtung (in eine Sperrflüssigkeit¹ umgestülpte 1000ml-Mensur) zur Gasmengenmessung ausgestattet waren.

Die ersten angesetzten Gasbildungsversuche mit nicht gealterter Schlacke sollten anaeroben mikrobiellen Abbau des unverbrannten organischen Kohlenstoffs nachweisen. Eine erste Gasbildung konnte bereits nach wenigen Tagen beobachtet werden. Die Gasanalyse im Gaschromatographen zeigte jedoch, daß im gebildeten Gas weder CH₄ noch CO₂ und auch kein O₂ vorhanden waren, (d.h. es konnten keine biologischen Abbauvorgänge festgestellt werden), sondern um die Bildung von Wasserstoffgas. Am Beginn der Gasbildung konnten noch 60 bis 70 % N₂ (Rest-Luft in der Versuchsanlage) gemessen werden. Der Rest konnte als H₂ identifiziert werden, wobei sich die Gaszusammensetzung nach längerer Zeit in Richtung 100% H₂ entwickelte. Die Wasserstoffbildung kommt durch die Reaktion von metallischem Aluminium mit Wasser im alkalischen Bereich zustande. Die Affinität von Aluminium zum Sauerstoff ist so stark, daß selbst Wasser aufgespalten wird.



Der Gehalt von metallischem Aluminium in der Schlacke läßt sich vor allem aus dem Anteil an aluminiumbeschichteten Verbundmaterialien im Restmüll erklären, welche zur unvollständigen Verbrennung neigen. Dies hängt mit der Eigenschaft des Aluminiums zusammen, kurz vor dem Schmelzpunkt kleine Kügelchen, sogenannten Aluminiumgrieß, zu bilden. Durch die Kugelform wird die Oxidierbarkeit des Aluminiums herabgesetzt, bzw. an der Oberfläche eine passivierende Oxidschicht gebildet, welche eine weitere Oxidation des Aluminiums verhindert. Diese wird beim späteren Kontakt mit Wasser im Schlackebad (alkalisch-reduzierendes Milieu) wieder zerstört.

¹ Als Sperrflüssigkeit wurde bei den Vorversuchen zuerst nur Wasser verwendet. Da Gase aber in Wasser löslich sind wurde im Laufe der Versuche auf eine gesättigte NaCl-Lösung gewechselt, welche noch mit H₂SO₃ auf pH=1 angesäuert wurde. Das ist auch der Grund, warum bei den Vorversuchen eine geringere H₂-Gasbildung gemessen wurde als bei den Hauptversuchen.

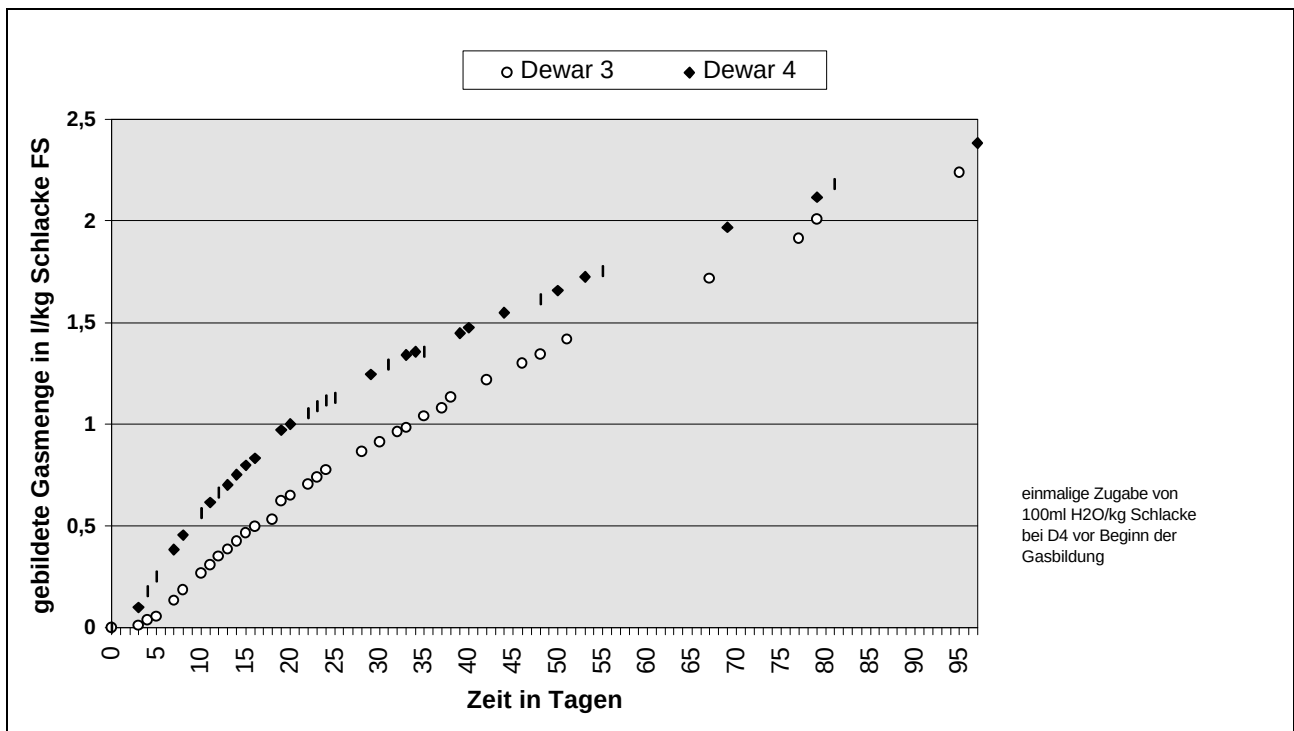


Abbildung 3.10 Gasentwicklung durch H₂-Bildung

Aus der gebildeten Gasmenge lässt sich der Gehalt an metallischem Aluminium berechnen, welche nach 100 Tagen 3 Liter H₂/kg TS Schlacke betrug. Das entspricht einem Gehalt an metallischen Aluminium von 2,2 g je kg TS Schlacke. Aus der Abbildung 3.10 ist erkennbar, daß die Gasbildung nach 100 Tagen noch nicht abgeschlossen ist.

3.5.8 Sichtbare, mikrobielle Tätigkeit

Bei der Probenahme der Originalschlacke in der Spittelau befanden sich in der Grobfraktion >20 mm zwei unverbrannte Kartoffeln, sowie Textil- und Papierfetzen. Diese wurden auf die mit CO₂-begasten Schlackeproben aufgelegt. Erwartungsgemäß stellte sich mit dem Absinken des pH-Wertes durch den CO₂-Eintrag erste mikrobielle Tätigkeit in Form von Pilzbewuchs und modrigem Geruch in den Behältern ein. Dieser Versuch ist zwar nicht repräsentativ für die Gesamtschlacke, zeigte aber, daß es durch einen zeitweise auftretenden, schlechten Ausbrand und nach Absinken des pH-Wertes in der Deponie sehr wohl zu punktueller mikrobieller Aktivität in der Schlacke kommen kann. Da aber der Anteil an grobstückiger unverbrannter Organik sehr gering ist (0,06 Gew%), ist mit keiner nennenswerten Auswirkung auf die Säureneutralisationskapazität durch Säurebildung zu rechnen.

4 Hauptversuche

4.1 Probenahme, -vorbereitung und Versuchsdurchführung

4.1.1 Probenahme

Die Probenahme erfolgte am 30. April 1996 in der MVA Spittelau. Es wurden zwei Proben zu je 1000 kg im Abstand von zwei Stunden mittels Bunkergreifer aus dem Schlackebunker¹ entnommen und in Big-Bags abgefüllt. Die Proben wurden in die Schlackenaufbereitungsanlage am Rautenweg gebracht, wo sie durch zweimaliges Vierteln (Quadrantenmethode) auf eine Probemenge von 500 kg reduziert wurden.

4.1.2 Homogenisierung

Um vergleichbare homogene Bedingungen in den Versuchsbehältern zu gewährleisten und um repräsentative homogene Proben für Analysenzwecke entnehmen zu können, erfolgte eine Siebung der Schlacke im feuchten Zustand auf < 20 mm über ein Trommelsieb. Da der Siebüberlauf der Korngröße > 20 mm nur zu 14 % an der Gesamtmasse beteiligt ist und der daraus eluierbare Anteil nur unwesentlich zum Gesamtstoffaustrag beiträgt (siehe Vorversuche), sind Aussagen über das Alterungsverhalten der auf < 20 mm abgeseibten Fraktion repräsentativ für die gesamte MVA-Schlacke². Danach wurde durch sternförmiges und randomisiertes Mischen der abgeseibten Fraktion eine homogene Ausgangsprobe hergestellt.

4.1.3 Schlackebehandlung vor den Alterungsversuchen

4.1.3.1 Verfestigung

Die Verfestigung der Schlacke mit Zement und Elektrofilterasche (Probe FEST) erfolgte abweichend von der am Rautenweg eingesetzten Rezeptur. Vielmehr wurden Schlacke und Filterasche aus der MVA Spittelau nach Absprache mit Univ.Ass.Dr.Saxer (persönliche Mitteilung, 1996) aufkommensäquivalent gemischt.

Am Rautenweg eingesetzte Rezeptur:

- 54 % TS Schlacke
- 15 % Asche
- 10 % Zement
- 18,5 % Wasser gesamt

¹ Bei Probenahme aus dem Schlackebunker kommt es durch den hochgelegenen Auswurfschacht zu Sichtungseffekten im Schlackebunker. Um solche Einflüsse zu vermeiden müßte der Bunkergreifer die aus dem Auswurfschacht kommende Schlacke direkt auffangen und auf einer befestigten Fläche abladen können, was in der MVA-Spittelau aus gerätetechnischen Gründen leider nicht möglich ist.

² Weiters zeigen die Elutionsergebnisse der einzelnen Siebfractionen im Vorversuch, daß eine Zerkleinerung der gesamten Schlacke vor den Alterungsversuchen das Elutionsverhalten der Schlacke nicht unwesentlich verändern würde. Deshalb wird von einer Zerkleinerung der Schlacke vor der künstlichen Alterung abgesehen und nur die Grobfraction abgeseibt.

Rezepturvorschlag von Dr. Saxer:

Schlacke und Filterasche aus der MVA-Spittelau im Verhältnis 10:1

Portlandzement: 10% vom Feststoff

Wasserzugabe nach Bedarf ca. 10% vom Feststoff, sodaß eine einschlagfähige Konsistenz entsteht.

Im Labor angewendete Rezeptur:

in Gew. %:	in kg
62,9 % TS Schlacke	20 kg Schlacke feucht
7,5 % MVA-Asche	2,0 kg MVA-Asche
8,2 % Portlandzement	2,2 kg Zement
<u>21,4 % Wasser gesamt</u>	<u>2,5 kg deion. Wasser</u>
100 % gesamt	26,7 kg gesamt

Der Wassergehalt der Schlacke betrug 16,8 %.

4.1.3.2 Laugung

Bei der Laugung sollte der Einfluß der hohen Salzkonzentration in der Schlacke auf das Alterungsverhalten untersucht werden. Die Laugung erfolgte in einem 200 Liter- Behälter, wobei mit einer Pumpe das Laugungswasser mit einem Fluß von ca 40 l/min im Kreislauf geführt wurde. Das Waschwasser zu Feststoffverhältnis betrug 10:1.

4.1.4 Probenaufbereitung nach der Alterung

Von Originalschlacke bzw. künstlich gealterten Schlackeproben aus den Versuchsbehältern wurden mehrere Teilproben zu je 4 kg entnommen, bei 45°C getrocknet und in Polyethylen-Beuteln dunkel aufbewahrt. Für Analysen wurden ca. 2 kg entnommen und in einem Plattenbrecher auf < 5 mm zerkleinert. Nach guter Durchmischung wurden mehrere Teilproben (zu je 50 g) in einer Scheiben-schwingmühle mit Achateinsatz analysenfein gemahlen und zu einer Gesamtprobe von etwa 300-400 g vereinigt.

4.1.5 Versuchsdurchführung

Bei den Hauptversuchen wurde unzerkleinerte MVA-Schlacke mittels einer Begasungsanlage folgenden Bedingungen ausgesetzt:

- Lagerung unter Luftabschluß (Referenz)
- Belüftung mit wasserdampfgesättigter Laborluft zur Beschleunigung von Hydratations- und Oxidationsprozessen
- Belüftung mit wasserdampfgesättigter Luft und 3 % Kohlendioxidgaszugabe zur Beschleunigung der Karbonatisierung
- Belüftung mit 100 % Kohlendioxidgas zur Simulation einer Karbonatisierung unter anaeroben Bedingungen
- Lagerung der feuchten Schlacke bei 80°C unter Luftabschluß zur Simulation hoher Temperaturen in der Deponie und eventuell zur Beschleunigung mineralogischer Prozesse
- Lagerung bei 80°C bei gleichzeitiger Belüftung mit wasserdampfgesättigter Laborluft

Die Alterungsdauer betrug 1 bis 3 Monate.

4.1.5.1 Versuchsbehälter und Begasungsanlage

Die für die Hauptversuche verwendete Versuchsanlage wurde gegenüber jener der Vorversuche nur geringfügig verändert. Die Versuchsbehälter (siehe Abbildung 3.1) wurden zusätzlich mit einer zweiten Öffnung oberhalb der Schlacke versehen, um die CO_2 -Konzentration nach der Begasung überprüfen zu können. Zum präziseren Konstanthalten der CO_2 -Konzentration wurde die Begasungsanlage mit zwei Präzisionsdruckreglern¹ ausgestattet, welche den Vordruck vor den Schwebekörperdurchflußreglern unabhängig vom Gasdurchfluß konstant halten konnten. Weiters wurde nach dem Luftkompressor eine Wasserabscheidung eingeschaltet, da bei zeitweise auftretender höherer Luftfeuchtigkeit im Labor Kondenswasser in die Begasungsanlage gelangte. Die ursprünglich in den Vorversuchen verwendete ansaugseitige Durchflußreduktion vor der Doppelmembranpumpe führte durch ständig wechselnde Saug- und Druckbedingungen zum Defekt der Membranpumpe.

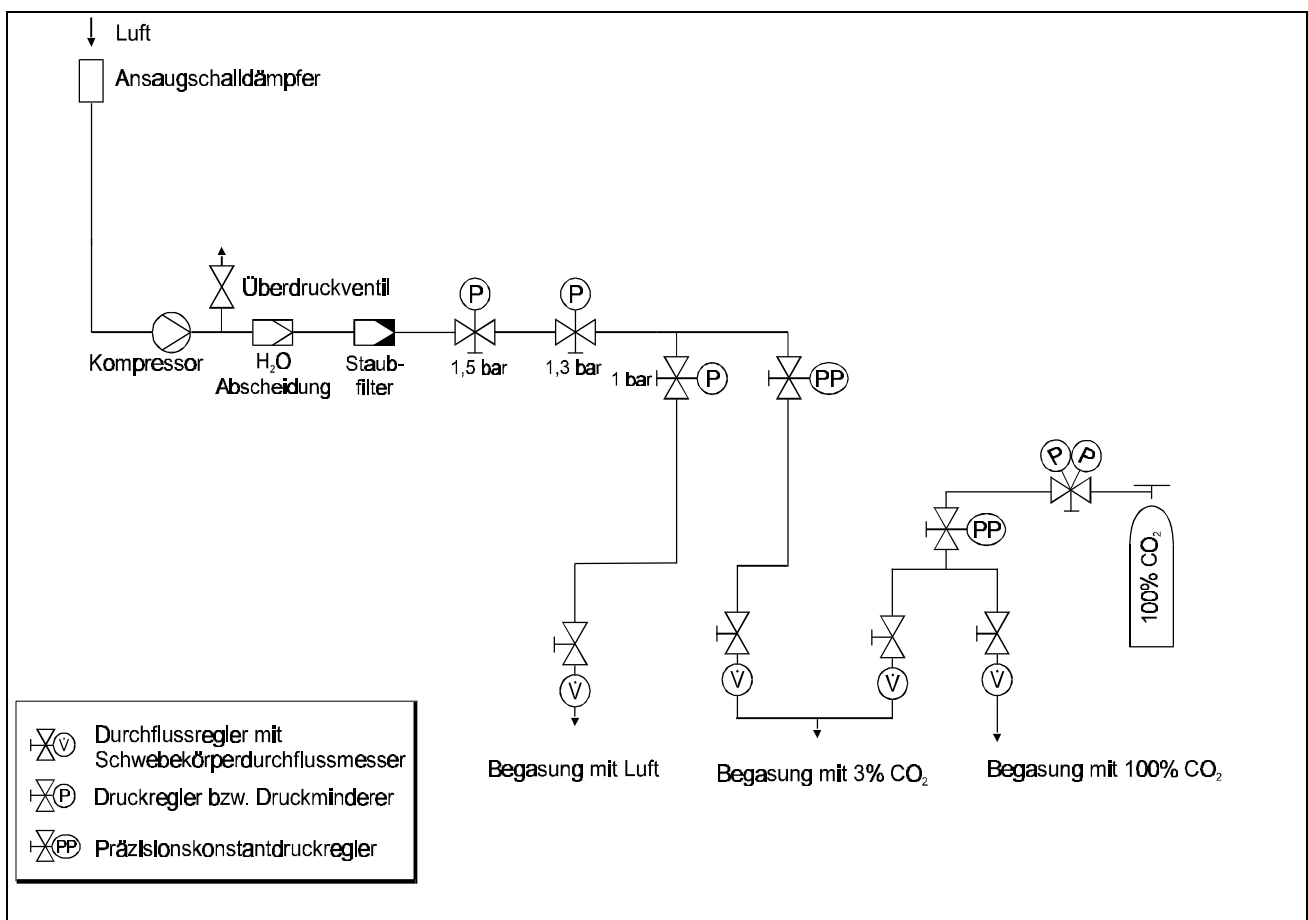


Abbildung 4.1 Aufbau der Begasungsanlage für die Hauptversuche

¹ Bei den Vorversuchen veränderte sich der Vordruck bei Veränderung der Gasdurchflüsse in den Schwebekörperdurchflußreglern, womit sich auch die CO_2 -Konzentration.

4.1.5.2 Untersuchte Proben - Probenkennzeichnung

In den Hauptversuchen wurden folgende Versuche durchgeführt und die entnommenen Proben folgendermaßen gekennzeichnet:

Luft-Begasung

Die Begasungsdauer betrug einen Monat. Der Gasdurchfluß für die luftbegasten Versuchsbehälter betrug ca. 80 l/h.

CO₂-Begasung

Die Begasungsdauer betrug ebenfalls einen Monat. Es wurde ein aerober (Luft mit 3% CO₂) und ein anaerober Versuch (100 % CO₂) durchgeführt. Die Gasflüsse durch die Versuchsbehälter betrugen beim aeroben Versuch für Luft 67 l/h und für CO₂ 2 l/h. Der Behälter mit 100% CO₂ wurde anfangs mit 1 l/h begast und nach 5 Tagen auf 10 l/h erhöht, da die CO₂-Konzentration im Behälter nur 25 % betrug. Die CO₂-Konzentration im Behälter erhöhte sich danach auf ca. 90%.

Temperaturversuch

Die Versuchsbehälter wurden verschlossen und in einem Trockenschrank über zwei Monate einer Temperatur von 80°C ausgesetzt. Die Probe S-T.G.1 wurde zusätzlich mit Luft (3,5 l/min) begast.

Lagerung bei Eigenfeuchte unter Luftabschluß (sog. natürliche Alterung)

Die anaerob gelagerten Referenzproben wurden nach 2 und 3 Monaten untersucht.

S - ... Schlacke unbehandelt

- **S - 0** ... Ausgangsprobe¹
8 Tage nach der Probenahme in der MVA wurden 11 Proben bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C getrocknet und 77 Proben (je 2kg) in 7 Chargen zu je 11 Proben bei 45°C für spätere Versuche stabilisiert.
- **S - N** ... Natürlich gealterte bzw. anaerob bei Eigenfeuchte gelagerte Schlacke.
S - N.3 ... 2 Monate in geschlossener Tonne gealtert.
S - N.4 ... 3 Monate in geschlossener Tonne gealtert.
- **S - G** ... in den Versuchbehältern begaste Schlacke
S - **G.1** ... Begasung mit **Luft**,
S - **G.2** ... Begasung mit **CO₂** (+/- Luft)
S - G.2.1, S - G.2.2 Begasung mit 3% CO₂ über 2 Wochen (Doppelansatz)
S - G.2.3 Begasung mit 3% CO₂ über 4 Wochen
S - G.2.4 Begasung mit 100% CO₂

¹ Die Probe S-0.mix ist eine Mischung aus den 6 Teilproben, welche für die Bestimmung der Gesamtgehalte aus der Gesamtprobe entnommen, gebrochen und analysenfein gemahlen wurden.

- **S - T** ... Temperatur-Versuch: Um die Veränderung von Schlacke in der Deponie bei hohen Temperaturen untersuchen zu können, wurde Schlacke zwei Monate lang in einem Trockenschrank einer Temperatur von 80°C in wasserdampfgesättigter Atmosphäre ausgesetzt. Die Probe S-T.G.1 wurde zusätzlich mit Luft (3,5 l / min) begast.

L - ... Probe **LAUG**: wurde mit Wasser im Verhältnis 1 zu 10 gelaugt.

- **L - 0** ... Ausgangsprobe
- **L - N** ... 3 Monate in geschlossener Tonne **Natürlich** gealterte Schlacke.
- **L - G** ... in den Versuchbehältern begaste Schlacke
 - L - G.1 ... Begasung mit Luft,
 - L - G.2 ... Begasung mit 3% CO₂ über 4 Wochen
- **L - T** ... Temperatur-Versuch (80°C)

F - ... Probe **FEST**: Mit Filterasche und Zement verfestigte Schlacke, welche anschließend unverdichtet 28 Tage zur Aushärtung in feuchter Atmosphäre gelagert wurde.

- **F - 0** ... Ausgangsprobe
- **F - N** ... 3 Monate anaerob gelagerte, verfestigte Schlacke.
- **F - G** ... in den Versuchbehältern begaste, verfestigte Schlacke
 - F - G.1 ... Begasung mit Luft,
 - F - G.2 ... Begasung mit 3% CO₂ über 4 Wochen
- **F - T** ... Temperatur-Versuch (80°C) der verfestigten Schlacke

Für die ÖNORM S 2072-Elution wurde die zementverfestigte Schlacke händisch auf eine Korngröße < 20 mm gebracht, um sie mit den Eluat von der gelaugten und der Originalschlacke vergleichen zu können.

4.2 Grundcharakterisierung

4.2.1 Sieblinie

Der Hauptanteil der Schlacke besitzt eine Korngröße zwischen 1 und 8 mm. Durch die Laugung wird interessanterweise nicht der Feinstanteil ausgewaschen, sondern ein geringer Anteil der Fraktion 0,2 bis 4 mm. Die Sieblinie der verfestigten Schlacke-Asche-Mischung sagt nichts über das auf der Deponie verdichtete Produkt aus. Sie ermöglicht lediglich Aussagen über die Kornverteilung in den von uns durchgeführten Elutionstests nach S 2072. Die Sieblinie des zerkleinerten Produktes zeigt, daß der Kornanteil zwischen 0,2 und 5 mm gut eingebunden wurde.

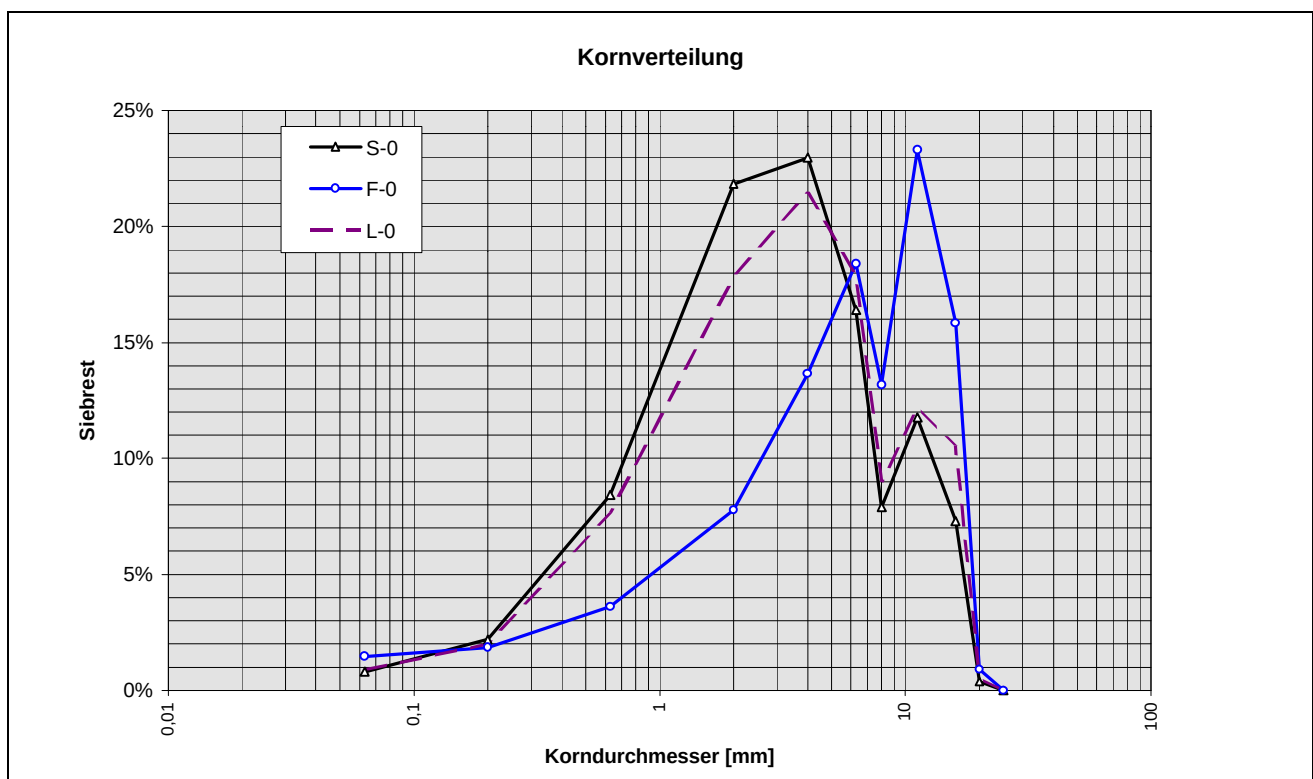


Abbildung 4.2 Sieblinie unterschiedlich behandelter Schlacken

4.2.2 Gesamtgehalte der Originalschlacke

Zur Bestimmung der Gesamtgehalte wurden neben dem obligaten Königswasseraufschluß nach ÖNORM L 1085 auch eine Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und ein Gesamtaufschluß mit HF/HCl/HNO₃ durchgeführt. Letzterer zeigt für Arsen und Chrom deutlich höhere Befunde.

Die Gesamtgehalte der Hauptversuche sind ausreißerbereinigt¹.

¹ Ausreißertest nach Grubbs

	Schacher-mayer et.al., 1994 ⁽¹⁾	Ergebnisse der Vorversuche		Ergebnisse der Hauptversuche			Grenzwert für	
			RFA ²	CNS-Analysator $\bar{x} \pm s \cdot f(P^{95}, N=12)$	RFA		Rest-stoff-deponie	Mas-senabfal-l-deponie
	g/kg							
Si			224		208			
P	$5,3 \pm 3,0$		2,2		2,9			
N³				nn				
S	$8,5 \pm 0,8$			$5,4 \pm 0,7$				
C	$16 \pm 0,8$			$20,8 \pm 1,1$			30	50

	Schacher-mayer et.al., 1994	Ergebnisse der Vorversuche		Ergebnisse der Hauptversuche			Grenzwert für	
	KW ⁴	KW ⁵	RFA	KW ⁶ $\bar{x} \pm s \cdot f(P^{95}, N=12)$	RFA	Druck-aufschluß ⁷	Rest-stoff-deponie	Mas-senabfal-l-deponie
	mg/kg							
Al		66000	29600	32500 ± 8500	27300	37300		
As				$4,4 \pm 2,4$		50	5000	500
Ca		103000	105000	101000 ± 19000	127000	137000		
Cd	$3,6 \pm 0,8$			14 ± 15		10	5000	30
Cr				85 ± 11		349		5000
Cu	1934 ± 183	1742		2280 ± 2080		1370		5000
Fe	50541 ± 4048		37000	37900 ± 8600	26000	44400		
Hg	$0,36 \pm 0,04$			$0,88 \pm 0,56$		<1,02	20	20
Mg		13000	17100	11600 ± 2670	19000	16200		
Mn			1200	570 ± 190	700	700		
Ni				68 ± 21		50		2000
Pb	2579 ± 499	680		1730 ± 1210		2120		3000
Sn				130 ± 90		130		
Zn	2043 ± 200	2367		3740 ± 7140		2980		5000

Tabelle 4.1 Gesamtgehalte in der Originalschlacke

Weitere Analysenwerte befinden sich im Anhang.

¹ Werte für Systemmüll

² Röntgenfluoreszenzanalyse: Mittelwert aus 2 Messungen

³ Kohlenstoff, Schwefel und Stickstoff wurden mittels CNS-Analysator gemessen. Die Schlackeprobe wird bei 1200°C im Sauerstoffstrom verbrannt und das gebildete CO₂, SO₂ und NO₂ anschließend IR-spektroskopisch gemessen.

⁴ Königswasseraufschluß, Angabe als Mittelwert mit Konfidenzintervall

⁵ Königswasseraufschluß nach ÖNORM L 1085 (DIN 38414-S7): Mittelwert aus 3 Analysen

⁶ Königswasseraufschluß nach ÖNORM L 1085 (DIN 38414-S7): Mittelwert aus 12 Analysen (6 Proben mit Doppelbestimmung) Hg wurde mit HNO₃ eluiert

⁷ HF/HCl/HNO₃-Druckaufschluß

Um die Zusammensetzung der Matrix und die wichtigsten Schadstoffgehalte besser zu veranschaulichen, wurden Matrixbestandteile als Oxide angegeben und den Schwermetallgehalten gegenübergestellt.

Hauptbestandteile	in %	Nebenbestandteile	in mg/kg TS
Si als SiO ₂	44,4	Zn	3736
TiO ₂	0,9	Pb	1730
Al ₂ O ₃	6,4	Ba	1800
Al metallisch ¹	2,0	Cu	2280
Fe ₂ O ₃	4,3	Mn	570
Fe metallisch ²	2,9	Cr	349
MgO	3,1	Sn	130
CaO	19,2	Ni	68
Na	2,7	Sb	62
K	0,9	As	50
P ₂ O ₅	1,3	V	25
CO ₃ -C	3,6	Co	25
TOC	1,1	Cd	19
SO ₄	1,1	Be	12
red. S-Spezies	0,2	Hg	0,9
Cl	0,2		
Summe	94,3 %		

Tabelle 4.2 Zusammensetzung der Schlacke

Es handelt sich bei der genommenen Schlackenprobe um ein salzarmes Material mit gutem Ausbrand und durchschnittlichen Schwermetallgehalten. Lediglich der Cadmiumgehalt ist etwas überhöht. Insgesamt machen die Schwermetallverbindungen (ohne Eisen) etwa 5 % der Schlacke aus.

4.2.3 Gesamtgehalte der verfestigten Schlacke-Asche-Mischung

Die Elektrofilterasche aus der Spittelau weist erwartungsgemäß bei allen Schwermetallen (außer bei Eisen und Kupfer) höhere Gesamtgehalte als die Schlacke auf, besonders deutlich erhöht sind die Gehalte von Zinn, Cadmium und Quecksilber. Obwohl der Zuschlag an Elektrofilterasche zur Schlacke gering ist, führt er bei diesen Metallen zu einer deutlichen Erhöhung im verfestigten Material gegenüber der unverfestigten Schlacke. Der Zement weist eine Quecksilberbelastung in derselben Größenordnung wie die Schlacke auf.

¹ Der Anteil an metallischem Aluminium wurde über die maximale Wasserstoffbildung bestimmt (siehe später)

² Der Anteil an metallischem Eisen wurde auf Basis einer veröffentlichten Arbeit zur Eisenoxidation in MVA-Schlacke geschätzt (C.Zeltner, 1992).

	EFA	Zement	S-0	F-0 berechnet	F-0 gemessen ¹	Rest- stoffdepo- nie	Massen- abfall- deponie
	mg/kg						
Al	36000	18300	32500	31400	33000 ± 4200		
As	32,3	9,3	4,4	7,6	11,2 ± 8	5000	500
Ca	177000	305000	101000	129863	145000 ± 53500		
Cd	480	3	19	57	51 ± 9	5000	30
Cr	160	33	85	87	77 ± 20		5000
Cu	880	21	2280	1909	2170 ± 1350		5000
Fe	12300	13500	37900	32950	36900 ± 4700		
Hg	30,5	0,7	0,88	3,7	2,34 ± 0,6	20	20
Mg	14600	8100	11600	11499	11900 ± 500		
Mn	580	400	570	549	510 ± 41		
Ni	57	24	68	63	97 ± 47		2000
Pb	6110	16	1730	1971	1990 ± 200		3000
Sn	1290	1	130	229	270 ± 100		
Zn	19900	62	3740	4888	4940 ± 500		5000
%-Anteile TS Misch.	9,5 %	10,5 %	80 %				

Tabelle 4.3 Gesamtgehalte der verfestigten Schlacke

4.2.4 Röntgendiffraktometrie (RDA)

Mittels RDA wurden folgende mineralische Phasen identifiziert:

in der Originalprobe:

Quarz SiO_2 , Calcit CaCO_3 , Magnetit Fe_3O_4 , Pyroxene

in der magnetischen Fraktion:

Magnetit Fe_3O_4 , Chromit FeCr_2O_4

in der Feinfraktion mit einer Dichte $> 2,96 \text{ g/cm}^3$ (Anreicherung 1 :1000)

Flourapatit $(\text{Ca}, \text{Fe})_5 (\text{PO}_4)_3 (\text{F}, \text{Cl})$ (eventuell auch Hydroxylapatit), Hematit Fe_2O_3 , Magnetit Fe_3O_4 , Zinnober HgS , Calcit CaCO_3 , metallisches Aluminium, Cuprit Cu_2O und Rutil TiO_2

Interpretation:

Ökotoxikologisch interessant sind vor allem die schwermetallhaltigen Phasen. Chrom scheint vorwiegend als Chromit vorzuliegen. Chromit ist eine sehr stabile Verbindung, welche auch mit Königswasser nicht aufgeschlossen werden kann. In der Schlacke waren auch tatsächlich nur 85 ppm Chrom im Königswasseraufschluß zu finden und 350 ppm im Gesamtaufschluß mit HF. Man kann also davon ausgehen, daß 75 % des Chroms als Chromit vorliegen und auch langfristig in der Deponie nicht verfügbar sind.

Quecksilber, welches durch die sehr starke Anreicherung mittels RDA detektierbar wurde, scheint als Sulfid vorzuliegen, welches eine sehr geringe Löslichkeit aufweist ($\text{pK}_L = 54$), aber möglicherweise langfristig durch Oxidationsprozesse freigesetzt werden kann.

¹ Königswasseraufschluß nach ÖNORM L1085 (DIN 38414-S7): Mittelwert aus 5 Analysen, Hg wurde mit HNO_3 eluiert; Angabe als $x \pm s \cdot f(\text{P}^{95}, N=5)$; $f(\text{P}^{95}, N=5)=2,57$

4.3 Chemische Veränderungen durch die Alterung

4.3.1 Wassergehalt, Glühverlust, TIC, TOC, Schwefel- und Stickstoffgehalt

TC, S_{gesamt} und N_{gesamt} wurden IR-spektroskopisch bestimmt. Um karbonatisch gebundenen Kohlenstoff von organischem zu unterscheiden, wurden bei 550°C geprühte (enthalten danach nur anorganischen Kohlenstoff) und ungeprühte Proben auf ihren TC untersucht, und aus der Differenz der TOC berechnet. Bei den künstlich karbonatisierten Proben zeigten sich jedoch Ungereimtheiten (der TOC und nicht der TIC nahm zu), weshalb der TIC zusätzlich nach Scheibler bestimmt wurde. (Beim Austreiben von Carbonaten mit HCl entsteht neben CO_2 auch H_2S aus Sulfiden. Die gemessenen Werte für CO_2 fallen also in der Regel etwas zu hoch aus; Fehler < 5 % des TIC)

	WG bei 105°C	GV (6h bei 550°C)	TC	TC der geprühten Proben	TIC nach Scheibler	berechneter TOC	S
	% FS	% TS					
S-0	16,8 ± 1,1	3,25	2,08 ± 0,11	0,96	0,92 ± 0,23	1,16	0,54 ± 0,07
S-G.1	17,6	4,25	2,27	0,95	1,24	1,03	0,51
S-G.2.1	16,7	4,32	nb	0,91	nb		nb
S-G.2.2	18,5	4,12	2,95	0,96	nb		0,51
S-G.2	17,6	4,22			nb		
S-G.2.3	18,9	4,88	2,81	0,95	1,66	1,15	0,58
S-G.2.4	18,9	4,65	2,81	0,91	1,8	1,01	0,50
S-T	11,3	4,34	1,90	0,72	nb	1,18	0,57
S-T.G.1	10,6	4,17	1,98	0,96	nb	1,02	0,66
S-N.4	14,8	4,28	2,60	1,03	nb	1,58	0,62
L-0	20,2	3,21	1,96	1,08	1,07	0,88	0,34
L-G.1	20,8	3,45	2,19	1,05	nb	1,14	0,52
L-G.2	20,9	3,03	2,47	1,10	1,38	1,37	0,46
L-T	18,3	3,91	2,32	0,87	nb	1,46	0,60
L-N	20,7	3,52	1,83	0,85	nb	0,98	0,48
F-0	17,7	6,74	2,22	0,45	nb	1,78	0,78
F-G.1	18,5	6,44	1,99	0,78	nb	1,22	0,70
F-G.2	21,2	6,67	3,60	1,60	nb	2,00	0,81
F-T	21,8	6,74	2,45	0,66	nb	1,79	0,78
F-N	13,4	6,87	2,19	0,65	nb	1,54	0,74
Zement	0,4	0,83	2,61	0,14	nb	2,47	2,92
EFA	0,7	3,97	1,21	0,96	nb	0,25	0,47
Stickstoff war mittels IR-Spektroskopie in keiner Probe nachweisbar.							

Tabelle 4.4 Wassergehalt, Glühverlust, TIC, TOC, S, N

4.3.1.1 Quantifizierung von Hydratationsprozessen

Der ursprüngliche Wassergehalt der **Schlacke** lag bei 17 % und nahm während der dreimonatigen Lagerung unter Luftabschluß um 2 % ab. Die Abnahme des Wassergehaltes (24 g H₂O / kg TS) erklärt sich zum Teil aus der Wasserspaltung durch das metallische Aluminium (Die Schlacke bildet in 3 Monaten circa 6,5 Liter Wasserstoff, was einem Wasserverlust von 10,4 g entspricht). Die restlichen 13,6 g Wasser könnten durch Hydratation von basischen Metalloxiden und die Bildung von C-A-S-H-Phasen chemisch eingebunden worden sein. Dafür spricht auch die gegengleiche 1%ige Zunahme des Glühverlustes durch das Entweichen von zusätzlichen Kristallwasser nach der Alterung.

Der Glühverlust liegt schon bei der Originalschlacke weit über dem TOC. Wenn man davon ausgeht, daß ein Großteil des als TOC gemessenen Kohlenstoffs in Form von Graphit vorliegt, so können etwa 1,6 % des Glühverlustes als Verlust von Kristallwasser gelten. Davon entfällt ein kleiner Anteil auf das Entweichen von Kristallwasser aus dem Gips (wie sich später zeigt, liegt nur ein geringer Teil des Gesamtschwefels als Gips-Dihydrat vor). Es können also etwa 15 g H₂O / kg TS durch die Hydratation von Oxiden und die Einbindung in C-A-S-H-Phasen und Ettringit „verbraucht“ worden sein. Das würde bedeuten, daß innerhalb der ersten Woche genausoviel Wasser chemisch eingebunden wird, wie in den weiteren 3 Monaten natürlicher Alterung.

Die Erhöhung des Glühverlustes bei den karbonatisierten Proben läßt sich nicht auf zusätzliche chemische Wassereinbindung zurückführen, sondern auf das Entweichen von Karbonaten. Eigentlich sollten Karbonate erst bei etwa 600-700°C entweichen. Dies ist auch bei der nicht karbonatisierten Schlacke der Fall. Die durch künstliche Karbonatisierung entstandenen Karbonate entweichen jedoch fast vollständig bei 550°C. (Der TC der bei 550°C geglühten Proben war nach der Karbonatisierung fast gleich hoch wie bei der Originalschlacke.) Dies ist ein erster Hinweis darauf, daß während der künstlichen Karbonatisierung nur bereits vorhandene Karbonate zu Hydrogenkarbonaten umgewandelt wurden. Letztere sind dann bereits bei tieferen Temperaturen als 700°C flüchtig.

Bei der verfestigten Schlacke entweichen die Karbonate auch nach der künstlichen Karbonatisierung erst über 550°C.

Die **Elektrofilterasche** weist trotz sehr niedrigem TOC (0,25%) einen höheren Glühverlust als die Schlacke auf. Da der Gesamtschwefelgehalt nicht höher, sondern niedriger ist als in der Schlacke, handelt es sich wahrscheinlich nicht um Kristallwasser aus Gips. Die nachträgliche Bildung von C-A-S-H-Phasen ist aufgrund der geringen Eigenfeuchte ebenfalls unrealistisch. Möglicherweise geben Metallhydroxide oder Calciumchloride (CaCl₂ · 2, 4 oder 6 H₂O) Kristallwasser ab.

Zum Gesamtschwefel wird im Abschnitt zur Sulfidoxidation noch eingegangen.

4.3.2 Auswirkungen der Karbonatisierung

Es wurden 5 Versuche durchgeführt:

- eine vierwöchige Begasung mit gewöhnlicher Luft (0,03% CO₂)
- eine zweiwöchige Begasung und
- eine vierwöchige Begasung mit Laborluft, welche auf einen CO₂-Gehalt von 3 % angereichert wurde
- eine vierwöchige Begasung mit 100 % igem Kohlendioxidgas
- eine CO₂-Elution von gemahlener Schlacke

Ergebnisse:

Schlackeproben	Dauer des Versuchs in Tagen	pH-Wert	TIC in %
Original nach 8 Tagen	-	12,2	0,78
Original nach 15 Tagen	-	12,6	0,92
+ Luft (Alter bei Versuchsbeginn: 8 Tage)	28	11,6	1,24
+ Luft und. 3 % CO ₂ (Alter: 8 Tage)	28	8,4	1,66
+ 100 % CO ₂ (Alter: 8 Tage)	28	8,3	1,8
CO ₂ -Elution (Alter: 8 Tage) (gemahlene Schlacke + 100% CO ₂)	1	6,5	2,3

Tabelle 4.5 Entwicklung von pH-Wert und TIC durch Karbonatisierung

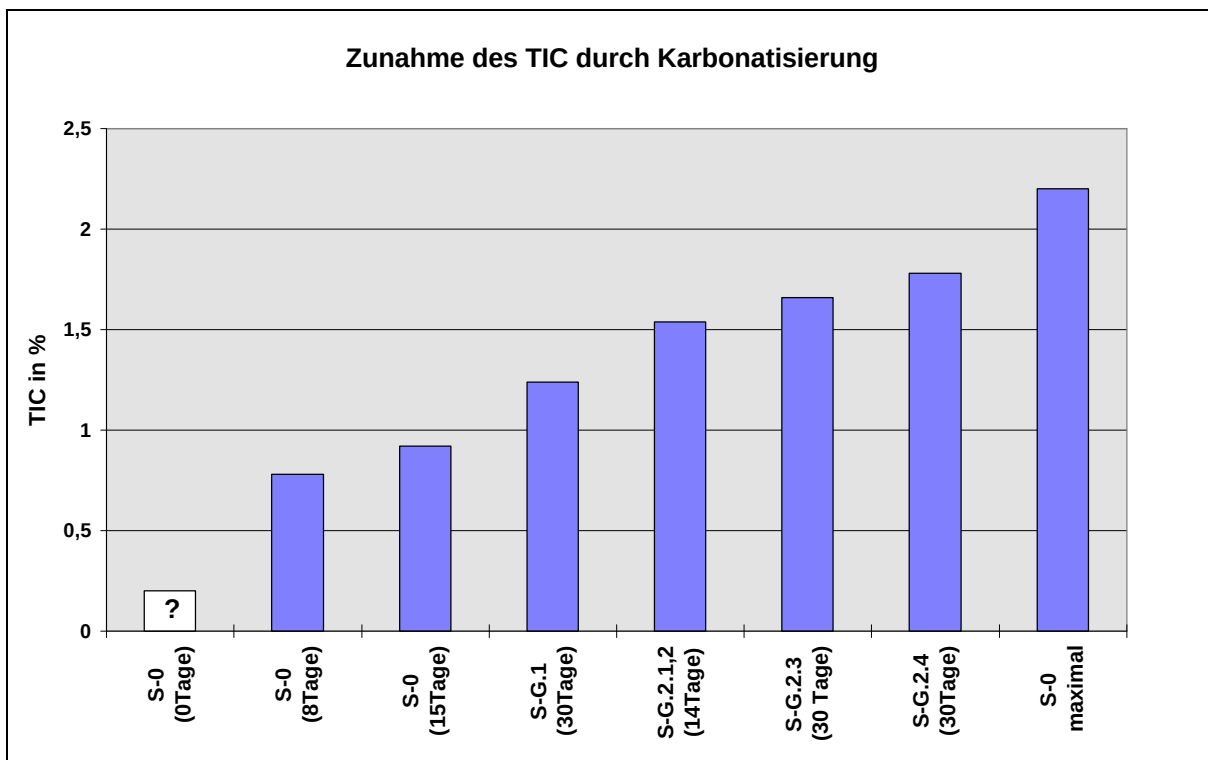
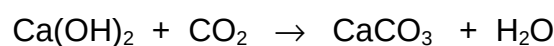


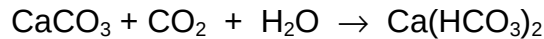
Abbildung 4.3 Entwicklung des TIC durch Karbonatisierung

Interpretation

Der TIC betrug vor den Alterungsversuchen (durch Kontakt der Schlacke mit Luft während der Sieb- und Mischvorgänge) bereits 0,92 % und stieg durch die Karbonatisierung je nach Dauer und CO₂-Konzentration unterschiedlich stark an. Der TIC-Gehalt direkt nach der Entnahme aus dem Schlackebunker wurde leider nicht bestimmt, er dürfte aber wesentlich geringer sein. Die Reaktion des in Lösung befindlichen Ca(OH)₂ in der feuchten Schlacke scheint also sehr rasch mit dem CO₂ aus der Luft zu reagieren:



Die TIC-Bestimmung einer mittels CO₂-Elution karbonatisierten Probe (= maximaler TIC) zeigte, daß auch bei 4 wöchiger Begasung von unzerkleinerter Schlacke mit 100 % CO₂ keine vollständige Karbonatisierung erreicht wurde. Bei der mit 100 % CO₂ begasten Schlackeprobe wird der TIC genau verdoppelt. Dies und das Entweichen dieses zusätzlichen Anteils bei 550°C sprechen dafür, daß die künstliche Begasung nicht zur weiteren Umfällung des Restanteiles an Calciumhydroxid führt, sondern nur zur Umwandlung des vorhandenen Calciumcarbonates in Calciumhydrogenkarbonat. Diese Reaktion findet gleichzeitig wesentlich langsamer statt als die Karbonatisierung der Hydroxide.



Der noch nachweisbar vorhandene Rest an Calciumhydroxid (0,22 mol/kg TS Schlacke), steht in der unzerkleinerten Schlacke einer Karbonatisierung kurzfristig nicht zur Verfügung. Wahrscheinlich werden die Schlackekörner außen vollständig karbonatisiert, und der weitere Transport ins Korninnere geschieht nur sehr langsam.

Mittels sequentieller Extraktion (nach Spiegel & Huber, 1996) konnte durch die künstliche Karbonatisierung keine Erhöhung der karbonatischen Einbindung von Schwermetallen festgestellt werden. Eine Ausnahme bildete das Cadmium (siehe später). Ähnlich wie beim Calciumhydroxid war auch bei den Schwermetallen in der unzerkleinerten Schlacke ein gewisser Anteil einer Karbonatisierung nicht zugänglich.

Weitere Ausführungen finden sich im Kapitel über die Veränderung der Säureneutralisationskapazität.

4.3.3 Entwicklung des Redoxpotentials

Das Redoxpotential beeinflußt neben den Parametern pH-Wert und Ionenstärke ebenfalls die Schwermetalllöslichkeit, wird aber seinerseits auch vom pH-Wert beeinflußt. Um den Einfluß des pH-Wertes auf das Redoxpotential dem von anderen Alterungsprozessen (z.B. Oxidation mit Luftsauerstoff) gegenüberzustellen, wurden die Werte aus den Redoxmessungen der künstlich gealterten Schlacke bzw. der Originalschlacke dem Verlauf des Redoxpotentials während einer 24 stündigen Säuretitration von gemahlener Schlacke gegenübergestellt (siehe Abbildung 4.4). Bei letzterem Versuch sollte allein der pH-Wert die Veränderung des Redoxpotentials bestimmen. Beim Vergleich der Redoxmeßwerte zeigt sich, daß sich die Meßwerte der künstlich gealterten, teilweise oder vollständig oxidierten Proben entlang der Titrationslinie einer mit HCl titrierten Schlacke gruppieren. Demnach wird das **Redoxpotential in der Schlacke im wesentlichen durch die H⁺-Konzentration** bestimmt.

Eine Erhöhung des Redoxpotentials durch Luftbegasung (Oxidation durch O₂-Eintrag) ist zwar anzunehmen, konnte aber aufgrund der pH-Abhängigkeit und der sehr diffizilen Messung des Redoxpotentials mittels Glaselektrode nicht quantifiziert werden.

künstlich gealterte Schlacke	pH	Eh in mV	nach Oxidation ¹ im Sapromat	pH	Eh in mV
S-0.mix	12,2	7	SAP1	8,4	254
S-G.1	11,6	72	SAP2	8,7	301
S-G.2.1	10,7	197	SAP3	7,8	289
S-G.2.3	10,4	188	SAP4	8,5	287
S-G.2.4	10,3	230	SAP5	8,0	307
S-T	11,5	126	SAP6	7,5	327
S-T.G.1	11,5	122	gemahlene Schlacke, eluiert und begast mit Luft	8,4	387
S-N.4	11,6	138	gemahlene Schlacke, eluiert und begast mit CO ₂	6,2	437

Tabelle 4.6 Redoxpotential von künstlich gealterter Schlacke

Eine zweite Möglichkeit die Erhöhung des Redoxpotentials infolge der Schlackeoxidation zu bestimmen, ist die Berechnung aus dem im Sapromat gemessenen Sauerstoffverbrauch. Der O₂-Verbrauch der Schlacke im Sapromat betrug ca. 10 g/kg bzw. 0,03 mol/l im 1:10-Eluat. Bei der Reduktion von Sauerstoff $O_2 \rightarrow 2 O^{2-} + 4 e^-$ werden vier Elektronen aufgebraucht und das Redoxpotential dadurch erhöht. Die Erhöhung des Potentials läßt sich aus folgender Formel berechnen:

$$Eh = -(2,3 \cdot R \cdot T) / F \cdot \log \{e\} = -0,059 \cdot \log \{0,12\} = \mathbf{+ 54 \text{ mV}}$$

Eine Potentialerhöhung in diesem relativ geringen Umfang ist verglichen mit der pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials meßtechnisch schwer zu bestimmen.

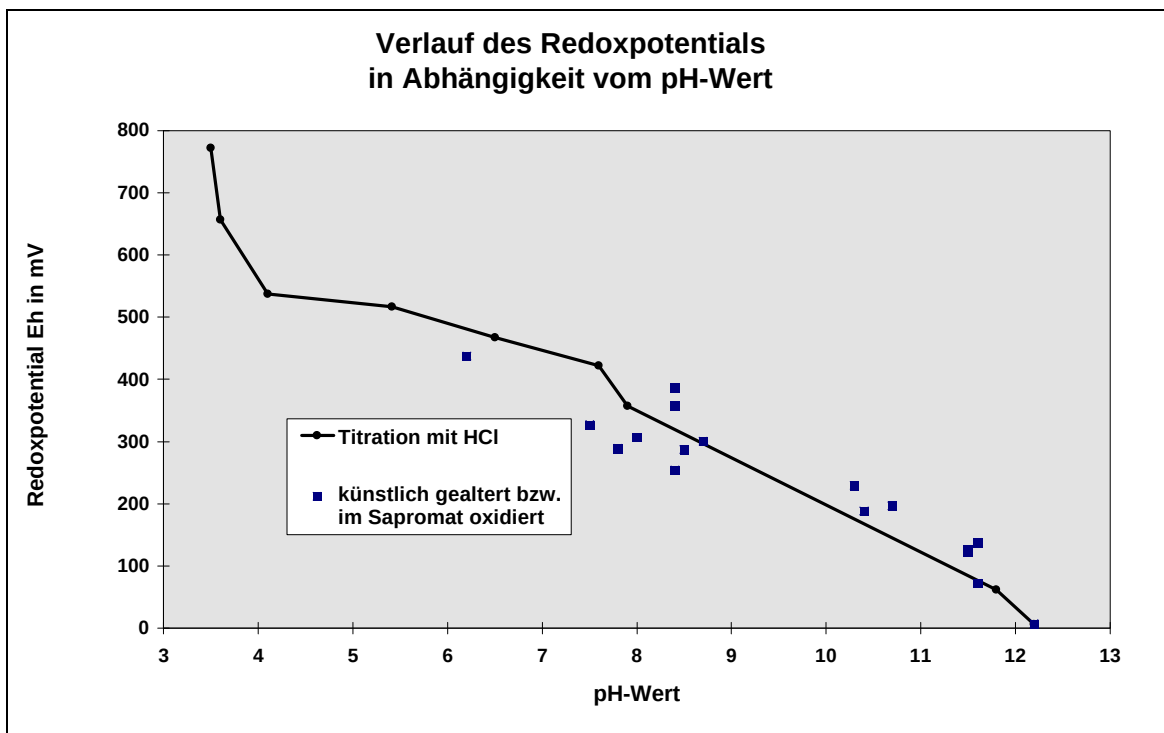


Abbildung 4.4 Verlauf des Redoxpotentials in Abhängigkeit des pH-Wertes

¹ Die Schlackeproben wurden vor der Oxidation im Sapromaten mit HCl auf pH-Werte < 6 angesäuert. Die angegebenen höheren pH-Werte ergeben sich nach einer Aufenthaltszeit im Sapromaten von 2-3 Wochen aufgrund der vorhandenen Rest-Pufferkapazität der gemahlene Schlacke.

- Allgemeines zu den Auswirkungen von Oxidation und Reduktion auf die Löslichkeit

Änderungen des Redoxpotentials durch Oxidations- und Reduktionsprozesse führen zur Instabilisierung bestimmter Feststoffphasen, z.B. der Eisenoxide, wobei durch die Auflösung dieser Phasen sorbierte und mitgefällte Schwermetalle, die an diesen Partikeln haften, mobilisiert werden. Die Löslichkeit der Metallhydroxide ist neben dem pH-Wert auch von den vorliegenden Redoxverhältnissen abhängig. Bei Metallhydroxiden sind der Basencharakter und die Löslichkeit weitgehend miteinander verknüpft.

alkalische Lösung: ($C_{\text{OH}^-} = 1 \text{ mol/l}$)

Ionen umladung von Eisen	$\text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_3 + \text{e}^-$	-0,56 V
Sauerstoff als Oxidationsmittel	$2 \text{ OH}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^-$	+0,40 V

Saure Lösung: ($C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1 \text{ mol/l}$)

Ionen umladung von Eisen	$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	+0,77 V
Sauerstoff als Oxidationsmittel	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{ e}^-$	+1,23 V

Tabelle 4.7: Normalpotentiale der Oxidations-Reduktions-Reaktionen von Sauerstoff und Eisen.

Während sich die Redoxpotentiale von Eisen beim Übergang von sauren zu alkalischen Lösungen zur negativen Seite verschieben (entsprechend einer größeren Reduktionskraft, d.h. einer leichteren Oxidation von Eisen), wirkt Sauerstoff in saurer Lösung stärker oxidierend als in alkalischer (höhere Normalpotentiale bedeuten eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes auf die linke Seite) (Holleman & Wiberg 1971)

Ebenso wie Fe^{2+} wird auch sulfidisch gebundener Schwefel in alkalischer Lösung leichter oxidiert ($E^0 = -0,48 \text{ V}$) als in saurer ($E^0 = 0,14 \text{ V}$). Die zusätzliche Schwefeloxidation bei der Pyritverwitterung bewirkt einen bedeutend höheren Sauerstoffbedarf dieser Reaktion.

- Redoxversuche von Obermann & Cremer (1992)

Versuche mit verschiedenen Reduktions- und Oxidationsmitteln (gepuffert und ungepuffert) zeigten, daß besonders Zink, Kupfer und Eisen auf Veränderungen im Redoxmilieu (bei gleichbleibenden pH-Wert) reagieren. Speziell Eisen und Zink werden sowohl in reduzierender als auch oxidierender Umgebung stärker freigesetzt, als bei einem vergleichbaren pH-stat-Versuch. Beim Einsatz von organischen Oxidations- und Reduktionsmitteln kommt es durch Komplexierungsreaktionen zu erhöhter, nicht redoxabhängiger Schwermetallmobilisierung (Scheinabhängigkeiten).

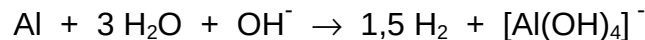
Im Rahmen des vorliegenden Forschungsprojektes wurden keine Versuche mittels Zugabe von oxidierenden oder reduzierenden Puffersubstanzen zur Veränderung des Redoxmilieus durchgeführt und scheinen auch aufgrund der Ergebnisse von Obermann & Cremer (1992) nicht sinnvoll.

4.3.4 Aluminiumoxidation (Gasbildungspotential der Rohschlacke)

Die in den Vorversuchen angesetzten Gasbildungsversuche mit nicht gealterter Schlacke sollten anaerobe mikrobielle Tätigkeit und die Umsetzung des unverbrannten organischen Kohlenstoffs nachweisen. Eine erste Gasbildung konnte bereits nach wenigen Tagen beobachtet werden. Die Gasanalyse zeigte jedoch, daß im gebildeten Gas weder CH₄ noch CO₂ und auch kein O₂ vorhanden waren, d.h. es konnten keine biologischen Abbauvorgänge festgestellt werden.

Vielmehr zeigte die Untersuchung der Gaszusammensetzung mittels Gaschromatographen, daß es sich bei dieser Gasbildung um H₂-Entwicklung handelte. Am Beginn der Gasbildung konnten noch 60 bis 70 % N₂ (Rest-Luft in der Versuchsanlage) gemessen werden. Der Rest konnte als H₂ identifiziert werden, wobei sich die Gaszusammensetzung nach längerer Zeit in Richtung 100% H₂ entwickelte.

Die Wasserstoffbildung kommt durch die Reaktion von metallischem Aluminium mit Wasser **im alkalischen Bereich** (> pH 11) zustande. Die Affinität von Aluminium zum Sauerstoff ist so stark, daß selbst Wasser aufgespalten wird.



Der Gehalt von metallischem Aluminium in der Schlacke läßt sich vor allem aus dem Anteil an aluminiumbeschichteten Verbundmaterialien im Restmüll erklären, welche zur unvollständigen Verbrennung neigen.

Dies hängt mit der Eigenschaft des Aluminiums zusammen, kurz vor dem Schmelzpunkt kleine Kügelchen, sogenannten Aluminiumgrieß, zu bilden. Durch die Kugelform wird die Oxidierbarkeit des Aluminiums herabgesetzt, bzw. an der Oberfläche eine passivierende Oxidschicht gebildet, welche eine weitere Oxidation des Aluminiums verhindert. Beim späteren Kontakt mit Wasser im Schlackebad (alkalisch-reduzierendes Milieu) wird diese Oxidschicht jedoch wieder zerstört.

Messung des H₂-Gasbildungspotentials:

Das Gasbildungspotential der MVA-Schlacke wurde in Dewargefäßen bestimmt, die mit einer Gas auffangvorrichtung (siehe Abbildung 2.3) zur Gasmengenmessung ausgestattet waren. Die Wasserstoffgasproduktion von Schlacke in Originalkorngröße wurde über mehrere Monate mengenmäßig erfaßt und die Gaszusammensetzung gaschromatografisch analysiert.

Da anhand der Menge des gebildeten Wasserstoffs Aussagen über den Anteil an elementarem Aluminium möglich sind, wurde zur Messung des maximalen H₂-Gasbildungspotentials gemahlene Originalschlacke S-0.mix mit 20 %iger NaOH (pH14) versetzt, um das in der Schlacke vorhandene metallische Aluminium vollständig zu [Al(OH)₄]⁻ zu oxidieren.

Die gebildete H₂-Gasmenge (22 - 33 l H₂/kgTS) entspricht einem mittlerem Gehalt von ca. 2% metallischem Aluminium¹ in der trockenen Schlacke.

¹ 1g metallisches Aluminium liefert 1,36 l H₂-Gas bei 25°C

Zur Messung des Gasbildungspotentials der nicht behandelten Schlacke in Originalkorngröße wurde diese in Dewargefäße mit angeschlossener Gaserfassung eingefüllt und die gebildete Gasmenge über mehrere Monate gemessen. Die bisher gebildete H₂-Gasmenge von ca. 7-8 l/kgTS entspricht einem Gehalt an reinem Aluminium von ca. 0,6-0,7% der TS Schlacke. Die GC-Analyse zeigte, daß es sich beim gebildeten Gas tatsächlich um reinen Wasserstoff handelte. Es konnten keine Spuren von CO₂ noch von CH₄ gefunden werden.

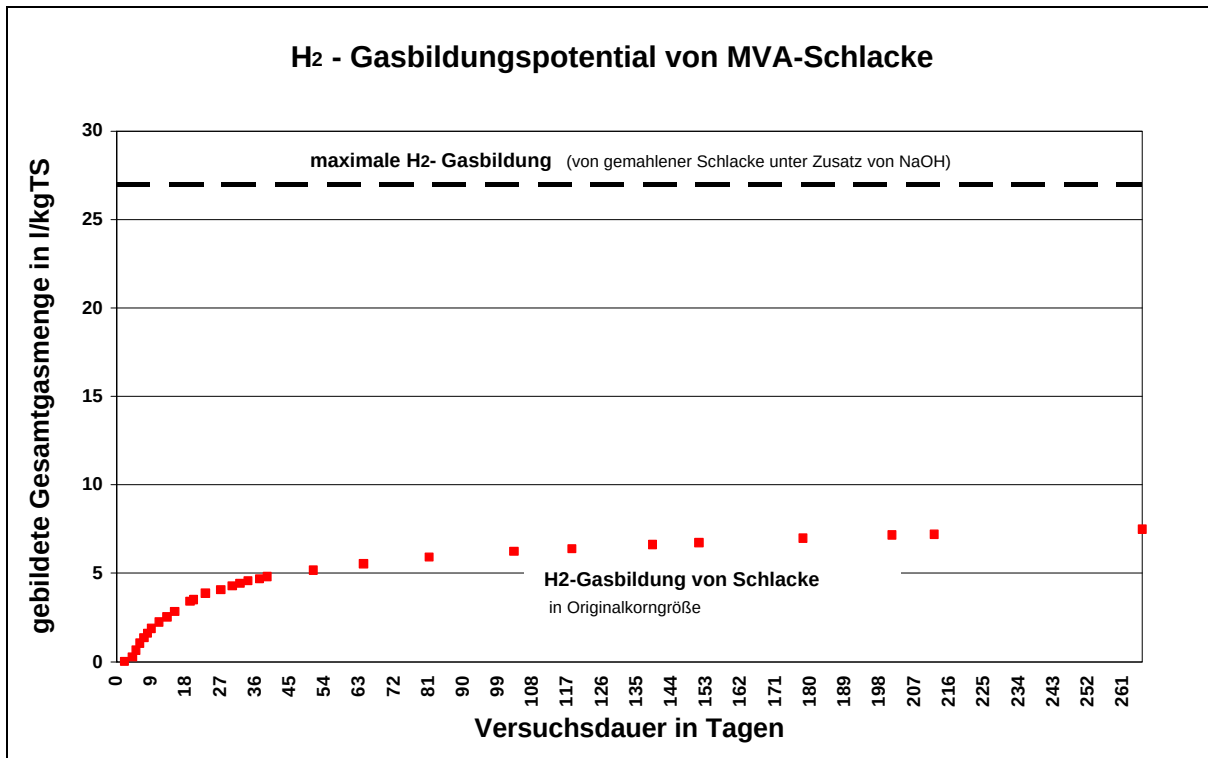
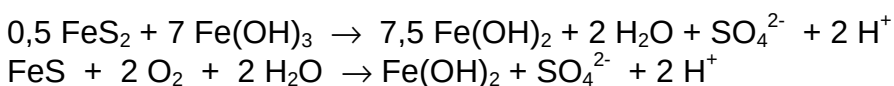


Abbildung 4.5 Wasserstoffgasbildung der MVA-Schlacke Spittelau

4.3.5 Sulfidoxidation

Aufgrund der unvollständigen Oxidation aller Schlackebestandteile am Rost, verbleiben auch einige 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.

Beispiele für mögliche Reaktionen:



Um die Relevanz dieser Prozesse abschätzen zu können, wurden an frischer und gealterter Schlacke Sulfidbestimmungen (Methode nach Redle M. et al., 1992) durchgeführt:

Die Methodenbeschreibung befindet sich im Anhang.

Werte in mg/kg	Schwefel gesamt	Sulfide (mit HCl austreibbar)	Sulfide + Sulfite + element. S	Menge an oxidiertem Schwefel	berechneter Sulfat - S	S-Löslichkeit Eluat nach S 2072
original	5400	660	1500	0	3900	270
+ Luft	5100	550	850	650	4250	530
+ Luft mit 3% CO₂	5800	480	1140	360	4660	2700
+ 100 % CO₂ (1 Monat)	5000	380	900	600	4100	2700
25 °C (3 Monate)	6200	n.b.	700	800	5400	170
80°C + Luft (2 Monate)	6600	n.b.	500	1000	5600	83

Tabelle 4.8 Sulfidoxidation während der künstlichen Alterung

Interpretation der Ergebnisse

Die gemessenen Sulfidkonzentrationen in der frischen Schlacke liegen in derselben Größenordnung wie bei den von Redle M. untersuchten Schweizer MVA-Schlacken. Es konnte bei allen Alterungsszenarien ein Sulfidabbau festgestellt werden. Interessant ist, daß auch die anaerob gealterten Proben eine Sulfidabnahme aufweisen. Dies ist durch die Reaktion mit Eisen(III)hydroxid erklärbar.

Die große Zunahme der Sulfatlöslichkeit bei der mit CO₂ begasten Probe steht nicht in Relation zum gebildeten Sulfat. Sie beruht auf der Umfällung von Gips zu Kalk, da Calciumkarbonat wesentlich schlechter löslich ist als Calciumsulfat. Die anderen Proben zeigen kaum erhöhte Sulfatlöslichkeit durch die Sulfidoxidation. Das entstandene Sulfat bildet offensichtlich schwerlösliche Sulfate (z.B. Ettringit). Daß auch bei hohen pH-Werten eine Sulfidoxidation stattfindet, deutet darauf hin, daß die Oxidation nicht mikrobiell, sondern anorganisch erfolgt.

4.4 Elutionsverhalten der Schlacke nach künstlicher Alterung

4.4.1 Alterungsbedingte Veränderungen im Eluat nach ÖNORM S 2072

Die Untersuchungen nach ÖNORM S 2072 erfolgten abweichend von der Norm mit der auf 20 mm Korngröße abgeseibten Schlacke (nicht <10 mm). Da der Anteil der Korngröße > 11 mm und < 22 mm in der Schlacke mehr als 5% beträgt, empfiehlt das LAGA-Merkblatt Nr. 8669 mindestens 1000 g Probeneinwaage zu verwenden. Da keine ausreichend großen Gefäße zur Verfügung standen, wurde in 5 l-Kunststoff- und zwei 2,5 l-Glas-Gebinden eluiert und die Eluate anschließend vereinigt.

4.4.1.1 Veränderungen innerhalb einer Woche natürlicher Lagerung

Um die Probeninhomogenität des unzerkleinerten Materials abzuschätzen, wurden 14 Eluate nach ÖNORM S 2072 (DEV- S4) innerhalb einer Woche hergestellt. Es zeigte sich jedoch schon im Laufe dieser einen Woche eine deutliche Veränderung des Löslichkeitsverhaltens.

Probenbezeichnung	Alter in Tagen	Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mg	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
		mg/kg	µg/kg	mg/kg	µg/kg	µg/kg	mg/kg	mg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	mg/kg	mg/kg	µg/kg	mg/kg
S-0.1-4	8	1,8	10,2	5805	0,00	68	6,0	0,28	10,1	104	8,2	0,17	59	4,7	6,2
S-0.5-8	9	8,0	9,4	6430	0,64	81	6,7	0,24	1,5	243	5,7	0,19	60	4,7	6,0
S-0.9-12	13	23,6	7,9	4909	0,00	52	6,5	0,25	0,9	88	5,4	0,13	32	5,0	4,2
S-0.13-14	15	158	7,1	3447	0,13	46	6,2	0,29	0,4	17	5,8	0,10	19	7,0	2,8

Tabelle 4.9 **Veränderung des Elutionsverhalten von MVA-Schlacke innerhalb einer Woche**

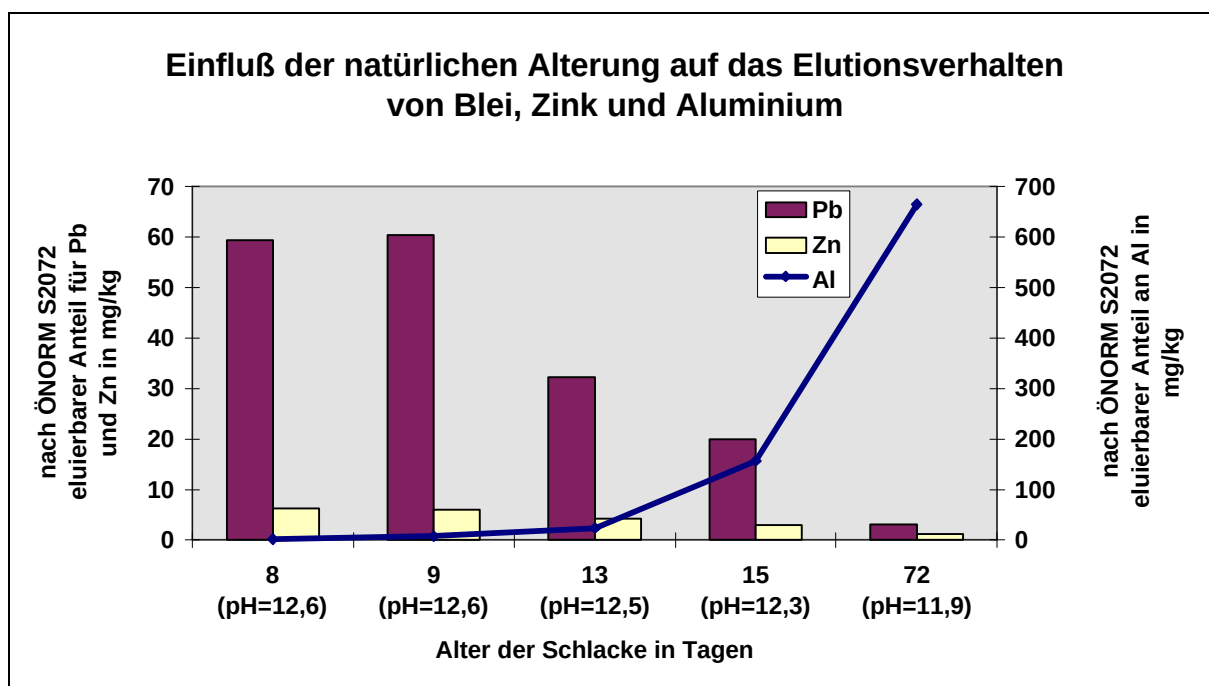


Abbildung 4.6 **Veränderung des Elutionsverhalten von MVA-Schlacke innerhalb einer Woche**

Vor allem die stark ansteigende Löslichkeit von Aluminium fällt auf. Sie ist auf die Reaktion von metallischem Al mit Wasser zurückzuführen und führt innerhalb der ersten 2 Wochen zur Überschreitung des Grenzwertes für Reststoffdeponien (lt. österreich. Deponieverordnung 1996) von 100 mg löslichem Al/kg TS Abfall.

Blei ist aufgrund seines amphoteren Charakters ebenfalls gut löslich und überschreitet in allen Fällen den Grenzwert für Reststoffdeponien von 10 mg löslichem Pb / kg TS Abfall. Bei weiterem Absinken des pH-Wertes (hier von 12,6 auf 12,2 im letzten Einzeleluat) kann nach 3 - 4 Wochen Lagerung allerdings schon mit einem Unterschreiten des Grenzwertes gerechnet werden. Das Absinken der Calciumlöslichkeit ist auf die Karbonatisierung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zurückzuführen, dies erklärt auch das Absinken des pH-Wertes in einer Woche um 0,3 pH-Einheiten. (Das entspricht einem Anstieg des TIC um 0,14 %).

Diese ersten Versuche zeigen deutlich die hohe Reaktivität der Schlacke in den ersten 2 Wochen nach der Befeuchtung im Wasserbad.

Hier noch einmal alle Einzelwerte der 14 Eluate. (Die Werte in Klammer unter der Probenbezeichnung geben die jeweilige Einwaage in g TS an)

		S-0.1 - S4 (250)	S-0.2 - S4 (250)	S-0.3 - S4 (500)	S-0.4 - S4 (500)	S-0.5 - S4 (250)	S-0.6 - S4 (250)	S-0.7 - S4 (500)	S-0.8 - S4 (500)	S-0.9 - S4 (250)	S-0.10 - S4 (250)	S-0.11 - S4 (500)	S-0.12 - S4 (500)	S-0.13 - S4 (250)	S-0.14 - S4 (500)
pH	/	12,6	12,6	12,6	12,6	12,6	12,5	12,6	12,6	12,5	12,6	12,6	12,5	12,4	12,2
Lf	ms/cm	7,4	7,3	7,2	7,3	7,5	7,6	6,8	6,7	5,8	6,7	5,9	5,9	5,6	3,9
Cl	mg/kg	2100	3100	2600	2100	2200	2200	3000	1900	1500	2000	1500	1900	2600	1900
SO ₄	mg/kg	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	2675	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300
NH ₄	mg/kg	7,8	7,9	10,2	8,7	10,1	10	9,3	8,6	9,8	10,9	9,6	9,9	9,9	10,2
NO ₃	mg/kg	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30
NO ₂	mg/kg	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
TOC	mg/kg	240	230	220	230	240	260	200	190	210	230	200	200	210	180

		S-0.1 -S4 (250)	S-0.2 -S4 (250)	S-0.3 -S4 (500)	S-0.4 -S4 (500)	S-0.5 -S4 (250)	S-0.6 -S4 (250)	S-0.7 -S4 (500)	S-0.8 -S4 (500)	S-0.9 -S4 (250)	S-0.10 -S4 (250)	S-0.11 -S4 (500)	S-0.12 -S4 (500)	S-0.13 -S4 (250)	S-0.14 -S4 (500)
Al	mg/kg	0,9	1,0	3,7	1,6	0,6	0,3	11	20	15	3	35	41	43	272
As	µg/kg	10,9	9,2	9,5	11,3	10,0	9,5	9,8	8,4	7,3	8,5	7,2	8,7	8,4	7,2
Ca	mg/kg	5700	5800	5700	6000	6300	7600	6000	5800	4500	5600	4700	4700	4400	2600
Cd	µg/kg	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Cr	µg/kg	86	64	59	64	96	141	51	36	54	72	42	41	54	39
Cu	mg/kg	5,8	6,0	6,3	6,1	6,6	8,7	5,9	5,5	6,0	7,0	6,3	6,7	6,6	6,0
Fe	mg/kg	< 0,3	< 0,3	0,5	< 0,3	< 0,3	0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	0,3
Hg	µg/kg	6,5	3,4	14,4	16,1	1,4	3,8	< 1	< 1	< 1	2,1	< 1	< 1	< 1	< 1
Mg	mg/kg	< 0,26	< 0,26	< 0,26	< 0,26	< 0,26	0,6	< 0,26	< 0,26	< 0,26	< 0,26	< 0,26	< 0,26	< 0,26	< 0,26
Mn	µg/kg	5,0	< 5	19,9	< 5	8,6	< 5	< 5	5,5	< 5	< 5	7,2	5,7	5,9	8,5
Ni	µg/kg	170	180	160	170	190	270	160	140	130	170	130	120	120	80
Pb	mg/kg	26	64	95	53	27	62	87	66	20	22	29	58	24	16
Sn	µg/kg	5,3	4,1	4,1	5,5	2,7	2,1	4,7	9,5	2,6	2,5	7,6	7,3	5,2	9,2
Zn	mg/kg	5,0	6,1	7,6	6,1	5,4	6,8	6,0	6,0	2,5	3,6	5,0	5,8	3,0	2,9

Tabelle 4.10 ÖNORM S 2072 -Eluate der ersten 15 Tage

4.4.1.2 Untersuchungsergebnisse der künstlich gealterten Proben nach ÖNORM S 2072

Da das Elutionsverhalten der Schwermetalle sehr stark vom pH-Wert der Proben abhängt, sind Schlüsse auf Veränderungen der Bindungsform unzulässig. Auffallend ist die geringe Leitfähigkeit, der mit Luft begasten Probe. Sie geht mit der geringsten Calciumlöslichkeit einher. Diese nimmt durch die Karbonatisierung ab und steigt bei massiver CO₂-Begasung wieder an, da sich die leichter löslichen Hydrogen-karbonate bilden.

Der lösliche TOC nimmt durch die CO₂-Begasung ab. Dies steht in Übereinstimmung mit der im Sapromaten gemessenen, mikrobiellen Aktivität.

Die Sulfatlöslichkeit nimmt zu und erreicht bei Begasung mit CO₂ im Laufe der Zeit die Gipslöslichkeit. Möglicherweise liegt Sulfat nach der Verbrennung großteils als Semihydrat und Anhydrit vor, und geht erst durch eine Umfällung der geringen, gelösten Gipsmenge mit Kohlendioxid zu Kalk verstärkt in Lösung.

Auch nach der Alterung liegt der verfügbare Stickstoff als Ammonium vor, die Oxidationsprozesse sind also auch nach 4 wöchiger Begasung mit Luft noch nicht abgeschlossen. Die einzelnen Löslichkeiten der Schwermetalle bei entsprechendem pH-Wert werden im Kapitel über das Löslichkeitsverhalten (Abschnitt 4.7) genauer betrachtet.

		S-G.1	S-G.2.1,2	S-G.2.3	S-G.2.4	S-T	S-T.G.1	S-N.2	S-N.4	Grenz-wert ¹	Grenz-wert ²
pH	/	11,6	8,9	8,4	8,3	11,8	11,9	11,9	11,8	6-12	6-13
Lf	ms/cm	1,7	2,2	2,0	2,1	2,4	2,4	2,2	2,0	1000	
Cl	mg/kg	1900	2300	2500	2300	2700	3000	1800	1400		
SO ₄	mg/kg	1570	8660	8130	8020	1500	490	190	250		25000
NH ₄	mg/kg	2,5	3,5	4,1	6,8	2,1	< 2	9,6	11,7	77,8	10000
NO ₃	mg/kg	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30		
NO ₂	mg/kg	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	4,6	1000
TOC	mg/kg	322	257	61	100	513	452	347	324	500	

		S-G.1	S-G.2.1,2	S-G.2.3	S-G.2.4	S-T	S-T.G.1	S-N.2	S-N.4	Grenz-wert	Grenz-wert
Al	mg/kg	590	70	10	10	120	160	660	590	100	
As	µg/kg	14,0	14,0	27,0	24,0	16,0	9,0	8,0	7,0	1000	
Ca	mg/kg	1000	3200	2200	2100	900	800	1000	900		
Cd	µg/kg	9	< 5	< 5	20	6	< 5	10	< 5	1000	
Cr	µg/kg	370	230	80	60	480	320	160	140	1000	(Cr ⁶⁺) 20000
Cu	mg/kg	9,5	6,7	1,2	3,0	0,7	1,9	9,9	6,7	10	
Fe	mg/kg	< 0,3	0,60	0,50	0,30	0,80	0,30	< 0,3	0,30	20	
Hg	µg/kg	6,3	8,0	< 1	4,6	1,2	1,1	1,4	3,0	100	
Mg	mg/kg	1	83	410	1068	2	1	1	1		
Mn	µg/kg	11	60	282	650	28	16	19	21		
Ni	µg/kg	52	69	42	109	< 20	< 20	40	37	10000	
Pb	mg/kg	0,37	0,17	0,10	0,11	0,43	0,64	3,07	1,89	10	
Sn	µg/kg	7,4	15,9	7,4	6,4	13,0	5,6	13,8	16,1	20000	
Zn	mg/kg	0,2	0,2	0,2	0,4	1,5	1,4	1,3	0,7		

Tabelle 4.11 S2072-Eluate der gealterten Schlacke S-G.1, S-G.2, S-T, S-N

4.4.1.3 S 2072-Eluate der gelaugten Schlacke L-0, L-G.1, L-G.2, L-T, L-N

Der Sinn der Laugung liegt in einer geringeren Salzbelastung von Deponiesickerwässern. Dies verringert den Aufwand für die Aufbereitung. Es wird aber auch die Ionenstärke im Sickerwasser verringert und damit die Löslichkeit einiger Schwermetalle (vor allem Zink verändert seine Löslichkeit stark mit der Ionenstärke).

Die von uns ausgeführte Laugung entfernte das Chlorid zu circa 90 %. Vom Sulfat konnten aufgrund seiner geringen Löslichkeit nur 5 % entfernt werden. Eine Auswirkung auf die Leitfähigkeit ist zwar meßbar, aber nicht groß genug, um die Mobilität der Schwermetalle meßbar zu beeinflussen. Auch in den pH-stat-Tests (bei pH 8,3 und 4) ist keine Veränderung der Mobilität sichtbar.

Die Laugung hatte also nur eine Verringerung der Pufferkapazität (und des pH-Wertes nach S 2072), sowie geringere Chloridgehalte zur Folge. Die Mobilität der Schwermetalle wird nur durch die geringe pH-Absenkung reduziert. Da diese jedoch mit einem Austrag an natürlicher Pufferkapazität erkaufte wird, schätzen wir die Effizienz einer Laugung gering ein. Die geringen Vorteile rechtfertigen wahrscheinlich nicht den dafür notwendigen technischen und finanziellen Aufwand.

¹ Grenzwerte für Reststoffdeponie

² Grenzwerte für Massenabfalldeponie

		Mittelwert Laug123	L-0	L-G.1	L-G.2	L-T	L-N	Grenz- wert ¹
pH	/	12,2	11,6	10,8	8,2	11,4	11,5	6-12
Lf	ms/cm	3,4	0,9	0,9	3,0	1,0	0,9	1000
Cl	mg/kg	2560	280	510	620	560	340	
SO ₄	mg/kg	590	490	3390	8330	1630	470	
NH ₄	mg/kg	4,8	3,1	< 2	< 2	< 2	3,9	77,8
NO ₃	mg/kg	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	
NO ₂	mg/kg	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	4,6
TOC	mg/kg	355	76	72	50	370	103	500

		Mittelwert Laug123	L-0	L-G.1	L-G.2	L-T	L-N-2	Grenz- wert
Al	mg/kg	70	470	200	10	140	400	100
As	µg/kg	< 6	< 6	6,4	11,2	8,2	< 6	1000
Ca	mg/kg	2500	1100	1700	2600	1100	1100	
Cd	µg/kg	22	< 5	< 5	5,4	< 5	< 5	1000
Cr	µg/kg	190	140	190	40	140	180	1000
Cu	mg/kg	9,9	2,4	2,0	0,8	1,0	3,0	10
Fe	mg/kg	< 0,3	< 0,3	0,60	0,60	0,30	< 0,3	20
Hg	µg/kg	1,6	< 1	3,0	< 1	< 1	1,4	100
Mg	mg/kg	0,4	0,5	4,8	538	2,9	1,7	
Mn	µg/kg	< 5	< 5	23	454	28	11	
Ni	µg/kg	72	< 20	24	62	22	20	10000
Pb	mg/kg	6,84	1,25	0,12	0,24	0,29	0,65	10
Sn	µg/kg	4,6	2,8	11,4	13,9	6,1	7,4	20000
Zn	mg/kg	1,5	0,3	0,1	0,4	0,5	0,2	

Tabelle 4.12 S2072-Eluate der gelaugten und gealterten Schlacke

4.4.1.4 S 2072-Eluate der zementverfestigten Schlacke F-0, F-G.1, F-G.2, F-T, F-N

Die zementverfestigte Schlacke weist interessanterweise trotz Zementzuschlages keinen höheren pH-Wert auf als die Schlacke allein. Die Pufferkapazität liegt jedoch deutlich höher. Die Salzbelastung ist durch die Abmischung mit Elektrofilterasche höher. Auffallend ist weiters die hohe Löslichkeit von Aluminium. Hier wird der Grenzwert für Reststoffdeponien überschritten. Es wurde aber nicht der in der Deponieverordnung festgeschriebene Test an einem definiertem Probekörper durchgeführt, sondern zerkleinertes Material eluiert. Bei Elution eines unzerkleinerten Probekörpers wird der Grenzwert wahrscheinlich unterschritten.

Aufgrund der Verfestigung (geringere Wasser- und Gaswegsamkeit) und der höheren Pufferkapazität konnte bei der CO₂-Begasung innerhalb eines Monats kein Endpunkt erreicht werden (pH 10,6 statt 8,3). Die Schwermetallmobilität wird vom pH-Wert bestimmt und liegt im gleichen Bereich wie bei unverfestigter Schlacke. Lediglich die Verfügbarkeit von Chrom ist etwas höher, da Chrom in der Elektrofilterasche mobiler vorliegt als in der Schlacke (möglicherweise liegt ein geringer Anteil als Chrom VI vor).

¹ Grenzwert für Reststoffdeponie

		F-0	F-G.1	F-G.2	F-T	F-N	Grenz- wert ¹
pH	/	12,0	12,0	10,6	12,0	12,0	6-12
Lf	ms/cm	4,9	4,5	3,2	4,2	5,0	1000
Cl	mg/kg	5200	6500	8200	8000	4100	
SO ₄	mg/kg	690	790	3450	960	520	
NH ₄	mg/kg	4,9	2,2	7,1	4,5	2,9	77,8
NO ₃	mg/kg	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	
NO ₂	mg/kg	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	4,6
TOC	mg/kg	409	190	118	330	259	500

		F-0	F-G.1	F-G.2	F-T	F-N	Grenz- wert
Al	mg/kg	260	210	130	100	230	100
As	µg/kg	110	90	100	110	100	1000
Ca	mg/kg	1000	800	1500	1100	800	
Cd	µg/kg	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	1000
Cr	µg/kg	980	440	300	260	520	1000
Cu	mg/kg	7,6	2,6	2,3	0,5	3,3	10
Fe	mg/kg	0,39	< 0,3	< 0,3	< 0,3	0,36	20
Hg	µg/kg	8,0	3,1	4,0	< 1	< 1	100
Mg	mg/kg	1,0	0,7	5,6	1,1	0,8	
Mn	µg/kg	18	14	21	14	26	
Ni	µg/kg	88	42	29	< 20	46	10000
Pb	mg/kg	1,0	0,6	0,1	0,8	1,0	10
Sn	µg/kg	13	15	31	12	15	20000
Zn	mg/kg	2,0	0,6	0,2	1,7	1,3	

Tabelle 4.13 S 2072-Eluat der zementverfestigten Schlacke

4.4.2 Änderungen in der Metallbindungsform

Eventuelle Veränderungen in der Schwermetallbindungsform und damit der Schwermetallverfügbarkeit wurden mittels pH-stat-Test bei pH 8,3 und pH 4 und mittels sequentieller Schwermetalextraktion (Spiegel & Huber, 1996) untersucht.

Im Sapromaten **vollständig oxidierte** Proben zeigten für Kupfer, Zinn und Chrom (eventuell noch für Zink) erhöhte Verfügbarkeiten. Diese ergeben sich aus der Oxidation metallischer und eventuell sulfidischer Anteile.

Die **Karbonatisierung** mit 100%igem CO₂ brachte geringfügige Veränderungen der Schwermetalllöslichkeit bei pH 8,3 mit sich. An der Calciumlöslichkeit lässt sich der unterschiedliche Karbonatisierungsgrad erkennen. Al, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn und Zn zeigen offensichtlich eine gewisse Affinität zu karbonatischen Phasen. Chrom und Arsen jedoch nicht. Der geringe, lösliche Anteil liegt wahrscheinlich anionisch vor und zeigt deshalb keine Wechselwirkung mit karbonatischen Phasen.

¹ Grenzwert für Reststoffdeponie

pH 8,3	Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Sn	Zn
	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
mit CO ₂	760	2,4	220	2	6	300	0,5	10	10	0,64	40
mit HNO ₃	1500	1,8	2140	7	7	660	3	70	30	1	70

Tabelle 4.14 Vergleich des Elutionsverhaltens von MVA-Schlacke, welche einmal mit CO₂ (S-G.2.4 nach S 2072) und einmal mit HNO₃ auf pH 8,3 (S-O.mix pH-stat) gebracht wurde

Bei pH 4 waren kaum Veränderungen zu erkennen. Bei pH 4 werden karbonatische Phasen mit einigen Ausnahmen (Malachit) wieder vollständig aufgelöst und das CO₂ ausgetrieben.

In der sequentiellen Extraktion ist der Unterschied zwischen Original- und künstlich karbonatisierter Schlacke gering. Nur bei Calcium und Cadmium nimmt die karbonatische Fraktion durch die künstliche Karbonatisierung zu.

Dies erklärt sich aber daraus, daß die Schlacke schon vor der künstlichen Karbonatisierung durch Luftkontakt bei Misch- und Siebungsvorgängen relativ stark karbonatisiert worden ist.

Ebenso verhielt es sich nach der **Lagerung bei 80°C** und der 3 monatigen Lagerung **bei Raumtemperatur unter Luftabschluß**.

Prozesse der Glasverwitterung oder Schwermetalleinbindung verlaufen offensichtlich zu langsam, um nach 3 Monaten gravierende Änderungen der Schwermetallverfügbarkeit bei pH 4 feststellen zu können.

4.4.2.1 pH-stat-Tests

Im **pH-stat bei pH 8,3** war grundsätzlich weniger als 1 % des jeweiligen Schwermetallgehaltes verfügbar.

Im **pH-stat bei pH 4** war von den Metallen folgender Anteil verfügbar:

von **Zink, Calcium und Cadmium** rund 40 % des Gesamtgehaltes
 von **Magnesium, Mangan, Blei und Nickel** zwischen 10 und 40 % des Gesamtgehaltes
 von **Aluminium, Kupfer und Eisen** zwischen 1 und 10 % des Gesamtgehaltes
 und von **Chrom, Quecksilber, Arsen und Zinn** unter 1 % des Gesamtgehaltes

Die Meßwerte der pH-stat-Versuche befinden sich im Anhang.

Die alterungsbedingten Veränderungen in der Schwermetallverfügbarkeit werden im Kapitel 4.5 „Elutionsverhalten und Toxizität relevanter Metalle“ angeführt.

Eine zusammenfassende Bewertung der Schwermetallmobilität findet sich im Kapitel 5.5 „Schwermetallmobilität in der Schlacke und ihre alterungsbedingte Entwicklung“, in der Zusammenfassung.

4.4.2.2 CO₂-Elution

		S-0.Mix -CO ₂ ohne c	S-Mix.c -CO ₂ (2xFilter 0,45µ) ¹	S-0.Mix -CO ₂
Al	mg/kg	2,8	7,3	0,0%
As	µg/kg	37	24	1,0%
Ca	mg/kg	7400	4770	8%
Cd	µg/kg	28	57	0,1%
Cr	µg/kg	75	108	0,1%
Cu	mg/kg	2,8	7,1	0,0%
Fe	mg/kg	500	4	2,0%
Hg	µg/kg	11	10	1,3%
Mg	mg/kg	4500	3870	41%
Mn	mg/kg	16,9	16,6	3,0%
Ni	µg/kg	1100	440	2,1%
Pb	mg/kg	0,55	1,43	0,01%
Sn	µg/kg	11	25	0,00%
Zn	mg/kg	41	19	1,35%

Tabelle 4.15 Verfügbarkeiten bei CO₂-Elution von gemahlener Schlacke

Die CO₂-Elution zeigt grundsätzlich geringe Löslichkeiten für die einzelnen Schwermetalle, für Zink liegt sie mit 4,1 mg/l am höchsten.

4.4.2.3 Metalloxydation mit Sauerstoff (im Sapromat)

Im Sapromaten führen alle oxidativen Prozesse, also auch abiotische Prozesse wie die Metalloxydation und die Sulfidoxydation zu einem Sauerstoffverbrauch. Durch die Verwendung von Natriumazid (als Mikrobizid) läßt sich der Unterschied zwischen mikrobiellen und nicht mikrobiellen Oxidationsvorgängen messen. Es konnte in der Schlacke ein abiotischer Sauerstoffverbrauch von ca. 10 g O₂/kgTS mittels Sapromat gemessen werden.

Die CO₂-begaste Schlacke S-G.2.3 zeigte im Vergleich zur Originalschlacke einen um 50 % erniedrigten Sauerstoffverbrauch (6 g O₂/kgTS), welcher auf bereits teilweise erfolgte Oxidation während der Begasungszeit hinweist.

- Elutionsverhalten nach der Oxidation im Sapromaten

Nach der Oxidation im Sapromaten konnte eine höhere Verfügbarkeit von Chrom festgestellt werden, sowie von Kupfer im pH-stat bei 4,0. Auch die Verfügbarkeit von Zinn, Blei und Zink war leicht erhöht.

¹ Die Probe S-Mix.c -CO₂ (0,45µm) wurde nach Ausfällung eines Niederschlags ein zweites mal filtriert. Aus dem Vergleich von S-0.mix.c mit der CO₂ -Elution konnte der Niederschlag als Eisenausfällung charakterisiert werden. Durch das Anlegen eines Unterdruckes an die Saugflasche wird gelöstes CO₂ ausgetrieben, wodurch es zu einem Ansteigen des pH-Wertes kommt.

		SAPROMAT¹ - Eluat pH 8,3	Original-Schl. pH-stat 8,3	SAPROMAT pH-stat 4,0	Original-Schl. pH-stat 4,0
Al	mg/kg	12	16	874	780
As	µg/kg	23	18	52	60
Ca	mg/kg	29000	21400	26800	45000
Cd	µg/kg	47	69	8350	5700
Cr	µg/kg	1270	67	550	810
Cu	mg/kg	4,9	6,6	720	25
Fe	mg/kg	0	0,60	510	1500
Hg	µg/kg	16	30	14	8
Mg	mg/kg	2000	920	3300	3740
Mn	mg/kg	0,9	2,1	150	102
Ni	mg/kg	0,43	0,70	13	9,8
Pb	mg/kg	0,07	0,18	460	320
Sn	µg/kg	7,0	10	440	106
Zn	mg/kg	0,6	0,7	1780	1210

Tabelle 4.16 Verfügbarkeiten nach der Oxidation im Sapromaten

Auffallend ist, daß die erhöhte Chromlöslichkeit im Gegensatz zu den anderen Metallen schon bei pH 8,3 zu beobachten ist. Offensichtlich wird hier eine (gemessen am Gesamtchromgehalt) geringe Menge an Chrom VI gebildet. Bei den anderen Metallen handelt es sich entweder um eine Freisetzung durch Sulfidoxidation oder durch Oxidation metallisch vorliegender Anteile.

¹ Eluat aus einem Sapromatversuch, bei dem die Probe mikrobiell mit 0,1ml/gTS Bakteriensuspension beimpft wurde.

4.4.2.4 Sequentielle Extraktion

Die Methode der sequentiellen Extraktion versucht, die in einem Feststoff eingebundenen Schwermetalle verschiedenen Phasen, bzw. Bindungsarten zuzuordnen und hilft somit, die langfristige Mobilität von Schwermetallen in der Deponie abzuschätzen. Die Methode stammt allerdings aus der Boden- und Sedimentanalytik. Ihre Aussagekraft für MVA-Schlacke ist deshalb nicht exakt definierbar. Dennoch ermöglicht sie grundsätzlich Aussagen darüber, ob alterungsbedingte Änderungen der Schwermetallbindung zu einer höheren oder niedrigeren Stabilität führen.

Für die Sequentielle Extraktion wurde eine vereinfachte Methode nach Spiegel & Huber (1996) gewählt.

eingestellter pH-Wert	Puffer/ Extraktionsmittel	Mischungsverhältnis Feststoff/Lösung [g/ml]	Einwirkungszeit	In Lösung gehende Schwermetalle
7	1 M NH_4NO_3 und HNO_3	1:25	24 Stunden	wasserlöslich und unspezifisch adsorbiert
6	1 M NH_4OAc und HAc	1:25	24 Stunden	spezifisch adsorbiert und karbonatisch gebunden
5,5	0,1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 1 M NH_4OAc und HAc	1:25	24 Stunden	einfach reduzierbare Phasen (Manganoxide, amorphe Eisenoxide)
3,25	0,2 M NH_4 -Oxalat	1:25	24 Stunden	schwer reduzierbare Phasen (schlecht kristalline Eisenoxide)
Königswasseraufschluß				

Tabelle 4.17 **Vorschrift für die sequentielle Extraktion**

Grundsätzlich fällt auf, daß sich Zink, Cadmium, Kupfer und Blei am leichtesten mobilisieren lassen. Sie sind zu einem hohen Anteil karbonatisch gebunden, was auch die hohe Verfügbarkeit bei pH 4 im pH-stat-Test erklärt. Die hohe Verfügbarkeit von Kupfer im ersten Eluat steht im Widerspruch zur geringen Löslichkeit im pH-stat. Sie hängt damit zusammen, daß Ammoniumnitrat in der Lage ist, metallisches Kupfer zu lösen und zu komplexieren. Aluminium, Chrom und Zinn sind kaum verfügbar und werden wohl auch langfristig kaum verfügbar sein.

Der Vergleich mit der karbonatisierten Probe zeigt keine Erhöhung der karbonatischen Phasen, ausgenommen bei Calcium und Cadmium. (Der Cd-Gehalt war in der karbonatisierten Probe allerdings um eine Zehnerpotenz höher). Dies hängt möglicherweise damit zusammen, daß nur Calcium- und Cadmiumkarbonat bei pH 8,3 schlechter löslich sind als das Hydroxid und deshalb zu Karbonaten umgefällt werden. Bei der Elution mit Kohlendioxid auf pH 6,5 findet auch eine karbonatische Fällung von Blei statt, da bei diesem pH-Wert das Bleikarbonat bereits schlechter löslich ist als das Hydroxid. In der **unzerkleinerten** Schlacke ist jedenfalls ein gewisser Anteil der Schwermetalle einer Karbonatisierung nicht zugänglich.

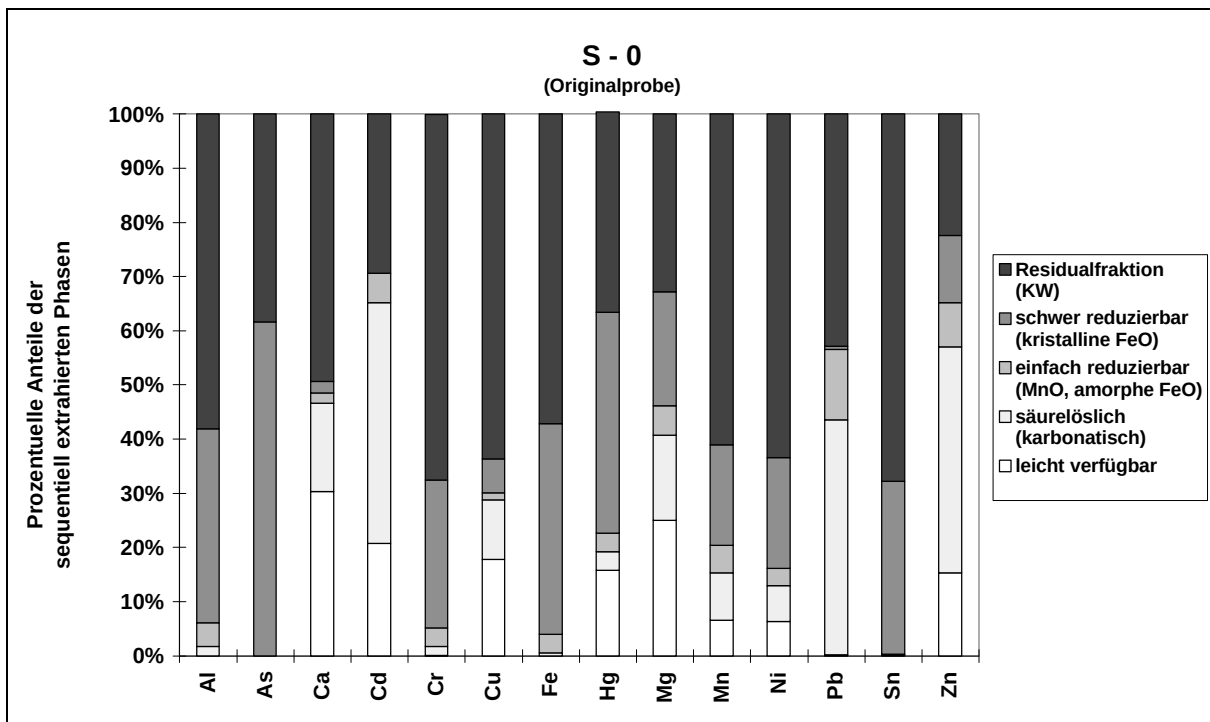


Abbildung 4.7 Sequentielle Extraktion der Originalschlacke

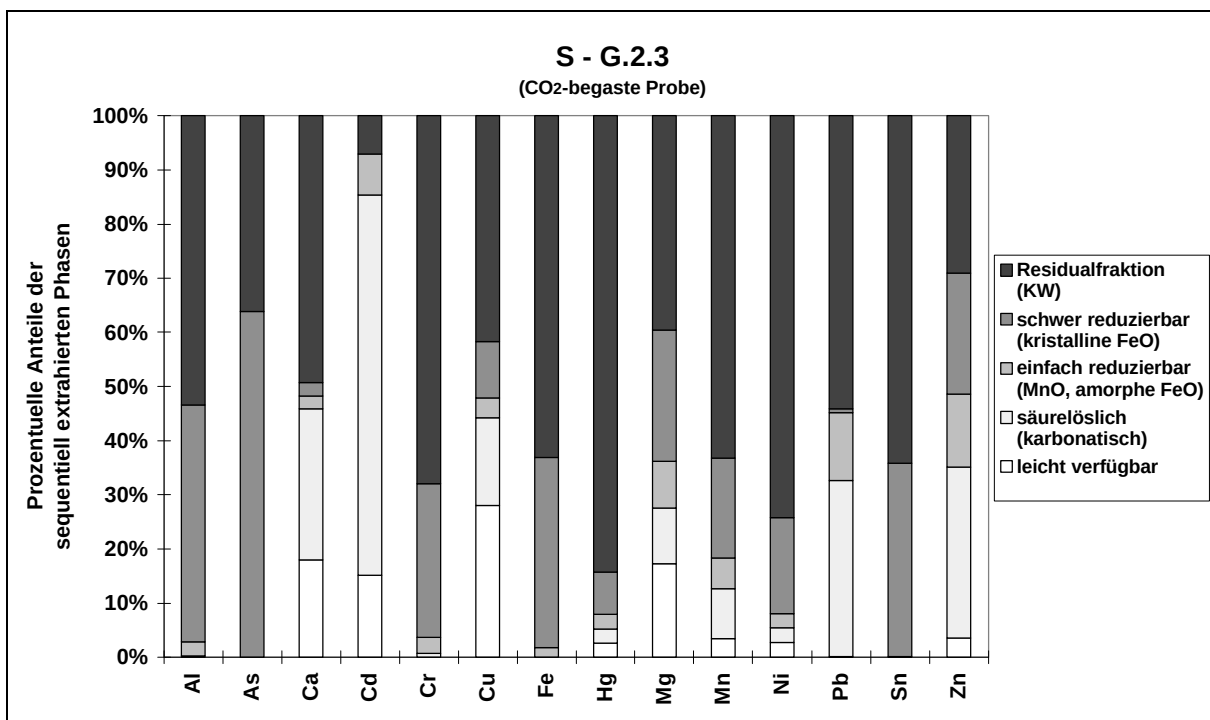


Abbildung 4.8 Sequentielle Extraktion der künstlich karbonatisierten Schlacke

Auch bei allen anderen Alterungsszenarien konnten keine signifikanten Änderungen der Bindungsform durch die sequentielle Schwermetall-extraktion festgestellt werden (Ergebnisse → siehe Anhang).

4.5 Elutionsverhalten und Toxizität relevanter Metalle

Im Laufe der künstlichen Alterung wurden immer wieder ÖNORM-Eluate nach S 2072 hergestellt, bei welchen sich unterschiedliche pH-Werte einstellten. Um das Löslichkeitsverhalten wichtiger Metalle während der Schlackealterung besser beurteilen zu können, wurde (die in Abhängigkeit vom pH-Wert) gemessene Löslichkeit relevanter Metalle graphisch dargestellt. Die Löslichkeit bei pH 6,5 wurde mittels CO₂-Elution bestimmt, bei pH 4 mittels pH-stat-Test.

Um die mineralischen Phasen zu identifizieren, welche die Schwermetalllöslichkeit in der Schlacke bestimmen, wurde die gemessene Löslichkeit mit der von Schwermetallverbindungen verglichen, welche auch in Böden vorkommen.

Dabei konnte in den meisten Fällen keine exakte Übereinstimmung der praktisch gemessenen Löslichkeit mit der von bekannten Verbindungen festgestellt werden.

Dies hat folgende Gründe:

- anderes Redoxpotential und Ionenstärke in der Schlacke als in Böden
- Bildung von anderen als den angeführten Verbindungen (nicht für alle relevanten Verbindungen standen uns die Löslichkeitsdaten zur Verfügung)
- zu kurze Reaktionszeiten für die Einstellung von Gleichgewichten

Die folgenden Ausführungen erlauben dennoch einen Vergleich der Schwermetallverfügbarkeit in MVA-Schlacke mit der in natürlichen Böden. Weiters wird im folgenden kurz auf die unterschiedliche Toxizität von Schwermetallionen eingegangen, um die ökotoxikologische Relevanz der gemessenen Löslichkeiten besser bewerten zu können.

Um die Löslichkeit unterschiedlicher Verbindungen besser vergleichen zu können, wurde die Löslichkeit in den Abbildungen in der Einheit mol/l angegeben (Umrechnung siehe Anhang). In der Zusammenfassung findet sich auch eine Graphik mit der Löslichkeit relevanter Schwermetalle in mg/l. (siehe Abbildung 5.1 Löslicher Anteil relevanter Metalle in Abhängigkeit von pH-Wert und künstlicher Alterung)

4.5.1 Aluminium

Toxizität

Eine Erhöhung der Fischsterblichkeit kann schon bei Konzentrationen unter 1 mg Al^{3+} /l beobachtet werden. (Richardson M.L., 1992)

Aluminium spielt eventuell eine Rolle bei der Genese von Alzheimer und anderen neurodegenerativen Erkrankungen. Möglicherweise wurde seine Toxizität bisher unterschätzt. Der Grenzwert für Trinkwasser liegt bei 0,2 mg/l.

Elutionsverhalten

pH-Wert und Testverfahren	Löslichkeit		Verfügbarkeit	Metallischer Anteil in % des Gesamt-Al = 54 %	
	mg/l	mg/kg	% des Gesamt-Al		
12,6 S 2072	0,18	1,8		Sequentielle Extraktion	
11,9 S 2072	66	660	1,9 %		
8,3 S 2072	1,0	10	0,03 %		
8,3 pH-stat	1,5	15	0,05 %	Fraktion I u. II	Verfügbar.
6,5 mit CO_2	0,28	2,8	0,01 %	leicht verfügbar (pH 7+ NH_4NO_3)	0,01 %
4 pH-stat	78	780	2,3 %	karbonatisch, bzw. säurelös.	9 %

Tabelle 4.18: Löslicher Anteil des Aluminiums in Abhängigkeit von pH-Wert und Extraktionsmedium

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-Abhängigkeit. Die Verfügbarkeit bei pH 4 ist geringer als in der säurelöslichen Fraktion der sequentiellen Extraktion, wo ein höheres Wasser/Feststoffverhältnis zum Einsatz kam (1:25 gegenüber 1:10). Es ist also anzunehmen, daß das Aluminium bei pH 4 noch einem Löslichkeitsprodukt gehorcht (von $\text{Al}(\text{OH})_3$, siehe auch unten), und die Gesamtverfügbarkeit bei pH 4 höher liegt.

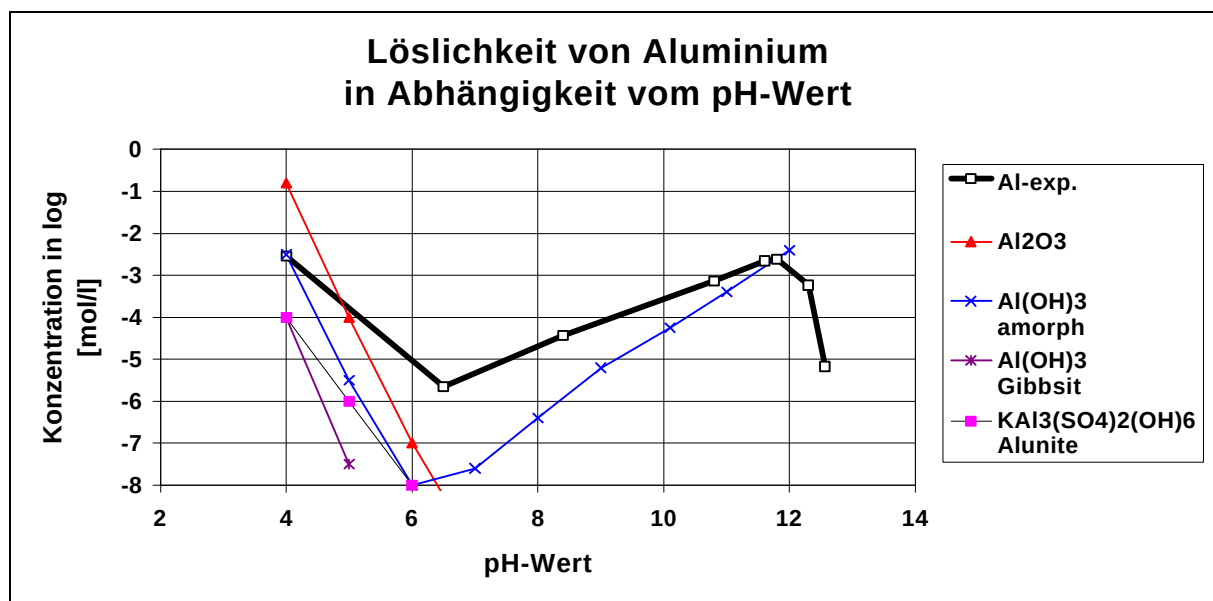


Abbildung 4.9 Löslichkeit von Aluminium in Abhängigkeit von pH-Wert und künstlicher Alterung

Elementares Aluminium wird unter Wasserspaltung oxidiert und wandelt sich in $\text{Al}[\text{OH}]_4^-$ um. Die Löslichkeit steigt erst proportional zur Aluminiumoxidation an, erreicht bei pH 11,9 das Löslichkeitsprodukt und fällt schließlich mit sinkenden pH-Werten aus. Die Löslichkeit bleibt dann allerdings lange über der Hydroxidlöslichkeit und schneidet diese erst wieder bei pH 4. Möglicherweise hängt dies mit dem relativ hohen Chlorid- und Sulfatgehalt der Schlacke zusammen.

Aluminium kann somit als eines der verfügbarsten, toxischen Metalle in der Schlacke angesehen werden. Es überschreitet praktisch bei allen pH-Werten den Trinkwassergrenzwert, massiv ab einem pH-Wert < 6 .

4.5.2 Zink

Toxizität

Zink ist grundsätzlich wesentlich geringer toxisch als Kupfer, Blei, Cadmium und Quecksilber. Der Mensch benötigt laut WHO täglich etwa 22 mg Zink für den Aufbau von Enzymen, während eine gleichhohe Kupferaufnahme für den Organismus bereits leicht toxisch ist. 75 g Zink oral aufgenommen führen beim Menschen zu Brennen im Mund und Schleimhautläsionen in der Speiseröhre, sowie im Magen- und Darmtrakt.

Die geringste tödliche Dosis für Fische liegt bei etwa 80 mg/l. (Richardson, 1992). Der LD_{50} -Wert von Zinkacetat liegt für Ratten bei oraler Aufnahme bei 2500 mg/kg Körpergewicht.

Der Trinkwassergrenzwert für Zink liegt bei 0,1 mg/l.

Elutionsverhalten

pH-Wert und Testverfahren	Löslichkeit		Verfügbarkeit	oxidierbarer Anteil des Gesamt-Zn = 18 %	
	mg/l	mg/kg	% des Gesamt-Zn		
12,6 S 2072	0,62	6,2	0,2 %	Sequentielle Extraktion	
11,9 S 2072	0,13	1,3	0,04 %		
8,3 S 2072	0,04	0,4	0,01 %		
8,3 pH-stat	0,07	0,7	0,02 %	Fraktion I u. II	Verfügbar.
6,5 mit CO_2	4,1	41	1,4 %	leicht verfügbar (pH7+ NH_4NO_3)	15,3 %
4 pH-stat	121	1210	39 %	karbonatisch, bzw. säurelös.	42 %
4 pH-stat (nach Sapromat)	178	1780	57 %		Σ 57,3 %

Tabelle 4.19 **Löslicher Anteil des Zinks in Abhängigkeit von pH-Wert und Extraktionsmedium**

Die Verfügbarkeit bei pH 6,5 (CO_2 -Elution) ist mit 1,4 % wesentlich geringer als in der sequentiellen Extraktion (1 M Ammonnitrat und pH 7). Es ist bekannt, daß Zink und Kupfer mit Ammonium stabile, wasserlösliche Komplexe bilden, die die Zinkverfügbarkeit erhöhen. Das bedeutet aber auch, daß die Pflanzenverfügbarkeit bei pH 7 höher ist, als die entsprechende Hydroxidlöslichkeit. Die Verfügbarkeit nach der Oxidation im Sapromaten deckt sich mit der Summe der Verfügbarkeiten der ersten beiden Extraktionsschritte aus der sequentiellen Extraktion (57 und 57,3%). Das bedeutet, daß wie beim Kupfer der oxidierbare Anteil bei den ersten beiden Extraktionsschritten der sequentiellen Extraktion miterfaßt wird.

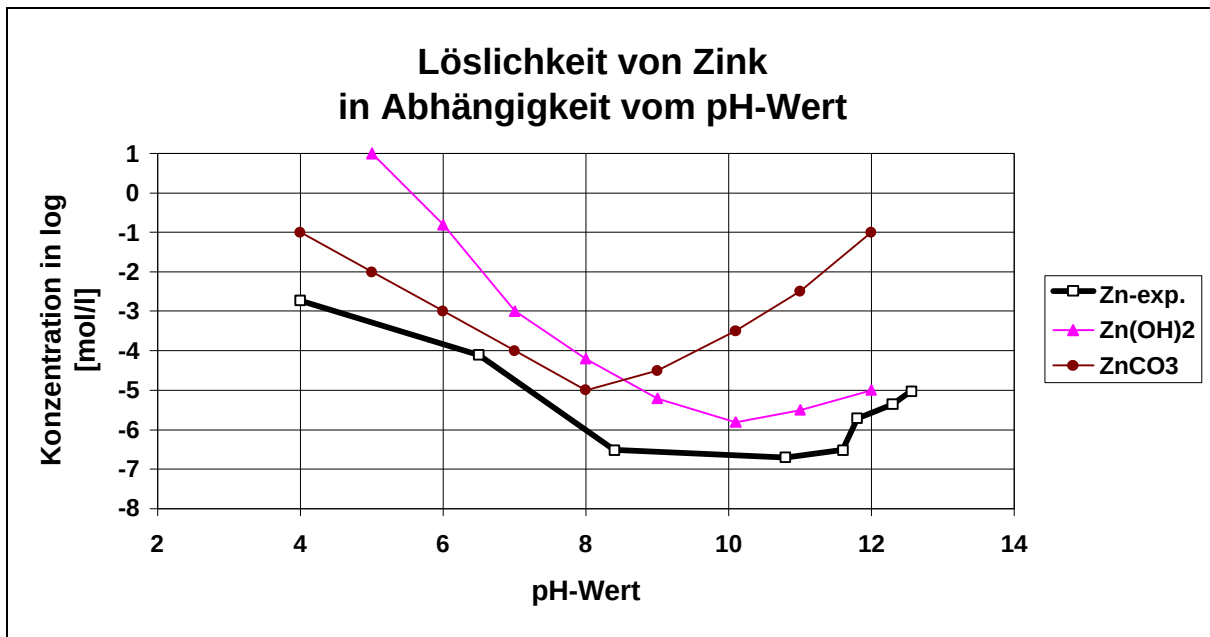


Abbildung 4.10 Löslichkeit von Zink in Abhängigkeit von pH-Wert und künstlicher Alterung

Die experimentell ermittelte Zinklöslichkeit liegt unter der Hydroxid- und Karbonatlöslichkeit. Zink bildet aufgrund einer hohen Affinität zu Eisen eventuell schwerer lösliche, eisenhaltige Verbindungen (z.B. Franklinit). Bei pH 4 ist die Löslichkeit mit 120 mg/l allerdings die höchste, gemessene Schwermetall-konzentration überhaupt.

4.5.3 Kupfer

Toxizität

Die Literaturwerte widersprechen sich zum Teil.

M.L.RICHARDSON (1992) behauptet, die niedrigste, oral aufgenommene, toxische Dosis liegt für den Menschen bei 0,12 mg/kg KG.

An anderer Stelle wird eine tägliche Aufnahme von 0,5 mg/kg KG noch als verträglich angesehen.

Der LD₅₀-Wert (intravenös) für Mäuse liegt bei 8,3 mg/kg KG. Mit der Nahrung werden vom Menschen täglich bis zu 5 mg Kupfer aufgenommen, aber nur etwa 0,5 - 2 mg im Darm resorbiert. Der Grenzwert für Trinkwasser liegt bei 0,1 mg/l.

Elutionsverhalten

pH-Wert und Testverfahren	Löslichkeit		Verfügbarkeit	oxidierbarer Anteil des Gesamt-Cu = 29,7 %	
	mg/l	mg/kg	% des Gesamt-Cu		
12,6 S 2072	0,73	7,3	0,31 %	Sequentielle Extraktion	
11,9 S 2072	0,67	6,7	0,28 %		
8,3 S 2072	0,3	3	0,13 %		
8,3 pH-stat	0,66	6,6	0,28 %	Fraktion I u. II	Verfügbar.
6,5 mit CO ₂	0,28	2,8	0,12 %	leicht verfügbar (pH7+ NH ₄ NO ₃)	17,8 %
4 pH-stat	2,5	25	1,1 %	karbonatisch, bzw. säurelös.	11 %
4 pH-stat (nach Sapromat)	72	720	30,8 %		Σ = 28,8 %

Tabelle 4.20 Löslicher Anteil des Kupfers in Abhängigkeit von pH-Wert und Extraktionsmedium

Kupferhydroxid und sogar metallisches Kupfer bilden mit Ammonium(nitrat) stabile, wasserlösliche Komplexe, weshalb die Verfügbarkeit bei pH 7 in der sequentiellen Extraktion wesentlich höher ist als im CO₂-Eluat bei pH 6,5. Der pH-stat bei pH 4 zeigt, daß die Kupferlöslichkeit nicht hydroxidisch bestimmt ist (siehe unten). Erst durch die Oxidation (von metall. Kupfer) im Sapromaten nimmt die Verfügbarkeit bei pH 4 stark zu. Der Sapromatversuch zeigt, daß mindestens 30 % des Kupfers noch metallisch (eventuell auch ein Teil davon sulfidisch) in der Schlacke vorkommen.

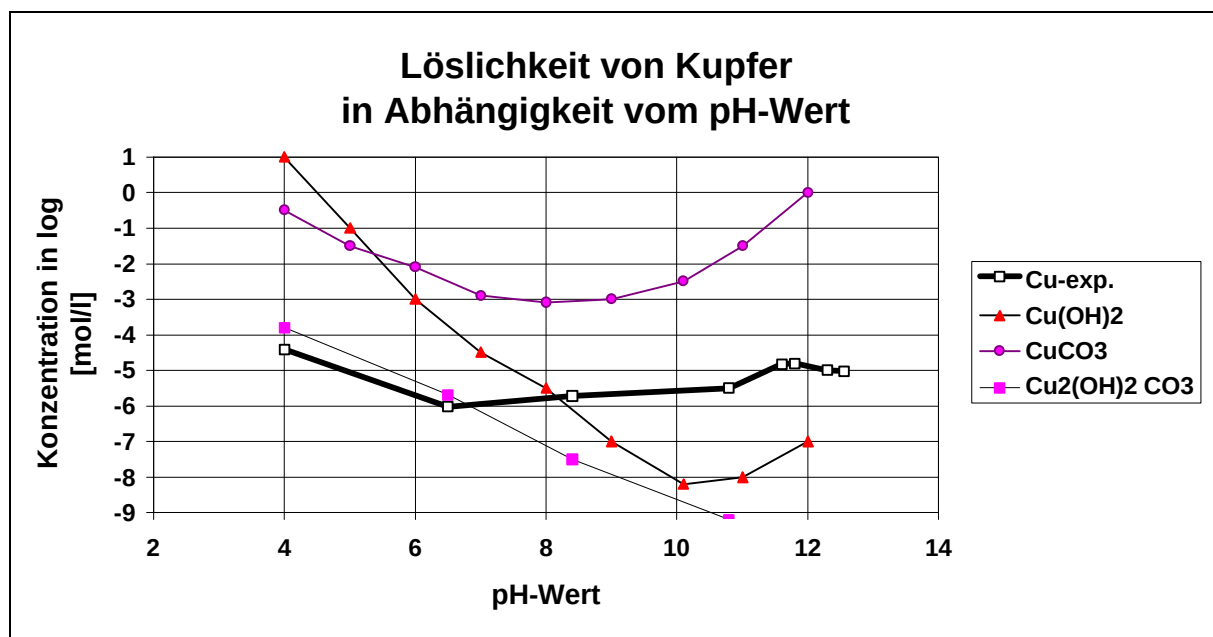


Abbildung 4.11 Löslichkeit von Kupfer in Abhängigkeit von pH-Wert und künstlicher Alterung

Die Kupferlöslichkeit liegt im alkalischen Bereich über der Hydroxidlöslichkeit. Möglicherweise wird das Kupfer an lösliche, organische Verbindungen adsorbiert, oder bildet mit dem geringen Anteil an verfügbarem Ammonium Komplexe. Im sauren Bereich ist es eher gering löslich.

Kupfer liegt zu 30 % elementar (eventuell auch tw. sulfidisch) vor, weiters als Cuprit (siehe RDA). Die Löslichkeit im sauren Bereich scheint von Malachit (basisches Kupferkarbonat) bestimmt zu sein. Malachit bestimmt auch in vielen natürlichen Böden die Kupferlöslichkeit. Auch der oxidierbare Anteil an Kupfer, welcher im pH-stat (4) nach dem Sapromaten zu einer stark erhöhten Löslichkeit des Kupfers führt, hätte in der Deponie genug Zeit, um sich in Malachit umzuwandeln. Daß dieser Prozeß stattfindet, wenn genügend CO_2 zur Verfügung steht, zeigen die pH-stat-Versuche (pH 4) der künstlich gealterten Proben.

		S - 0.Mix	S - G.1	S - G.2.1,2	S - G.2.3	S - G.2.4	S - T	S - T.G.1	S - N.4
Cu	mg/kg	25	38	17	13	10	225	141	141

Tabelle 4.21 Veränderung der Kupferverfügbarkeit im pH-stat-Test bei pH 4

Metallisches und sulfidisch gebundenes Kupfer wird wahrscheinlich bei allen Alterungsszenarien oxidiert. Bei jenen, wo gleichzeitig ausreichend CO_2 zur Verfügung steht, wird es jedoch in Malachit umgewandelt, weshalb es zu keiner Erhöhung, sondern zu einer Erniedrigung der Verfügbarkeit kommt.

4.5.4 Blei

Toxizität

Blei ist akut eher gering toxisch, die Resorption im Darm ist ebenfalls gering. Gefährlich ist aber die fortgesetzte Aufnahme kleiner Bleimengen, da Blei in den Knochen gespeichert wird.

Die niedrigste, tödliche Dosis für Ratten liegt bei 425 mg/kg KG. Bei Hunden treten chronische Beschwerden ab 5 mg / kg KG und Tag auf. Die tödliche Dosis für Fische liegt bei etwa 20 mg/l.

Der Trinkwassergrenzwert liegt bei 0,05 mg/l.

Elutionsverhalten

pH-Wert und Testverfahren		Löslichkeit		Verfügbarkeit	Sequentielle Extraktion	
		mg/l	mg/kg	% des Gesamt-Pb		
12,6	S 2072	5,9	59	3,3 %		
11,9	S 2072	0,3	3,1	0,17 %		
8,3	S 2072	0,01	0,11	0,00 %	Sequentielle Extraktion	
8,3	pH-stat	0,03	0,3	0,02 %	Fraktion I u. II	Verfügbar.
6,5	mit CO_2	0,55	5,5	0,31 %	leicht verfügbar (pH7+ NH_4NO_3)	0,1 %
4	pH-stat	32	320	18 %	karbonatisch, bzw. säurelösl.	43,4 %
4	pH-stat (nach Sapromat)	46	460	26 %		

Tabelle 4.22 Löslicher Anteil des Bleis in Abhängigkeit von pH-Wert und Extraktionsmedium

Sowohl bei der sequentiellen Elution (karbonatischer Anteil) als auch beim pH-stat bei pH 4, hat man es nicht mit der Gesamt-Verfügbarkeit zu tun, sondern es stellt sich das Löslichkeitsprodukt des Bleisulfates ein. Der Unterschied in der Verfügbarkeit kommt nur durch das andere Elutionsverhältnis in der sequentiellen Extraktion zustande, 1:25 statt 1:10. ($18 \% \times 2,5 = 45 \%$). Die erhöhte Verfügbarkeit nach der Oxidation im Sapromaten, hat ihre Ursache nicht in der Oxidation von Blei, sondern in der geringeren Sulfatkonzentration¹ im Eluat des pH-stat-Tests.

Die Abnahme der Sulfatkonzentration erhöht die Löslichkeit von Bleisulfat. Ob im Sapromaten Blei oxidiert wurde, konnte bei einem Elutionsverhältnis von 1:10 nicht gemessen werden.

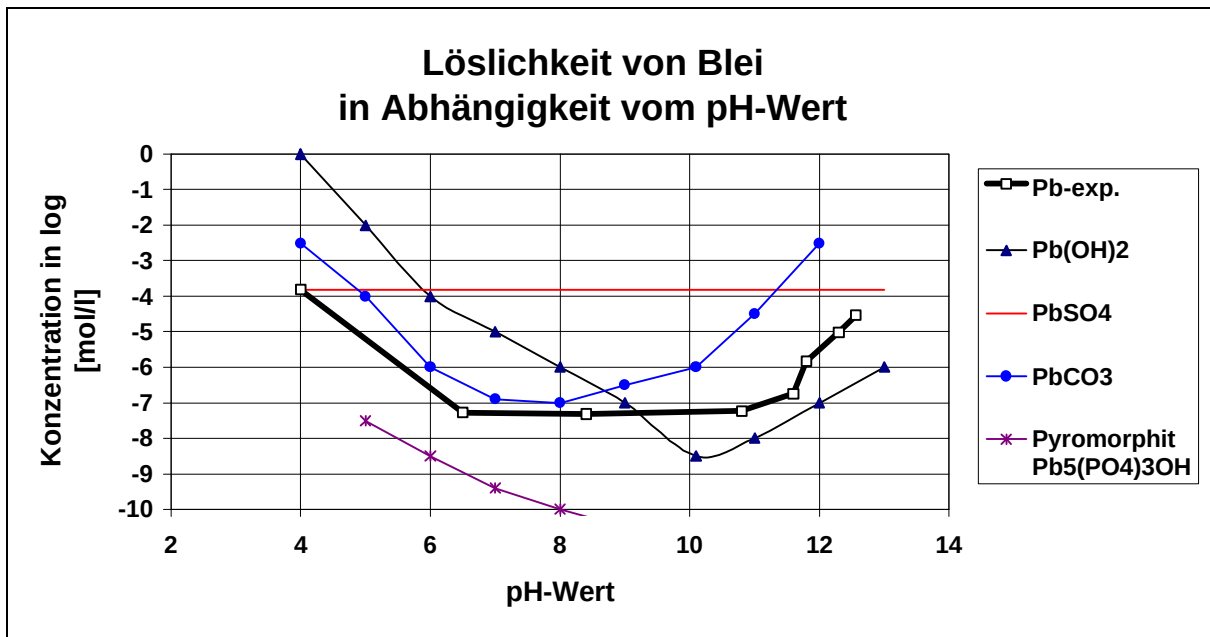


Abbildung 4.12 Löslichkeit von Blei in Abhängigkeit von pH-Wert und künstlicher Alterung

Blei ist im alkalischen Bereich besser löslich als das Hydroxid. Dies hängt wahrscheinlich mit der guten Löslichkeit von PbO zusammen. Ab pH 8 paßt es sich der Karbonatlöslichkeit an, und wird schließlich bei pH 4 von der Sulfatlöslichkeit limitiert.

In den meisten Böden wird die Bleilöslichkeit von der sehr niedrigen Löslichkeit des (Chlor)Pyromorphits bestimmt. Chlor-Pyromorphit ist eines der geringstlöslichen Bleisalze überhaupt. In der Schlacke steht Phosphat in Form von Apatit zur Verfügung (siehe RDA). Es verbleibt als Verbrennungsrückstand von Knochen aus dem Restmüll in der Schlacke und weist eine wesentlich höhere Löslichkeit als Pyromorphit auf. Eine Umfällung leicht verfügbaren Bleis zu Chlorpyromorphit wäre also durchaus denkbar. Im pH-stat-Test konnte eine solche Umfällung nicht beobachtet werden. Dies ist jedoch wenig aussagekräftig, da solche Prozesse langsam ablaufen und in einem 24 Stunden Test nicht erfaßt werden. In der Deponie stehen aber genügend lange Zeiträume für eine solche Umfällung zur Verfügung. Findet sie tatsächlich statt, so wäre die langfristige Bleiverfügbarkeit auch bei niederen pH-Werten gering und das Blei somit ökotoxikologisch nicht relevant.

¹ Die Probe wurde zuerst im Sapromat eluiert und der Rückstand nach der Filtration einem pH-stat-Test unterzogen.

4.5.5 Cadmium

Toxizität

Cadmium ist cancerogen. Der LD_{50} -Wert liegt für Ratten bei 60 - 88 mg Cd^{2+} /kg KG. Eine tägliche Aufnahme von 1 mg Cd /kg KG führt zu Osteoporose. Die niedrigste, tödliche Dosis für Hunde liegt bei 60 mg Cd^{2+} /kg KG. Höhere Mengen an Cadmiumsalzen verursachen beim Menschen starken Brechdurchfall, die Resorption über den Darm ist aber gering. Der Trinkwassergrenzwert liegt bei 0,005 mg/l.

Elutionsverhalten

pH-Wert und Testverfahren	Löslichkeit		Verfügbarkeit		
	mg/l	mg/kg	% des Gesamt-Cd		
12,6 S 2072	< 0,0005	< 0,005	0,0 %	Sequentielle Extraktion	
11,9 S 2072	< 0,0005	< 0,005	0,0 %		
8,3 S 2072	0,002	0,02	0,1 %		
8,3 pH-stat	0,007	0,07	0,4 %	Fraktion I u. II	Verfügbar.
6,5 mit CO_2	0,004	0,04	0,2 %	leicht verfügbar (pH7+ NH_4NO_3)	21 %
4 pH-stat	0,57	5,7	40 %	karbonatisch, bzw. säurelös.	44 %

Tabelle 4.23 Löslicher Anteil des Cadmiums in Abhängigkeit von pH-Wert und Extraktionsmedium

Die Konzentrationen für Cadmium bewegen sich im Bereich zwischen pH 6,5 und pH 12 an der Bestimmungsgrenze und im Bereich des Trinkwassergrenzwertes von 5 μ g/l. Auffällig ist der Unterschied in der Verfügbarkeit bei pH 6,5 gegenüber der Verfügbarkeit in der sequentiellen Extraktion mit NH_4NO_3 . Cadmium bildet offensichtlich leicht Ammoniumkomplexe, wodurch die Pflanzenverfügbarkeit höher ist, als es der CO_2 -Elutionstest zeigt.

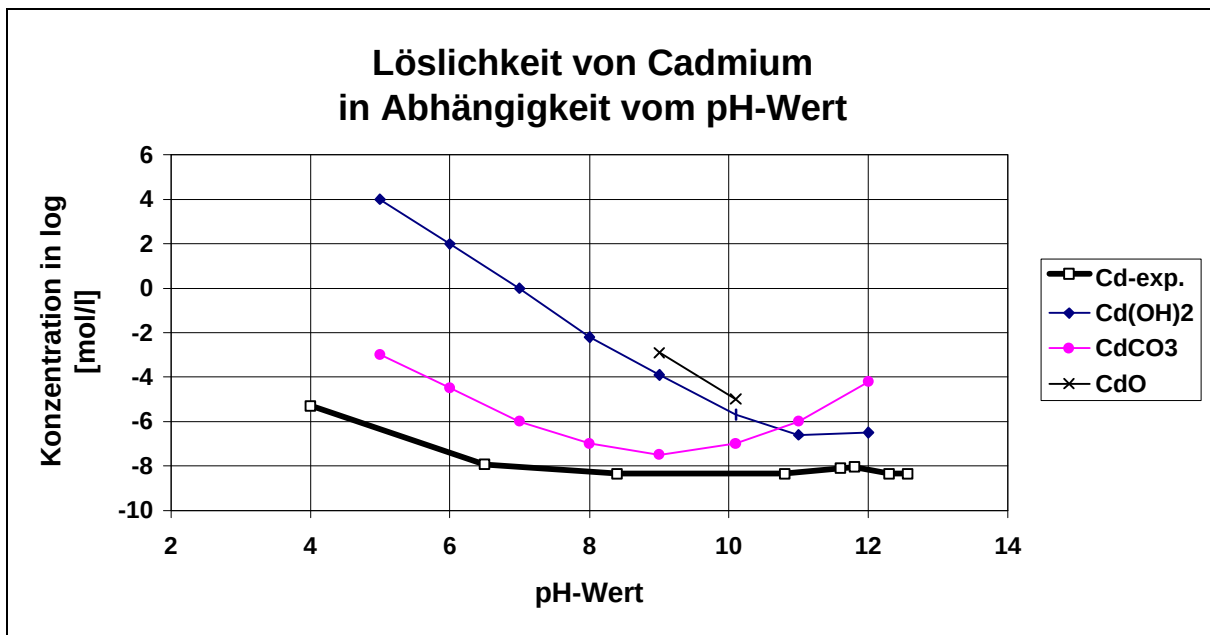


Abbildung 4.13 Löslichkeit von Cadmium in Abhängigkeit von pH-Wert und künstlicher Alterung

Die Löslichkeit von Cadmium in der Schlacke bewegt sich unterhalb der Hydroxid- und der Karbonatlöslichkeit. Dennoch zählt Cadmium neben Zink und Blei zu den bei pH 4 verfügbaren Schwermetallen in der Schlacke. Dies liegt allerdings eher am geringen Gesamtgehalt, auf den der bei pH 4 verfügbare Anteil bezogen wird, als an einer hohen Cd-Konzentration im Eluat.

4.5.6 Nickel

Toxizität

Nickel wirkt als Allergen (Hautekzeme) und ist cancerogen. Die Fischtoxizität liegt bei 20-30 mg/l. Der LD₅₀-Wert für Ratten (oral) liegt bei 48 mg Ni²⁺ /kg KG.

Der Grenzwert für Trinkwasser liegt bei 0,05 mg/l.

Elutionsverhalten

pH-Wert und Testverfahren		Löslichkeit		Verfügbarkeit		
		mg/l	mg/kg	% des Gesamt-Ni		
12,6	S 2072	0,017	0,17	0,24 %		
11,9	S 2072	0,004	0,04	0,06 %		
8,3	S 2072	0,01	0,1	0,14%	Sequentielle Extraktion	
8,3	pH-stat	0,07	0,7	1 %	Fraktion I u. II	Verfügbar.
6,5	mit CO ₂	0,11	1,1	1,6 %	leicht verfügbar (pH7+ NH ₄ NO ₃)	6,2 %
4	pH-stat	0,98	9,8	14 %	karbonatisch, bzw. säurelösl.	6,7 % Σ I+II = 12,9 %

Tabelle 4.24 Löslicher Anteil von Nickel in Abhängigkeit von pH-Wert und Extraktionsmedium

Die sich in den Eluaten einstellenden Nickelkonzentrationen sind durchwegs niedrig. Die Konzentration von 1 mg/l im pH stat-4 entspricht auch der bei diesem pH-Wert leicht verfügbaren Gesamtmenge (10 mg/kg), da bei der sequentiellen Extraktion in den ersten beiden Schritten gleichviel Nickel extrahiert wird. Es handelt sich also nicht um ein Sättigungsgleichgewicht wie es zum Beispiel beim Blei der Fall ist.

4.5.7 Chrom

Toxizität

Chrom(III)-Verbindungen sind nur sehr gering toxisch. Es konnte bis jetzt keine Kanzerogenität nachgewiesen werden. Chrom(III) wird vom Darm nur zu 0,5 - 3 % resorbiert. Toxische Effekte beim Menschen sind kaum bekannt. Der LD₅₀-Wert von CrCl₃ für Ratten (orale Aufnahme) liegt bei 1870 mg/kg KG. Chrom(III)-verbindungen enthalten jedoch meist Spuren von Chrom(VI).

Chrom(VI)-Verbindungen sind hochcancerogen. Chrom(VI) verursacht tödliche Genmutationen. Im Magen wird es teilweise zu Chrom(III) reduziert und damit entgiftet. Eine intravenöse Gabe von 164 mg Natriumchromat /kg KG (= 52 mg Cr) führt bei Katzen mit 50%iger Wahrscheinlichkeit zum Tode (= LD₅₀-Wert).

Der Trinkwassergrenzwert für Chrom gesamt liegt bei 0,05 mg/l.

Elutionsverhalten

pH-Wert und Testverfahren		Löslichkeit		Verfügbarkeit	oxidierbarer Anteil des Gesamt-Cr = 0,34 %	
		mg/l	mg/kg	% des Gesamt-Cr		
12,6	S 2072	0,007	0,07	0,02 %	Sequentielle Extraktion	
11,9	ohne O ₂	0,014	0,14	0,04 %		
11,6	mit O ₂	0,037	0,37	0,11 %		
8,3	mit CO ₂	0,006	0,06	0,02%		
8,3	pH-stat	0,007	0,07	0,02 %		
8,3	Eluat aus d. Sapromat	0,127	1,27	0,36 %	Fraktion I u. II	Verfügbar.
6,5	mit CO ₂	0,008	0,08	0,02 %	leicht verfügbar (pH7+ NH ₄ NO ₃)	0,03 %
4	pH-stat	0,08	0,8	0,2 %	karbonatisch, bzw. säurelösl.	0,39 %

Tabelle 4.25 Löslicher Anteil des Chroms in Abhängigkeit von pH-Wert und Extraktionsmedium

Chrom ist über den gesamten pH-Bereich sehr gering löslich. 75 % des Chroms liegen als Chromit (siehe RDA) vor, welches selbst mit Königswasser nicht aufgeschlossen werden kann. Durch Oxidation im Sapromaten wird die sehr niedrige Chromlöslichkeit um Faktor 20 erhöht (von 0,07 auf 1,3 mg/kg). Es entsteht also eine geringe Menge Chrom VI. Diese entspricht mit 0,36 % am Gesamtchrom in etwa der leicht verfügbaren und säurelöslichen Fraktion (= 0,42 % des Gesamtchroms) bei der sequentiellen Extraktion.

Chrom wird auch bei den künstlichen Alterungsversuchen, bei denen der pH-Wert hoch bleibt, geringfügig zu Chrom VI oxidiert.

		S-0 mix	S - G.1	S - G.2.1	S-G.2.3	S-G.2.4	S-T	S-T.G.1	S-N.4
Cr	µg/kg	67	86	95	70	85	107	118	161

Tabelle 4.26 Veränderung der Chromverfügbarkeit im pH-stat-Test bei pH 8,3

4.5.8 Quecksilber

Toxizität

Quecksilberionen sind akut und chronisch toxischer als alle anderen genannten Schwermetalle. Der LD₅₀-Wert für Ratten liegt bei 1,5 mg HgCl₂ /kg KG. Eine einmalige Dosis von 1 g Hg(II) ist für den Menschen tödlich. Durch mikrobielle Prozesse wird Quecksilber in Dimethylquecksilber umgewandelt, welches sich in Organismen stark anreichert und hohe chronische Toxizität aufweist. Der Trinkwassergrenzwert liegt bei 0,001 mg/l.

Elutionsverhalten

pH-Wert und Testverfahren	Löslichkeit		Verfügbarkeit		
	µg/l	µg/kg	% des Gesamt-Hg		
12,6 S 2072	1	10	1,1 %	Sequentielle Extraktion	
11,9 S 2072	0,3	3	0,34 %		
8,3 S 2072	0,5	5	0,6 %		
8,3 pH-stat	3	30	3,5 %	Fraktion I u. II	Verfügbar.
6,5 mit CO ₂	1,1	11	1,3 %	leicht verfügbar (pH7+ NH ₄ NO ₃)	14 %
4 pH-stat	0,8	8	0,9 %	karbonatisch, bzw. säurelös.	< 2 %

Tabelle 4.27 **Löslicher Anteil des Quecksilbers in Abhängigkeit von pH-Wert und Extraktionsmedium**

Auch Quecksilber war in den Versuchen nur gering verfügbar. Die Konzentrationen in den Eluatzen bewegen sich um den Grenzwert für Trinkwasser von 1 µg/l. Die Werte liegen grundsätzlich nahe der Bestimmungsgrenze, weshalb Aussagen über die pH-Abhängigkeit der Löslichkeit nicht zulässig sind. In der röntgendiffraktometrischen Analyse wurde Zinnober (HgS) identifiziert. Dies könnte die geringe Verfügbarkeit bei pH 4 erklären. Die Alterungsversuche zeigten aber weiters, daß Sulfide in der Schlacke relativ schnell oxidiert werden. Interessanterweise zeigen Proben mit erhöhtem Sulfidabbau auch etwas höhere Quecksilberverfügbarkeiten.

	S - 0.Mix	S - G.1	S - G.2.1,2	S - G.2.3	S - G.2.4	S - T	S - T.G.1	S - N.4
Hg	0,9%	8,1%	0,6%	0,4%	2,1%	0,3%	5,1%	2,8%

Tabelle 4.28 **Veränderung der Quecksilberverfügbarkeit im pH-stat-Test bei pH 4**

Nach der Oxidation im Sapromaten konnte allerdings keine erhöhte Verfügbarkeit gemessen werden.

4.5.9 Zinn

Toxizität

Metallisches Zinn ist mindergiftig. Lösliche Zinnsalze sind mindergiftig. Der LD₅₀-Wert für Mäuse liegt bei 1200 mg Zinnchlorid/kg KG.

Elutionsverhalten

pH-Wert und Testverfahren	Löslichkeit		Verfügbarkeit	oxidierbarer Anteil des Gesamt-Sn = 0,26 %		
	µg/l	µg/kg	% des Gesamt-Sn			
12,6 S 2072	0,47	4,7	< 0,01 %	Sequentielle Extraktion		
11,9 S 2072	1,6	16	0,01 %			
8,3 S 2072	0,64	6,4	< 0,01 %			
8,3 pH-stat	1	10	0,01 %	Fraktion I u. II	Verfügbar.	
6,5 mit CO ₂	1,1	11	0,01 %	leicht verfügbar (pH7+ NH ₄ NO ₃)	< 0,02 %	
4 pH-stat	10,6	106	0,08 %	säurelös., karbon.	0,24 %	
4 pH-stat (nach Sapromat)	44	440	0,34 %		Σ = 0,26 %	

Tabelle 4.29 Löslicher Anteil des Zinns in Abhängigkeit vom pH-Wert

Zinn ist praktisch nicht verfügbar. Ein sehr geringer Anteil von 0,3 % ist oxidierbar.

4.5.10 Arsen

Toxizität

Die dreiwertige Form des Arsen ist toxischer als die fünfwertige. Die hohe akute und chronische Toxizität von Arsentrioxid (Arsenik) ist allgemein bekannt. Arsenige Säure und Arsenik sind cancerogen für Menschen (weniger für Tiere). Der orale LD₅₀-Wert für Ratten liegt bei nur 20 mg Arsenik (= 8 mg As) / kg KG.

Elutionsverhalten

pH-Wert und Testverfahren	Löslichkeit		Verfügbarkeit	oxidierbarer Anteil = 0 % des Gesamt-As		
	µg/l	µg/kg	% des Gesamt-As			
12,6 S 2072			0,02 %	Sequentielle Extraktion		
11,9 S 2072	0,7	7	0,01 %			
8,3 S 2072	2,4	24	0,04 %			
8,3 pH-stat	1,8	18	0,04 %	Fraktion I u. II	Verfügbar.	
6,5 mit CO ₂	3,7	37	0,07 %	leicht verfügbar (pH7+ NH ₄ NO ₃)	< 0,6 %	
4 pH-stat	6,0	60	0,12 %	karbonatisch, bzw. säurelös.	< 0,6 %	
4 pH-stat (nach Sapromat)	5,2	52	0,1 %			

Tabelle 4.30 Löslicher Anteil des Arsens in Abhängigkeit vom pH-Wert

Arsen ist praktisch nicht verfügbar und nicht oxidierbar. 90 % des Arsens in der Schlacke sind nur mit HF aufschließbar (nicht mit Königswasser).

4.6 Mikrobiologie

Im Rahmen der Vorversuche konnte bereits gezeigt werden, daß mikrobielle Prozesse aufgrund des hohen pH-Wertes frischer Schlacke gehemmt werden. Es kommt unter diesen Bedingungen lediglich zu einer Wasserstoffgasbildung, weshalb für die Messung und Beurteilung des mikrobiell verfügbaren Kohlenstoffs folgende Untersuchungsmethodik gewählt wurde:

Da Mikroorganismen im stark alkalischen Milieu ($\text{pH} > 11$) äußerst schlechte Wachstumsbedingungen vorfinden, wurde der pH - Wert durch Eintrag verdünnter HNO_3 oder HCl auf ca. pH 8 gesenkt. Durch diese Vorgangsweise wurde einerseits die H_2 -Gasbildung unterdrückt und andererseits mikrobielle Prozesse ermöglicht. Die Untersuchungen zur Abschätzung maximal möglicher, mikrobieller Tätigkeit wurden sowohl im aeroben als auch im anaeroben Milieu untersucht. Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, wurden die Untersuchungen mit gemahlener Schlacke durchgeführt.

Aerob-Versuche:

Die Messung der aeroben mikrobiellen Gasbildung erfolgte im Sapromaten.

Der Sauerstoffverbrauch beim Abbau von organischem Kohlenstoff verursacht einen Unterdruck (da gegengleich gebildetes CO_2 an Natronplätzchen absorbiert wird), der in einer Unterdruckdose gemessen wird und einen Sauerstoffzeuger aktiviert. Über die Bildungsrate des erzeugten Sauerstoffs wird der aerobe Kohlenstoffabbau gemessen.

Obwohl die Schlacke Endprodukt eines Oxidationsprozesses (Verbrennung) ist, weist sie kein oxidierendes Milieu auf. Es mußte also mit einem anorganischen Sauerstoffverbrauch gerechnet werden. Um die Differenz zwischen mikrobieller und nicht mikrobieller Gasbildung quantifizieren zu können, wurde jeweils eine der im Sapromaten untersuchten Proben mit Na-Azid vergiftet, um mikrobielle Tätigkeit zu verhindern.

Da es noch sehr wenig Erfahrungen bei der Untersuchung von Schlacke im Sapromaten gibt, wurden im Vorfeld der Versuche die Auswirkungen variierender Randbedingungen untersucht.

Zu Beginn der Versuche wurde Schlacke in Originalkorngröße im Sapromaten untersucht. Der verbrauchte Sauerstoff in den Probengefäßen unterschied sich jedoch nicht signifikant vom Meßwert des Blindversuchs mit reinem H_2O . Deshalb wurde für die weiteren Versuche gemahlene Schlacke verwendet, welche im Verhältnis 1:10 mit Wasser versetzt und gerührt wurde.

Zur pH-Absenkung der Schlacke auf pH 8 wurde HNO_3 und HCl verwendet. Dabei zeigte sich hinsichtlich des Gesamtsauerstoffverbrauchs kein nennenswerter Unterschied. Bei gleichzeitiger Zugabe von HNO_3 und NaAzid kommt es jedoch zu einem höherem Sauerstoffverbrauch als ohne NaAzid. Salpetersäure und NaAzid scheinen in Kombination Oxidationsprozesse zu katalysieren .

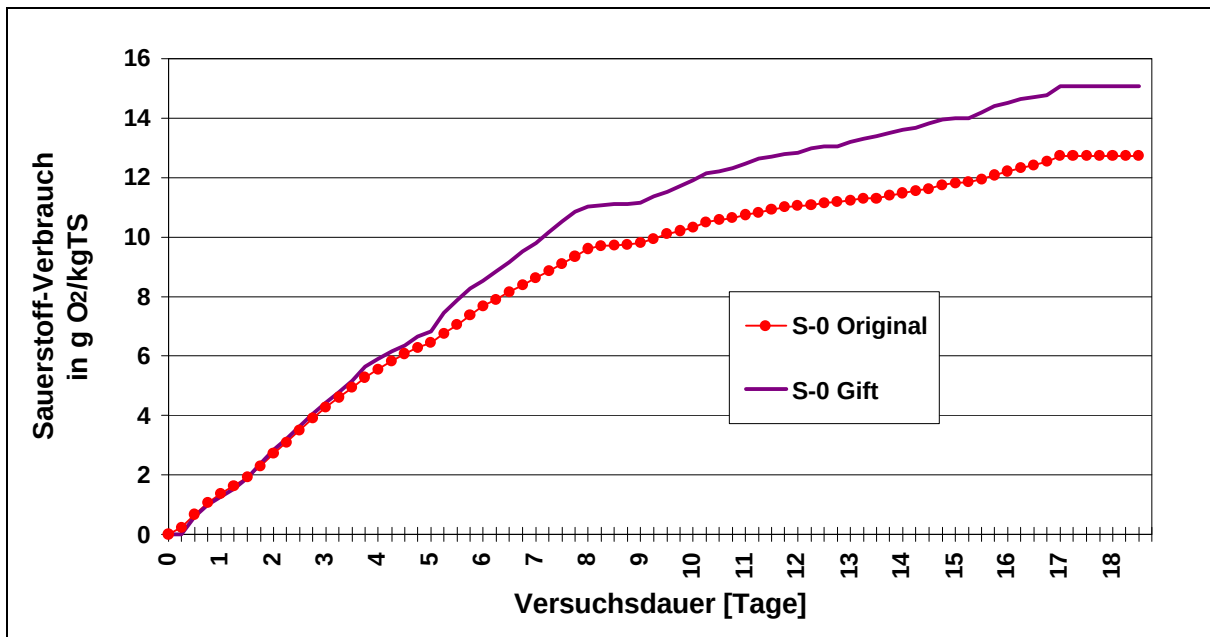


Abbildung 4.14 Einfluß der Ansäuerung mit HNO_3 auf die mit NaAzid vergiftete Schlacke

Um die Effizienz des NaAzids als Mikrobiozid zu überprüfen, wurde ein Versuch mit mikrobiell beimpfter Schlacke (Ansäuerung mit HCl) und Zugabe geringer Menge organischer Substanz durchgeführt (Eluat aus Kompost).

Die Rohschlacke zeigte gegenüber der vergifteten Schlacke einen um den Blindwert erhöhten Sauerstoffverbrauch, womit die Wirkungsweise des NaAzids bestätigt werden konnte (Abbildung 2.5). Dieser Versuch zeigte weiters, daß die Schlacke selbst keine mikrobiziden Inhaltsstoffe enthält.

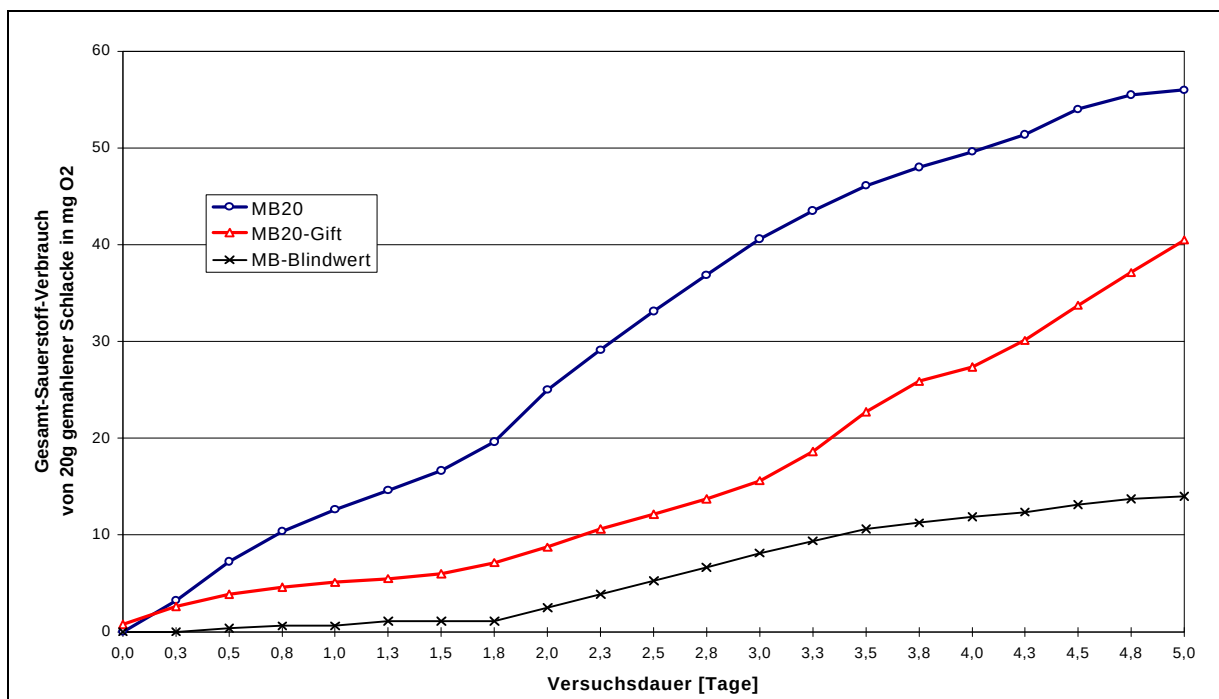


Abbildung 4.15 Sauerstoffverbrauch nach Zugabe von Bakteriensuspension

Die Sapromatversuche wurden über zwei bis drei Wochen durchgeführt, um in den Bereich der Sauerstoffsättigung zu gelangen. Dabei wurde weiters der Einfluß unterschiedlicher Einwaagen und Versuchstemperaturen untersucht. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Auswirkung variierender Bedingungen auf die Dauer der Versuche.

Es zeigte sich, daß größere Einwaagen (20 g gegenüber 10 g) sowie tiefere Temperaturen (20°C gegenüber 30°C) mit einem langsameren Erreichen des maximalen Sauerstoffverbrauches verbunden sind. Der Vorteil der schnelleren Reaktionszeit bei höheren Temperaturen wird aber durch einen versuchstechnischen Nachteil wieder zunichtegemacht. Bei einer Versuchsdauer über zwei Wochen entsteht vermehrt Kondenswasser in den Probengefäßen, welches sich in der Haltevorrichtung für die NaOH-Plätzchen sammelt und die Natronlauge zum Überlaufen bringt. Durch die in die Schlackesuspension eintropfende Natronlauge wird der pH-Wert wieder auf Werte über 12. Das unterbindet mikrobielle Prozesse und forciert die Wasserstoffgasproduktion. Da der Wasserstoff nicht wie das Kohlendioxid an NaOH gebunden werden kann, entsteht ein Überdruck im Probegefäß und es kann kein Sauerstoff mehr nachgeliefert werden.

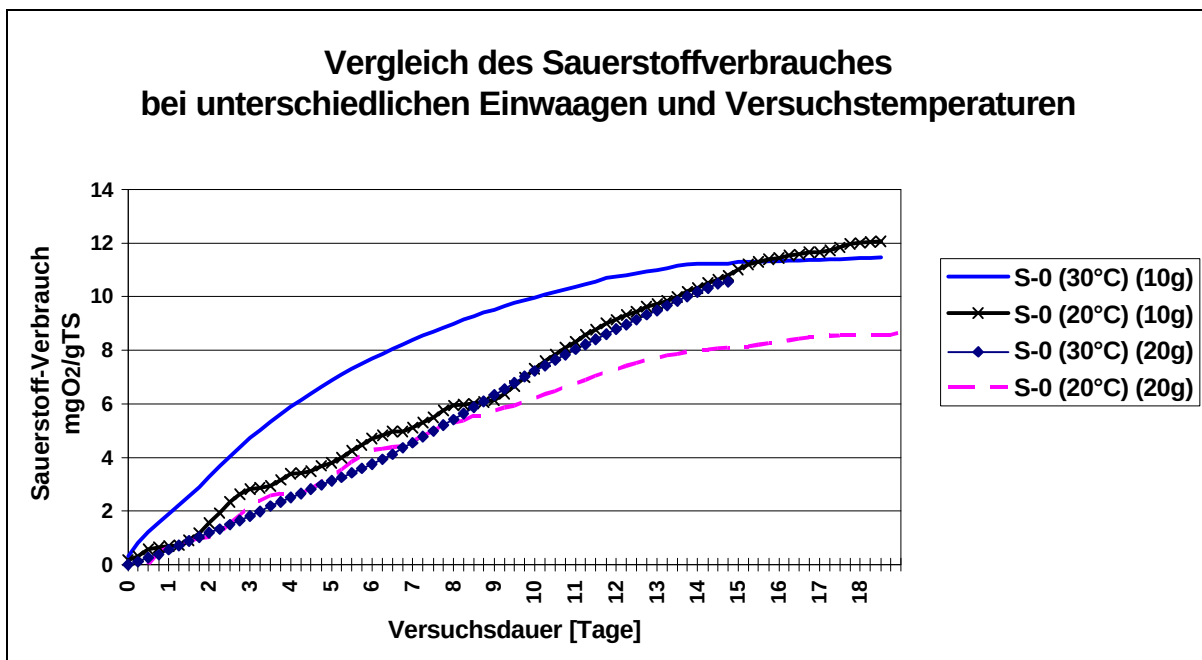


Abbildung 4.16 Einfluß von Probeneinwaage und Versuchstemperatur auf den Sauerstoffverbrauch

Aus dem Vergleich von vergifteter mit nicht vergifteter Schlacke ist, trotz hohem Anteil an abiotischem Sauerstoffverbrauch, mikrobielle Aktivität erkennbar. Sie beträgt ca. 1,5 - 2 g O₂/kgTS Schlacke. Dies entspricht etwa 500 bis 700 mg Kohlenstoff je kg Schlacke. Vergleicht man diesen Wert mit dem Gesamt-TOC der Schlacke von ca. 11 g/kgTS, sind demnach weniger als 6 % des gesamten TOC's kurzfristig mikrobiell verfügbar. Der aerob abgebaute Kohlenstoff liegt nur geringfügig höher, als der im Eluat nach ÖNORM S 2072 leicht auslaugbare Kohlenstoffanteil von 200 bis 500 mg/kgTS unzerkleinerter Schlacke. In der gemahlene Schlacke dürfte der lösliche Kohlenstoff etwas höher sein.

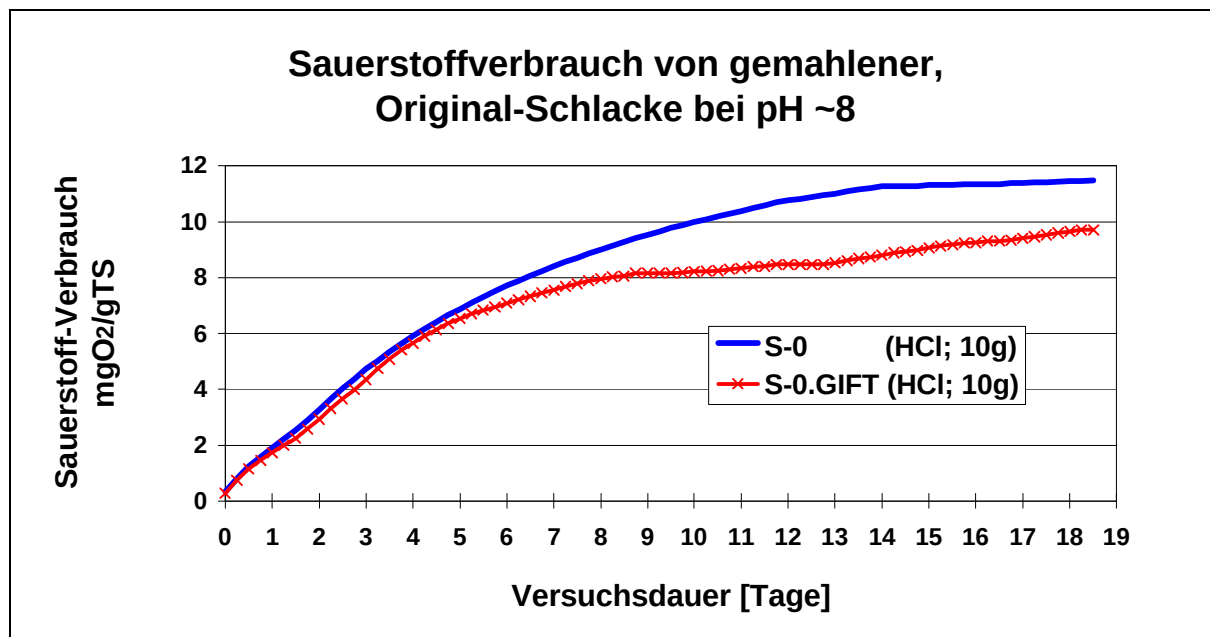


Abbildung 4.17 Vergleich von vergifteter Schlacke mit Originalschlacke

Ein Vergleich der DOC¹-Werte im Eluat nach ÖNORM S 2072 zeigt, daß bei anaerober Lagerung (S-N) und höheren Temperaturen (S-T) der Gehalt an löslichen Kohlenstoffverbindungen leicht zunimmt. Eine mögliche Ursache dafür könnte die Zerlegung von hochmolekularen Verbindungen infolge der hohen pH-Werte und Temperaturen sein. Die DOC-Werte der CO₂-begasten Schlacke zeigen dagegen eine Verringerung der leichtlöslichen Kohlenstoffverbindungen von über 200 mg C/kg auf Werte unter 60 mg C/kg. Durch die CO₂-Begasung wurde der pH-Wert in der Schlacke abgesenkt und es kam zum mikrobiellem Abbau der löslichen Kohlenstoffverbindungen.

unbehandelte Schlacke	S-0	S - G.1	S - G.2.3	S - G.2.4	S - T	S - T.G.1	S - N.2	S - N.4
DOC in mg/kg	215	322	61	100	513	452	347	324

gelaugte Schlacke	Mittelwert Laug123	L - 0	L - G.1	L - G.2	L - T	L - N
DOC in mg/kg	355	76	72	50	370	103

Tabelle 4.31 DOC-Werte im Eluat nach ÖNORM S 2072

Anaerob-Versuche:

Die Versuche wurden in Erlenmeyerkolben mit angeschlossener Gaserfassung durchgeführt. Für die Anaerob-Versuche wurde ebenfalls gemahlene Originalschlacke verwendet. 10 g gemahlener Originalschlacke (S-0.Mix) und 100 ml H₂O wurden einmal mit 16 ml 1N HNO₃ und ein zweitesmal mit 16 ml 1N HCl auf pH < 8 angesäuert und die Schlackesuspension mittels Magnetrührer in Bewegung gehalten.

¹ Als DOC wird hier der im Eluat nach ÖNORM S2072 auslaugbare organische Kohlenstoff bezeichnet.

Da der leicht verfügbare TOC von ca. 0,2 bis 0,5 g/kg (ÖNORM-Eluat) auch mikrobiell verfügbar sein sollte, ergibt sich rein rechnerisch eine Gasbildung von ca. 4 - 9 ml Gas (CO_2 , CH_4) für den Versuchsansatz mit 10 g Schlacke. Bei einer Versuchsdauer von 3 Wochen konnte aber keine Gasbildung beobachtet werden.

In einem zweiten Versuchsansatz wurde die Probe mikrobiell beimpft. Die Schlacke zeigte nach anfänglichem Gasverbrauch (Verbrauch von Restsauerstoff im Probengefäß) meßbare Gasbildung. Die Menge an gebildetem Gas entspricht aber genau der Menge, welche im parallel durchgeführten Blindansatz (Bakteriensuspension in H_2O) gebildet wurde.

Orientierende Untersuchungen zur Spezifikation des organischen Kohlenstoffs (Literaturwerte)

Da in diesem Projekt keine Untersuchungen zur Identifizierung des Organischen Kohlenstoffs durchgeführt wurden, sollen an dieser Stelle bereits vorhandene Untersuchungen aus der Literatur kurz zusammengefasst werden.

Zuerst erfolgt eine Definition der in der Literatur häufig verwendeten Begriffe:

Der in der Schlacke enthaltene Kohlenstoff kann in anorganischen und organischen Kohlenstoff unterschieden werden. Zum anorganischen Kohlenstoff zählt elementarer Kohlenstoff, Karbonat-Kohlenstoff und Karbid-Kohlenstoff. Unter organischem Kohlenstoff versteht man den in organischen Verbindungen enthaltenen Kohlenstoff.

- Charakterisierung kohlenstoffhaltiger Bestandteile durch Priester et.al. (1996):

Bestimmung von $C_{\text{carbonat.}} + C_{\text{carbid.}}$: - durch Behandlung der Schlacke mit halbkonzentrierter Salzsäure zersetzt sich der Karbonat- Kohlenstoff zu CO_2 und der Karbid- Kohlenstoff (salzartige Karbide) zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen. Der elementar vorliegende Kohlenstoff bleibt ebenso wie der organisch gebundene bei der Säurebehandlung unverändert. Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes vor und nach der Säurebehandlung erfolgte durch Verbrennen der Feststoffproben bei 1200°C im Sauerstoffstrom.

Mittelwert aus 3 MVA's; Werte für frische Schlacke:

$C_{\text{ges.}}$	1,64%
$C_{\text{elem.}} + C_{\text{org.}}$	0,68%
$C_{\text{carbonat.}} + C_{\text{carbid.}}$	0,96%

Eine Unterscheidung zwischen $C_{\text{elem.}}$ und $C_{\text{org.}}$ erfolgte durch Erwärmen der Schlacke auf 600°C in Argonatmosphäre. Dabei verdampft organische Substanz, während elementarer Kohlenstoff oder Kohlenstoff, der in großen Molekülen gebunden ist, unverändert bleibt. Bei einem solchen Versuch mit frischer Schlacke konnte keine Abnahme des Kohlenstoffs festgestellt werden. d.h. daß der Kohlenstoff elementar oder in großen organischen Molekülen gebunden (z.B. Karpatit $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$) vorliegt. In der gealterten Probe konnte ein Anteil an abbaubarem Kohlenstoff von $<0,1$ bis $0,2\%$ festgestellt werden.

- Kowalczyk et.al. (1995) versuchte eine Differenzierung zwischen dem gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) und dem abbaubaren organischen Kohlenstoff (AOC).

Dieser wird aus der Differenz von TOC und RC berechnet.

Der Restkohlenstoff RC wird dabei definiert als Massenanteil der Schlacke nach Tempern bei 850°C unter Stickstoffstrom.

TOC	Werte zwischen 0,5 und 1,5 %
AOC	0,1 bis 0,4%

- Belevi et al. (1993) untersuchten Probebohrungen an Schlackemonodeponien, wobei das Material eluiert wurde, anschließend das abfiltrierte Eluat mit einem Inoculum versetzt und 14 Tage lang geschüttelt wurde. Die untersuchte Deponie war bereits 10 Jahre alt. TC, TIC und TOC unterschieden sich nicht wesentlich von einer nicht gealterten MVA-Schlacke. Die Eluate zeigten eine Abnahme des DOC von anfänglich 13-18 mg/l auf Werte von 6 bis 10 mg/l.

Zusammenfassung:

Beim Vergleich von unterschiedlichen Literaturangaben, muß besonderer Wert auf die Herkunft der untersuchten Schlacken gelegt werden. Untersuchungen an Schlacken aus verschiedenen MVA's (auch unterschiedlichen Alters) zeigen unterschiedliche Ausbrandqualitäten, weshalb ein Vergleich mit der in diesem Projekt untersuchten Schlacke nur bedingte Aussagekraft besitzt.

Alle Untersuchungen zeigen jedoch übereinstimmend einen relativ geringen Anteil an mikrobiell verfügbarem Kohlenstoff in der Schlacke und bestätigen die in diesem Projekt durchgeführten Versuche im Saproten.

4.7 Langzeitverhalten und Veränderungen der Alkalinität

Die Alkalinität bzw. das Säureneutralisationsvermögen der Schlacken entspricht der Äquivalentsumme aller vorhandenen Basen, die bei einer Titration mit Säure bis zu einem bestimmten pH-Wert neutralisiert werden. Basen können entweder in Lösung (zum Beispiel Hydroxidionen) oder fest als Partikel (z.B. Karbonate) vorliegen.

Aufgrund der experimentell bestimmten Alkalinität und bekannter Säureeintrags- und Säurebildungsrate aber auch Basenauswaschung ist es möglich, abzuschätzen, wie lange es dauert, bis die Schlacke, bzw. das Sickerwasser einen bestimmten pH-Wert erreicht und größere Mengen an Schwermetallen ausgewaschen werden.

4.7.1 Alkalinität und Pufferbereiche in der Schlacke

Für die Eluierbarkeit von Schwermetallen ist vor allem der pH-Wert unter 6 von Interesse bzw. der Pufferbereich bis zu diesem pH-Wert, da erst unterhalb dieses pH-Wertes mit erhöhtem Schwermetallaustrag (aus der Deponie) zu rechnen ist. Untersuchungen von Hirschmann (1997) zeigen, daß durch kontinuierliche Auswaschprozesse bestimmte Schwermetalle, insbesondere Cu, Ni, Zn, bei pH 5,5 (durch Auflösung von Karbonaten) in erhöhtem Ausmaße freigesetzt werden.

Die Pufferbereiche die bis zu diesem pH-Wert von Interesse sind, der Hydroxid- und der Karbonatpuffer, sollen im folgendem näher untersucht werden.

Pufferbereich pH	Puffersubstanz	Eigenschaften des Pufferbereiches	Pufferreaktion
Alkali-Erdalkali- Hydroxide-Oxide 13 - 9	z.B. Ca(OH)_2 , CaO hier auch $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Lösung der Hydroxide Umwandlung der Oxide zu Hydroxiden	$\text{Ca(OH)}_2 \text{ in } \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$
Kalziumkarbonat 8,6 - 6,2	CaCO_3	Abhängigkeit vom CO_2 - Partialdruck Puffergeschwindigkeit abhängig von der Karbo- natverteilung	$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$
Silikatpufferbereich 6,2 - 5,0	primäre Silikate (z.B. Feldspäte)	Freisetzung basischer Kationen aus dem Kris- tallgitter und deren Protonisierung	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2 \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^- + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ [Kaolinit]
Austauscher- Pufferbereich 5,0 - 4,2	Silikat. Restminerale sek. Tonminerale	Pufferung durch Restmi- neralverwitterung primärer Silikate Al-Ionen-Freisetzung aus Tonmineralen und Neubil- dung von Hydroxo-Al- Polymeren	
Aluminium- Pufferbereich 4,2 - 2,8	Al-Hydroxide Tonminerale	Pufferung durch sekundä- re Tonminerale, gleitende Übergänge zum Austau- scher-Pufferbereich	$2 [\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+} + 30 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 12 \text{Al}^{3+} + 35 \text{H}_2\text{O}$
Eisen-Pufferbereich < 3,0	Fe-Oxide-Hydroxide	Pufferung durch Auflösung der Fe-Oxi-Hydroxide	$\text{FeOOH} + 3 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 5 \text{H}_2\text{O}$

Tabelle 4.32 Pufferbereiche in der Schlacke (nach Ulrich 1982)

4.7.2 Kalk - Kohlensäure - Gleichgewicht (Karbonat-Puffer)

Der Titrationsverlauf von MVA-Schlacke zeigt die gleichen Pufferbereiche und Äquivalenzpunkte wie Karbonat-Salze (z.B. CaCO_3 , Na_2CO_3 ,...). Dieser Verlauf ist sowohl bei gealterter (CO_2 -begaster) als auch bei nicht gealterter Schlacke zu erkennen.

Aus Abbildung 4.18 ist weiters ersichtlich, daß die Säureneutralisationskapazität der Schlacke bis pH 6 durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht bestimmt ist, bzw. die Gehalte an (Ca, Mg) - Karbonaten im wesentlichen die Höhe der mittel- bis langfristigen Pufferkapazität bestimmen.

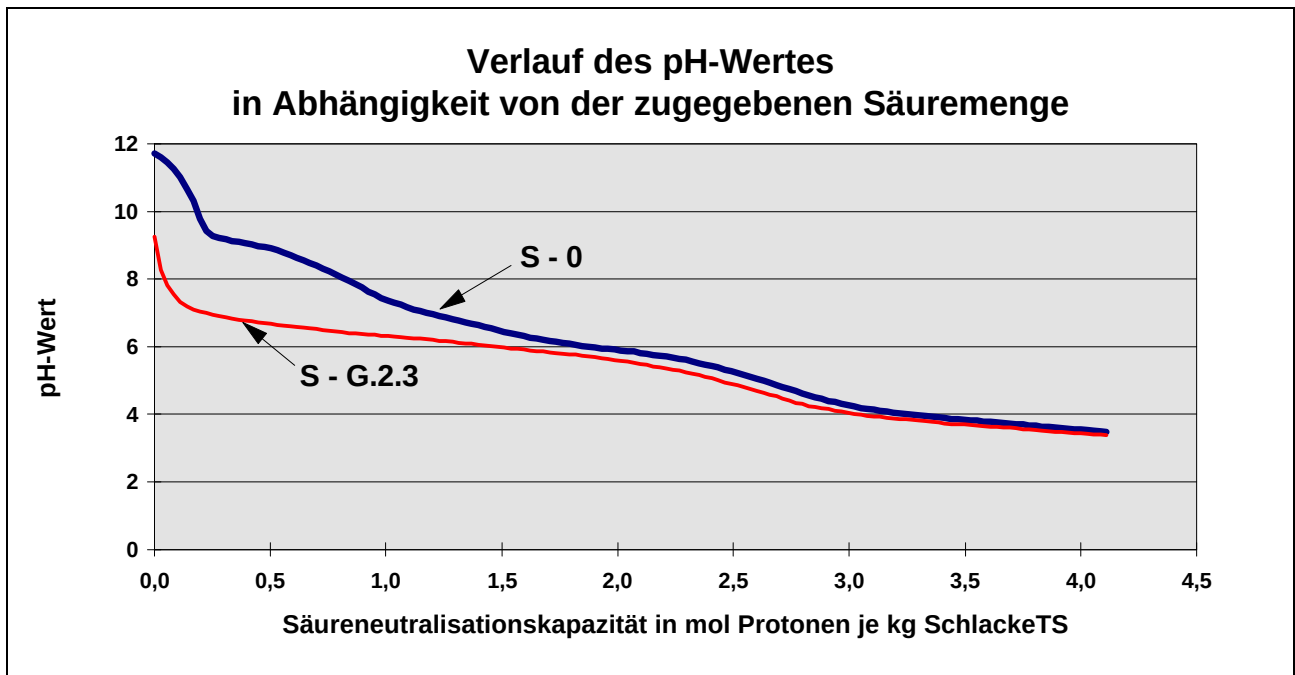


Abbildung 4.18: Verlauf des pH-Wertes bei konstanter Säurezugaberate¹

4.7.3 Veränderung der SNK durch künstliche Alterung

	SNK 8,3 [mol/kg]	SNK 4,0 [mol/kg]
S - 0.Mix	1,20	3,90
S - G.1	0,94	3,96
S - G.2.1,2	0,28	3,57
S - G.2.3	0,20	3,53
S - G.2.4	0,21	3,75
S - T	0,66	3,67
S - N.4	1,03	3,67
L - 0	0,71	3,60
L - G.1	0,38	3,41
L - G.2	0,24	3,18
L - T	0,60	3,41
L - N	0,80	3,44
F - 0	2,30	5,87
F - G.1	1,93	5,52
F - G.2	0,57	5,43
F - T	1,20	5,48
F - N	2,03	5,82
EFA	0,56	5,31
Zement	nb.	18,48

Tabelle 4.33 Veränderung der Säureneutralisationskapazität durch künstliche Alterung

¹ Da die Titration innerhalb von 24 Stunden erfolgte konnten sich keine Gleichgewichte bei den einzelnen pH-Werten einstellen, weshalb die pKs-Punkte nach unten verschoben sind. D.h. Die Puffer die bis zu einem bestimmten pH-Bereich aufgelöst sein sollten, wurden erst bei tieferen pH-Werten vollständig umgesetzt.

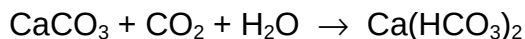
4.7.4 Auswirkungen der CO₂-Begasung

Der TIC betrug vor der Alterung bereits 0,92 % und stieg durch die Karbonatisierung je nach Dauer und CO₂-Konzentration unterschiedlich stark an. Die TIC-Bestimmung einer mittels CO₂-Elution karbonatisierten Probe zeigte, daß auch bei 4 wöchiger Begasung von unzerkleinerter Schlacke mit 100% CO₂ keine vollständige Karbonatisierung erreicht wurde.

Schlackeproben	pH-Wert	OH ⁻ mmol/l	TIC %	TIC mmol/kg	SNK 8,3 mmol/kg	SNK 6,0 mmol/kg	SNK 4,0 mmol/kg
S-0.1	12,6	40					
S-0.14 bzw. S-0.mix	12,2	16	0,92	770	1200	2340	
S-G.1	10,9	1	1,24	1030	940		
S - G.2.3	8,4		1,66	1380	200	2210	
S - G.2.4	8,3		1,78	1480	210		
CO ₂ -Elution (gem. Schlacke + 100 % CO ₂)	6,5		2,2	1830			
Laug123	12,2	16					
L-0	11,6	4	1,07	890	710		
L-G.2	8,2		1,38	1150	240		

Tabelle 4.34 Entwicklung von pH-Wert, TIC und SNK durch die künstliche Alterung

Durch die CO₂-Begasung wurden keine zusätzlichen Hydroxide karbonatisiert, sondern die schon vorhandenen Karbonate in Hydrogenkarbonate umgewandelt.



Dies zeigt sich auch in der Verdopplung des TIC auf von 770 auf 1480 mmol/kg, wobei für jedes Kalziumcarbonat bei pH 12,2 zwei Hydrogenkarbonate bei pH 8,3 gebildet werden.

Da in der mit CO₂-begasten Schlacke bei pH 8,3 praktisch alle Karbonate (theoretisch 99%) bereits als Hydrogenkarbonat vorliegen, werden sie bei der Titration mit HNO₃ nicht mehr erfaßt und tragen somit auch nicht zur SNK 8,3 bei. Dies erklärt auch die Verringerung der SNK_{8,3} von CO₂-begaster Schlacke um 1 mol H⁺/kg gegenüber der Originalschlacke. Der gleiche Vorgang der Reduzierung der SNK 8,3 durch Hydrogenkarbonatbildung ist bereits bei der mit Luft begasten Schlacke (CO₂-Konzentration = 0,03%) festzustellen. Dabei erhöhte sich der TIC um 260 mmol C/kg bei gleichzeitiger Reduzierung der SNK_{8,3} um genau diesen Betrag.

Bei Titration der Schlacke mit HNO₃ bis pH 4, werden die durch die CO₂-Begasung entstandenen Hydrogenkarbonate in Kohlensäure umgewandelt und aufgrund der geringen Löslichkeit¹ der Kohlensäure als CO₂ ausgetrieben.



Deshalb zeigen frische und begaste Schlacken bei Titration bis pH 4,0 ähnlichen Säureverbrauch.

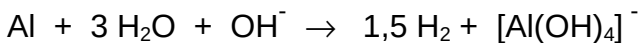
¹ Unter atmosphärischen Bedingungen sind 1,7g CO₂/l löslich jedoch nur 0,3% davon liegen als H₂CO₃* vor (Konzentration ca. 0,01mmol/l; berechnet aufgrund des CO₂-Partialdruckes)

Die Geschwindigkeit der Karbonatisierung **in der Deponie** wird vom CO₂-Eintrag des Niederschlagswassers bestimmt, eventuell durch geringe mikrobielle Aktivitäten forciert, aber auch durch CO₂-Gasdiffusion in die Deponie hinein beeinflusst. Aussagen darüber sind zur Zeit Spekulationen und sind in weiteren Forschungsprojekten zu klären.

4.7.5 Weitere SNK- bzw. pH-absenkende Prozesse

4.7.5.1 Metalloxydation

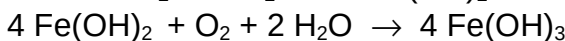
Oxidation von Aluminium:



Diese Reaktion läuft in den ersten Wochen ab. Die Bildung von Aluminiumhydroxid senkt die Alkalinität der Schlacke nicht, sondern stellt einen Puffer im sauren pH-Bereich (pH < 4,2) dar.

Oxidation von Eisen:

Angriff von metallischem Eisen durch lufthältiges Wasser führt zur Bildung von Eisen(III)-oxid-Hydrat FeO(OH) und Fe₂O₃·H₂O (Rost).



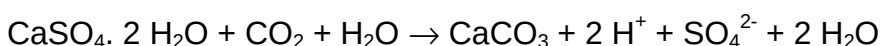
Auch die Oxidation von Eisen hat keinen Einfluß auf die Pufferkapazität der Schlacke, weil für jedes Proton, das durch die Oxidation aufgebraucht wird, eines durch die Hydrolysereaktion freigesetzt wird. Im sauren pH-Bereich bewirkt das Eisenhydroxid eine schwache Pufferung, die aber wegen der Unlöslichkeit dieser Phase erst bei pH 3 eintritt.

4.7.5.2 Sulfidoxidation

Der Gehalt an Sulfiden in der Probe S-0.mix beträgt 1,5 g S²⁻/kg (= 0,047 mol/kg). Gemessen wurde in der Schlacke eine maximale Sulfidabnahme von 1 g S²⁻/kg (= 0,031 mol/kg). Pro Sulfid S²⁻ entstehen bei der Oxidation zwei Protonen H⁺ und somit maximal 94 mmol H⁺ pro kg Schlacke bzw. aus der gemessenen Sulfidoxidation von **62 mmol H⁺/kg**.

4.7.5.3 Reaktionen des Gips

Bei Kontakt mit Wasser und Kohlendioxid kommt es zur Umfällung von Gips (CaSO₄·2H₂O) in Kalk, da Calciumkarbonat wesentlich schlechter löslich ist als Gips¹, wobei pro umgesetztem Sulfat zwei Protonen freigesetzt werden und somit eine pH-Absenkung stattfindet.



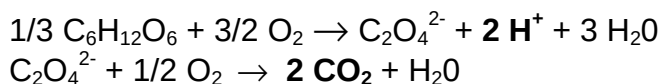
¹ Die Gipslöslichkeit beträgt 2 g CaSO₄/l (Jander & Blasius, 1985).

Die Zunahme der SO_4^{2-} -Konzentrationen im S 2072-Eluat durch CO_2 -Begasung beträgt 82 mmol/kg. Davon können max. 31 mmol durch Sulfidoxidation entstehen. Wird die Differenz von 51 mmol/kg auf die Gipsumfällung umgelegt, entstehen somit 100 mmol H^+ /kg. Wie hoch die „Gipskarbonatisierung“ tatsächlich ist, kann aufgrund der bisher vorliegenden Untersuchungsergebnisse nicht bilanziert werden, da der Sulfatgehalt im Eluat im wesentlichen durch die Gipslöslichkeit bestimmt ist, wie folgendes Rechenbeispiel zeigt.

Bei einem Wasser- zu Feststoffverhältnis von 1 zu 10 sind bei gegebener Gipslöslichkeit (15 mmol/l) 150 mmol/kg eluierbar. Vergleicht man den als Gips vorliegenden Anteil, berechnet aus Gesamtschwefelgehalt abzüglich des Sulfidanteils = 120 mmol Gips /kg, so zeigt sich, daß bei diesem W/S-Verhältnis praktisch der ganze Gips löslich sein müßte. Gemessen wurden aber nur eine Sulfatkonzentration im Eluat der CO_2 -begasteten Schlacke von 8,2 mmol/l. Die Ursache dafür, daß nicht der gesamte Gips in Lösung gegangen ist, liegt möglicherweise darin, daß die Schlacke in Originalkorngröße eluiert wurde und der in Schlackestücke eingeschlossene Gips nicht eluiert werden konnte. Ein Teil des Calciumsulfats könnte auch als Semihydrat oder Anhydrit vorliegen.

4.7.5.4 Mikrobielle Prozesse

Mikrobielle Prozesse beim Abbau von organischem Material sind sehr vielfältig. Eine sehr vereinfachte Darstellung des mikrobiellen Abbaues soll als Bilanzgleichung dienen.



Der gesamte TOC in der Originalschlacke beträgt knapp 1 mol/kg (=11 g/kg). Bei der Annahme, daß beim Abbau von einem Mol Kohlenstoff zwei Mol Protonen (H^+) entstehen, ergibt sich eine Verringerung der SNK um 2 mol/kg. Dies würde bei der gemessenen $\text{SNK}_{8,3}$ von 1,2 mol/kg und $\text{SNK}_{6,5} = 2,2$ mol/kg eine pH-Absenkung auf einen Wert zwischen 8,3 und 6,5 bedeuten.

Durch die Sapromatversuche, aber auch durch die DOC-Gehalte im ÖNORM S2072-Eluat, konnte gezeigt werden, daß kurzfristig nur ca. 500 bis 700 mgTOC/kg für den mikrobiellen Abbau zur Verfügung stehen. Dies würde eine Verringerung der SNK von 0,04 bis 0,06 mol/kg bedeuten.

Da beim hohen pH-Wert frischer Schlacke kein mikrobieller Abbau stattfindet, wird möglicherweise ein Teil des verfügbaren löslichen TOC ausgewaschen, bevor der pH-Wert durch Karbonatisierung entscheidend abgesunken ist. Diese Möglichkeit ist aber nur für Schlackedeponien in niederschlagsreichen Gebieten und geringer Schütthöhe relevant wie folgendes Rechenbeispiel zeigt.

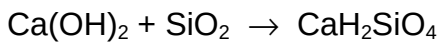
Als leicht löslicher TOC (=DOC) wurde ein Wert von 500 mg/kg (=50 mg/l) angenommen.

	Versickerungsmenge ¹	Austrag pro Jahr	Dauer des Austrags
Szenario 1:	0,4 l/kg,a	20 mgTOC /kg,a	25 Jahre
Szenario 2:	0,002 l/kg,a	0,1 mgTOC /kg,a	5000 Jahre

¹ Die Werte für die Sickerwassermenge von klimatologisch unterschiedlichen Gebieten, wurden der Arbeit von Huber (1996) entnommen; siehe Kapitel 4.7.5.7 Einfluß von Niederschlagswasser

4.7.5.5 Zementierungsprozeß - Bildung von CASH-Phasen

Die SNK bei pH 4,0 zeigt bei fast allen gealterten Proben eine Abnahme gegenüber der Originalprobe. Die Ursache hierfür liegt nicht wie bei der Verringerung der $SNK_{8,3}$ in der Umwandlung von Carbonat in Hydrogencarbonat, sondern könnte durch die Bildung von Calciumsilikatphasen bedingt sein; eine Reaktion, die für basische Systeme, die Kalzium und Silizium enthalten, typisch ist. (Baccini & Gamper, 1994)



Silikate puffern im pH-Bereich unter pH 6 (siehe Tabelle 4.32) und werden bei der Bestimmung der SNK bei pH 4,0 nur teilweise erfaßt. Eine genaue meßtechnische Bestimmung und Quantifizierung dieser Reaktionen und die Auswirkung auf die SNK war im Rahmen dieses Forschungsprojekts nicht möglich.

4.7.5.6 Verwitterung der verglasten Anteile

Baccini & Gamper (1994) unterscheiden hier verschiedene Phasen, welche der Alterung unterliegen:

amorphe bzw. schlecht kristalline Phasen:

Trübung in den glasigen Schmelzprodukten nach kurzer Lagerungszeit (Wochen bis Jahrzehnte), Bildung gelartiger Verbindungen, sowie Aufwachsen nadeliger, tafeliger Silikatkrystalle und in kugelige Entgasungsporen hineinwachsende, dichte, nadelige Silikatkrystallsäume. Diese Prozesse sind auch aus vulkanischen Ablagerungen mit amorpher oder schlechtkristalliner Struktur bekannt.

Kristalline Phasen:

Innerhalb kurzer Zeit sind keine Veränderungen der im Ofen gebildeten, kristallinen Silikatphasen feststellbar, obwohl sie bei den hohen pH-Werten von Schlacke wenig stabil sind. Umkristallisationen der Silikate zu Tonmineralien, bzw. deren Verwitterung, sind nach längeren Zeiträumen als bei den amorphen Phasen ebenfalls zu erwarten.

Zevenbergen et al. (1995):

Zevenbergen stellte bei 12 Jahre alten Schlacken die Verwitterung von Glasphasen zu tonähnlichen Strukturen fest, in welchen die ursprünglich in der Glasmatrix eingeschlossenen Schwermetalle nun feinsuspendiert in Form von Kalciumsalzen und Karbonaten vorliegen. Dieser Alterungsprozeß vollzieht sich langsam und ist auch schwer zu beschleunigen. (Lagerung der Schlacke bei einer Temperatur von 80°C über zwei Monate reichte nicht aus, um derartige Alterungserscheinungen feststellen bzw. quantifizieren zu können.)

4.7.5.7 Einfluß von Niederschlagswasser

Für die nachfolgenden Modellrechnungen ist als wichtigster Parameter die in die Deponie eindringende Niederschlagsmenge (=Versickerungsmenge) von Interesse. Da es in Österreich hinsichtlich der meteorologischen Verhältnisse große Unterschiede gibt, werden in der Modellrechnungen zwei Extremstandorte ausgewählt. Die verwendeten Daten stammen aus der Arbeit von Huber (1996).

Als niederschlagsarm (arides Klima) mit hoher potentieller Evapotranspiration kann das Gebiet östlich von Wien bezeichnet werden. In unserem Beispiel Großenzersdorf mit einem fünfjährigen Niederschlags-Jahresmittel von 550 mm pro Jahr. Im Gegensatz dazu gilt z.B. Salzburg als niederschlagsreich mit 1350 mm pro Jahr (geringe Evapotranspiration). Als Schüttdichte für beide Szenarien wurde ein Wert von 1700 kg/m³ angenommen.

Szenario 1: Salzburg ohne Deponieabdeckung
angenommene Versickerungsmenge = 700 l/m²,a
Ablagerungshöhe **1 m** → Sickerwassermenge = **0,4 l/kg,a**

Szenario 2: Großenzersdorf mit Deponieabdeckung¹
angenommene Versickerungsmenge = 70 l/m²,a
Ablagerungshöhe **20 m** → Sickerwassermenge = **0,002 l/kg,a**

Säureeintrag über Niederschlag

Als Worst-Case-Szenario wird ein pH-Wert von 4 im Niederschlag angenommen, wie er zeitweise in besonders belasteten Gegenden gemessen wird. Ein pH-Wert von 4 bedeutet eine Protonenkonzentration von 10⁻⁴ mol H⁺ /l.

	Versickerungsmenge	Konzentration der Protonen H ⁺ im Niederschlag	Zeitraum bis SNK _{8,3} = 1,2 mol/kg aufgebraucht ist
Szenario 1:	0,4 l/kg,a	10 ⁻⁴ mol H ⁺ /l	30.000 Jahre
Szenario 2:	0,002 l/kg,a	10 ⁻⁴ mol H ⁺ /l	6.000.000 Jahre

Daraus ist zu erkennen, daß eine pH-Erniedrigung bzw. die **Verringerung der SNK durch sauren Niederschlag zu vernachlässigen** ist, sofern die Auswaschung von puffernden Verbindungen aus der Schlacke nicht berücksichtigt wird (dazu siehe weiter unten).

Obwohl Schlackedeponien hauptsächlich unter dem Einfluß von Niederschlagswässern stehen und diese nur in großen Zeiträumen in der Lage sein könnten, den pH der Schlacke auf 4 zu senken, ist nicht auszuschließen, daß Schlacke - zum Beispiel auf Mischdeponien - mit Sickerwässern in Kontakt kommt, die einerseits bei gleichen pH-Werten wie Niederschlagswässer die SNK von alkalischen Materialien wesentlich rascher aufbrauchen. Dies hängt damit zusammen, daß organische Säuren schwache Säuren sind, also nur zu einem geringen Prozentsatz dissoziiert sind. Es befinden sich also zusätzlich zu den dissoziierten Wasserstoffionen, welche den pH-Wert bestimmen, auch undissoziierte H⁺-Ionen in der Lösung, welche die SNK von alkalischen Materialien zusätzlich angreifen. Darüberhinaus kommt es zur Komplexbildung von organischen Säuren mit einigen in der Schlacke enthaltenen Schwermetallen, was ebenfalls die Schwermetallmobilität erhöht.

¹ Die Art der Deponieoberfläche hat in niederschlagsarmen Gebieten einen entscheidenden Einfluß auf die Versickerungsmenge. Da Deponien in der Regel nach Befüllungsende mit einer Deponieabdeckung versehen werden, soll für das Szenario mit geringer Niederschlagsmenge die Einsickerwassermenge durch eine Deponieabdeckung noch weiter reduziert werden. Zusätzlich wird die auf 1kg Schlacke anfallende Sickerwassermenge auf eine modellhafte Deponiehöhe von 20m bezogen.

Auswaschung des Puffers (Austrag von Pufferkapazität über Niederschlagswasser)

Als wesentlichste Puffer bis pH 6 wurden der Hydroxid- und der Karbonatpuffer bereits ausgewiesen. Der Einfluß der Auswaschung auf die SNK (und eine pH-Wert-Absenkung), ist aus der Differenz der SNK zwischen den Proben S-0 (=Original) und L-0 (mit Wasser im Verhältnis 1:10 gelaugte Schlacke) ersichtlich.

Der Puffer, der in diesem hohen pH-Bereich ausgewaschen wird ist im wesentlichen der Hydroxidpuffer. Die während der Behandlung eluierten Hydroxide lassen sich über den pH-Wert im Eluat berechnen. Aus dem Anfangs-pH-Wert von 12,2 bis 12,6 der Originalschlacke (S-0) berechnet sich eine Hydroxidkonzentration im ÖNORM S2072-Eluat von 0,02 - 0,04 mol/l. Dies entspricht einer durchschnittlichen OH^- -Auslaugung von 0,3 mol/kg (bei einem Wasser zu Feststoffverhältnis von 10:1). Die gemessene Differenz $\text{SNK}_{4,0}(\text{S-0}) - \text{SNK}_{4,0}(\text{L-0})$ beträgt 0,3 mol/kg und bestätigt somit das teilweise Auswaschen des Hydroxidpuffers.

Die Bilanzierung der SNK bei pH 8,3 deutet außerdem darauf hin, daß ein Teil des Hydroxidpuffers bei einem W/F-Verhältnis von 10:1 noch nicht gelöst ist. Der Anteil an Carbonaten beträgt 0,8 mol/kg und die Gesamt- $\text{SNK}_{8,3} = 1,2$ mol/kg. Das bedeutet eine Differenz von 0,4 mol/kg.

Die Differenz $\text{SNK}_{8,3}(\text{S-0}) - \text{SNK}_{8,3}(\text{L-0}) = 0,5$ mol/kg (0,2 mol mehr als bei der SNK bei pH 4) ist im wesentlichen auf die Zunahme des TIC, während der Laugung durch Eintrag von Luft- CO_2 und die Bildung von Hydrogencarbonaten zurückzuführen. Die Erhöhung des TIC betrug 0,12 mol/kg.

Um die Zeitdauer abschätzen zu können in der die Hydroxide ausgewaschen werden, ist die Kenntnis der Hydroxidkonzentration (und damit des pH-Wertes) in Abhängigkeit von der Karbonatisierungsgeschwindigkeit auf der Deponie notwendig. Da uns diese Daten nicht zur Verfügung stehen, wird von einer mittleren OH^- -Konzentration von 0,02 mol/l ausgegangen, welche im Eluat nach ÖNORM S 2072 gemessen wurden. Als Gesamtgehalt an Hydroxiden werden 0,4 mol/kg angenommen.

Für die beiden oben dargestellten klimatologischen Szenarien lassen sich nun folgende Zeithorizonte für die Auswaschung der Hydroxide berechnen.

	Versickerungsmenge	Dauer des OH^- -Austrags
Szenario 1:	0,4 l/kg,a	50 Jahre
Szenario 2:	0,002 l/kg,a	10000 Jahre

Die Karbonatisierung der Hydroxide erfolgt aber wesentlich rascher als die Hydroxidauswaschung, wie die Zunahme des TIC zeigte. Da die Carbonate aber schlechter löslich sind als die Hydroxide, wird der Hydroxidpuffer durch teilweise Umwandlung in einen Karbonatpuffer vor rascher Auswaschung geschützt.

Der Zeitraum für die Auswaschung des Karbonat-Puffers läßt sich aus dem TIC-Wert der Originalschlacke (=Gesamtgehalt an Karbonaten) und der Karbonat-Konzentration im Eluat berechnen. Da in diesem Projekt keine Karbonat-Konzentrationen im Eluat bestimmt worden sind, sollen für eine näherungsweise Abschätzung Werte aus der Literatur verwendet werden. Johnson (1993) und Hirschmann (1997) geben praktisch identische Werte für die Karbonatkonzentration im Eluat an (von ca. 0,2 mmol/l bei pH 11 steigend auf 3 mmol/l bei pH 8). Die Berechnung der Karbonatauswaschung über die Calcium-Konzentration im Eluat erscheint nicht sinnvoll, da diese von der Gipslöslichkeit beeinflusst wird.

Als Karbonatgesamtgehalt wird für die Berechnung der TIC-Gehalt der Originalschlacke verwendet. Dieser beträgt 0,92 % C (=0,77 mol CO_3^{2-} /kg). Aus den zwei Szenarien mit unterschiedlicher Versickerungsmenge ergeben sich demnach folgende Zeiträume für die Auswaschung der Karbonate:

	Versickerungsmenge in l/kg,a	(pH) Austrag pro Jahr in mmol CO_3 /kg,a	Dauer des Austrags
Szenario 1:	0,4	(pH=11) 0,08 (pH=8) 1,2	10.000 Jahre 1.000 Jahre
Szenario 2:	0,002	(pH=11) 0,0004 (pH=8) 0,006	2.000.000 Jahre 130.000 Jahre

Diese Modellrechnungen (Worst-Case) zeigen, mit welchen Zeiträumen unter gegebenen Annahmen gerechnet werden muß bzw. welche Prozesse bei der Ablagerung von Schlacke in Form einer Monodeponie von besonderem Interesse sind. Besonders zu beachten ist die **Annahme der homogenen Durchströmung des Deponiekörpers**. Die zeitliche Sickerwasserentstehung ist im wesentlichen durch die meteorologischen Verhältnisse des Standortes geprägt. Entscheidend für die Auslaugung von Schwermetallen ist neben der Versickerungsmenge die **hydrologische Frage** nach der Art, in der das Wasser den Deponiekörper durchfließt, bzw. mit welchen Anteil der Müllverbrennungsschlacke das Sickerwasser in Berührung kommt. Aus den Untersuchungen an (Hausmüll)deponien, aber auch aus der Bodenkunde, ist bekannt, daß es in Böden wie in Deponien zur Schichtbildung (Stauhorizonte), aber auch zur Entstehung von freien Sickerwasserwegen (Klüfte) kommt.

Würden bevorzugte Sickerwasserwege in die Rechnung miteinbezogen, so wäre mit einer örtlich schnelleren Abnahme der SNK bzw. des pH-Wertes zu rechnen, aber durch die gleichzeitig stattfindende größere Verdünnung möglicher mobilisierter Schwermetalle sind diese in geringerer Konzentration im Sickerwasser zu erwarten.

5 Zusammenfassung und Schlußdiskussion

5.1 Künstliche Karbonatisierung

Die Schlacke enthält nach dem Schlackebad rund 4,5 % Calciumhydroxid, welches an der Luft großteils sehr rasch zu Calciumkarbonat (Kalk) umgefällt wird. Nach zwei Wochen Lagerung unter Luftkontakt ist der leicht verfügbare Anteil des Calciumhydroxids bereits karbonatisiert. Die künstliche Karbonatisierung durch CO₂-Begasung brachte nur mehr eine Umwandlung des Calciumkarbonates in Bikarbonat, wodurch sich der Karbonatgehalt (TIC) verdoppelte. Über 20 % des Calciumhydroxids waren durch Einschluß in Schlackekörner oder in verglasten Anteile trotz Kohlendioxidbegasung nicht karbonatisierbar. In der Deponie ist jedoch damit zu rechnen, daß langfristig auch diese 20 % einer Karbonatisierung zugänglich sind.

Der maximal erreichbare TIC der Schlackeprobe betrug 2,3 %. In der Deponie wird der maximale TIC aber nur erreicht, wenn vor Erreichen des pH-Wertes von 8,3 (bei pH 8,3 liegen 99 % des Karbonates als Hydrogenkarbonat vor = pH-Wert des Maximal-TIC's) keine Hydroxide ausgewaschen werden.

Auswirkung des ersten Reaktionsschrittes auf die Schlackequalität

Die rasche Umfällung des verfügbaren Calciumhydroxides zu Calciumkarbonat senkt den pH-Wert auf etwa 11,5. Die Löslichkeit der amphoteren Schwermetalle (Blei und Zink) ist in diesem Bereich bereits unter die Grenzwerte für Reststoffdeponien gesunken. Die Wasserstoffgasbildung ist nur mehr gering. Die Säureneutralisationskapazität bis pH 8,3 ändert sich durch den ersten Karbonatisierungsschritt nicht, sie wäre aber gleichzeitig wesentlich stabiler gegen Auswaschung, da die Löslichkeit von Calciumkarbonat geringer ist als die von Calciumhydroxid. Um diese Umfällung zu erreichen, wäre eine zwei- bis vierwöchige Lagerung mit Luftkontakt (geringe Schichtdicke) ausreichend. Da die zweite Reaktion vom Karbonat zum Bikarbonat (ohne versuchstechnische CO₂-Begasung) nur sehr langsam stattfindet, stellt sich dieser „Optimalpunkt“ ohnehin von selbst ein.

Auswirkung des zweiten Reaktionsschrittes auf die Schlackequalität

Die Reaktion des gebildeten Kalks zum Bikarbonat erhöht die Calciumlöslichkeit wieder, was zu einer erhöhten Auswaschung des Karbonatpuffers führt. Die Pufferkapazität verschiebt sich vom alkalischen in den leicht sauren Bereich (pH 8,3 - pH 6), in dem auch die Schwermetalllöslichkeit wieder zunimmt. Die zweite Reaktion sollte also keinesfalls künstlich forciert werden. Eine Ablagerung von vollständig karbonatisierter Schlacke mit pH 8,3 würde zu einer rascheren Auswaschung des Puffers führen. Verbunden damit wäre eine schnellere pH-Abnahme und infolgedessen eine relevante Erhöhung der Schwermetalllöslichkeit

5.2 Laugung

Durch die Laugung der grundsätzlich eher salzarmen Schlackeprobe (mit Wasser im Verhältnis 1:10), wurden 90 % des Chlorids, aber nur rund 5 % des Sulfats entfernt. Ein Einfluß auf die Schwermetallmobilität (z.B. durch verringerte Ionenstärke) konnte nicht nachgewiesen werden. Die SNK bei pH 4 nimmt durch den Austrag von Hydroxiden um 7 % ab.

5.3 Verfestigung

Die Verfestigung erhöht die Pufferkapazität der Schlacke um ca. 60% und führt zu einer geringeren Wasserwegsamkeit. Da interne chemische Prozesse die Pufferkapazität nicht maßgeblich senken und die Auswaschung physikalisch stark gehemmt ist, stellt die Verfestigung einen langfristig wirksamen Schutz vor einer Absenkung des pH-Wertes und einem erhöhten Schwermetallaustrag aus dem Deponiekörper dar.

5.4 pH-Wert-Absenkung durch Alterungsprozesse

Die Untersuchungen zeigten, daß nur 5 % des organischen Kohlenstoffs in der Schlacke biologisch abbaubar sind. Die dabei freiwerdende Säuremenge kann den pH nicht in einen Bereich absenken, bei dem die Schwermetallmobilität wesentlich erhöht wird. (Nur unvollständiger Ausbrand und damit verbunden höhere Anteile an biologisch abbaubarem Kohlenstoff führen zu höherem Säureeintrag.) Die Oxidation von Sulfiden, die wir während der Alterung beobachten konnten, führte ebenfalls zu keiner maßgeblichen pH-Wert-Erniedrigung. Lediglich der Austrag von Pufferkapazität (vor allem Hydroxide und Carbonate) durch Niederschlagswasser könnte den pH-Wert im Laufe von Jahrtausenden maßgeblich absenken. Wie sehr weitere Prozesse, wie zum Beispiel die *Bildung von CASH-Phasen*, die SNK maßgeblich beeinflussen, ist noch nicht geklärt.

	Gehalt in der Schlacke	Summe Protonen	Verringerung der SNK bei pH=8,3	Verringerung der SNK bei pH=4,0	prognostizierte pH- Absenkung vom Ausgangs- pH-Wert 12,5
	g/kg	mol/kg	SNK (8,3) = 1,2 mol/kg	SNK (4,0) = 3,9 mol/kg	
Sulfidoxidation					
max. Sulfidgehalt	1,5	0,09	8%	2%	> 11
gemessene Sulfidoxidation	1	0,06	6%	1,5%	> 11
Abbau von organischem Material					
theoretisch/max = TOC	11,6	1,9	161%	50%	6,5 - 8,3
realistisch = DOC	0,4	0,03	6%	2%	> 11
Auswirkung durch Schlackevorbehandlung					
CO₂-Begasung			83%	0%	gemessener ph=8,3
Auswaschung mit 10 l/kg			42%	7%	gemessener ph=11,6
Verfestigung	Erhöhung der SNK auf		SNK (8,3) = 2,3 mol/kg	SNK (4,0) = 5,9 mol/kg	

Tabelle 5.1 Maximale Verringerung der Säureneutralisationskapazität (SNK) durch Schlackealterung und -vorbehandlung

5.5 Schwermetallmobilität in der Schlacke und ihre alterungsbedingte Entwicklung

Zusammenfassend kann über die pH-Wert abhängige Mobilität (und das langfristige Emissionsverhalten) relevanter Schwermetalle in Schlacken folgendes gesagt werden:

Als sicher eingebunden und auch **langfristig kaum mobil** können folgende Schwermetalle angesehen werden:

Arsen und Zinn

Chrom und Quecksilber*** mit geringer Einschränkung

Die gemessenen Löslichkeiten bewegen sich auch bei pH 4 im Bereich der Trinkwassergrenzwerte.

* 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.

Als Schwermetalle **mittlerer Mobilität** wurden identifiziert:

Nickel

*Kupfer ** mit Einschränkung

Die Löslichkeit bei pH 4 beträgt 1-3 mg/l und überschreitet die Trinkwassergrenzwerte um den Faktor 10 - 20.

* 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 metallischem und sulfidischem Kupfer (30%) zu. Ob dieser frisch oxidierte Kupferanteil langfristig auch zu Malachit umgewandelt wird, ist nicht bekannt, aber nicht unwahrscheinlich.

Als relevante **Metalle mit hoher Mobilität** sind einzustufen:

Cadmium, Aluminium und Zink

*Blei ** mit Einschränkung

Die Grenzwerte für Trinkwasser werden bei pH 4 um das 100 bis 1000 fache überschritten. Cadmium ist normalerweise nur in geringen Mengen in der Schlacke vorhanden. (1-4 ppm, in der untersuchten Probe jedoch 18 ppm)

* 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.

Löslichkeit in mg/l und Verfügbarkeit in % des Gesamtgehaltes						
	pH 8,3		pH 6,5		pH 4	
	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%
Cadmium (lt.sequ.Extraktion)	0,002	0,1	0,004	0,2	0,57	40 (70)
Zink (lt.sequ.Extraktion)	0,07	0,02	4,1	1,4	121	39 (54)
Blei (lt.sequ.Extraktion)	0,01	0,00	0,55	0,31	32	18 (>50)
Nickel	0,07	1	0,11	1,6	1	14
Aluminium (lt.sequ.Extraktion)	1	0,03	0,28	0,01	78	2,3 (> 9)
Kupfer (nach Sapromat)	0,3	0,13	0,28	0,12	2,5 (72)	1,1 (30)
Quecksilber	0,0005	0,6	0,001	1,3	0,008	0,9
Chrom (nach Sapromat)	0,006	0,02 (0,36)	0,008	0,02	0,08	0,2
Arsen	0,002	0,04	0,004	0,07	0,006	0,1
Zinn (nach Sapromat)	0,006	< 0,01	0,11	0,01	0,04	0,08 (0,34)

Tabelle 5.2 Löslichkeiten und Verfügbarkeiten toxikologisch relevanter Metalle in MVA-Schlacke

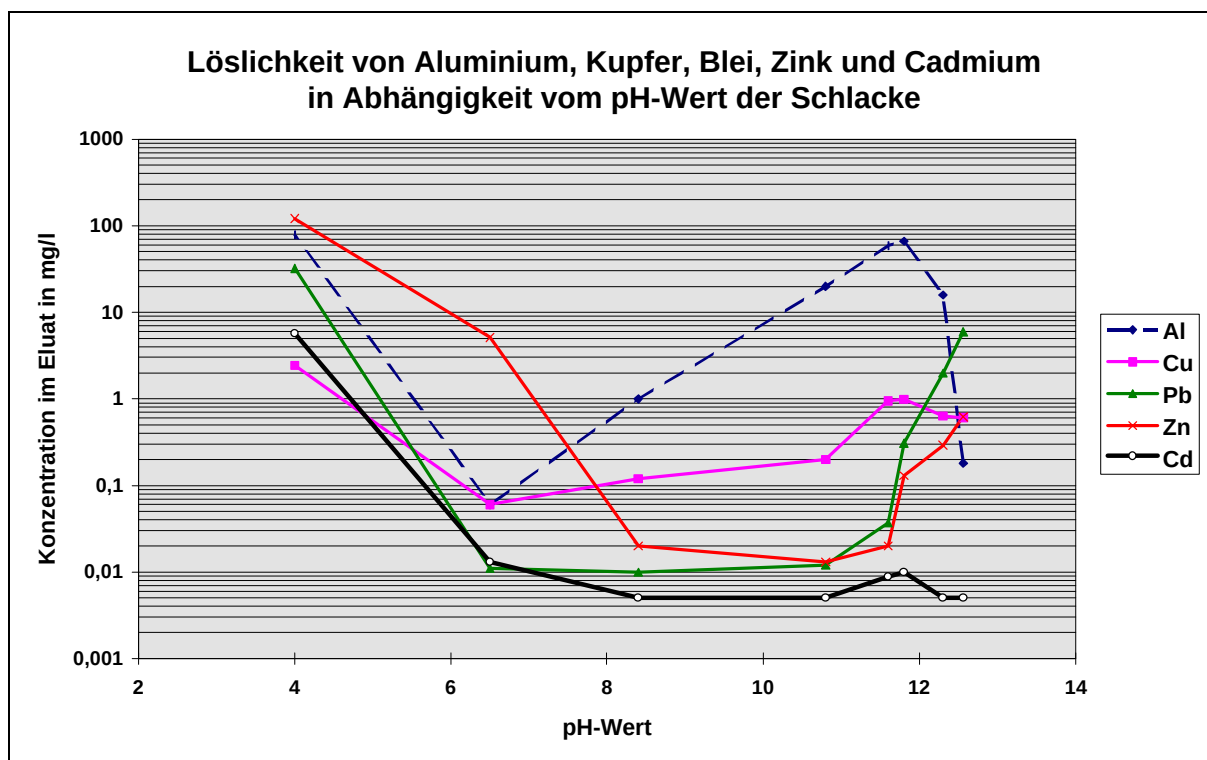


Abbildung 5.1 Löslicher Anteil relevanter Metalle in Abhängigkeit von pH-Wert und künstlicher Alterung

Bei der CO₂-Elution bei pH 6,5 war von allen Schwermetallen unter 2 % des Gesamtgehaltes verfügbar, zum Teil sogar noch wesentlich weniger. Die höchste Löslichkeit konnte beim Zink mit 4 mg/l festgestellt werden.

Im pH-stat bei pH 4 war von den Metallen folgender Anteil verfügbar:

von *Zink*, *Calcium* und *Cadmium* rund 40 % des Gesamtgehaltes

von *Magnesium*, *Mangan*, *Blei* und *Nickel* zwischen 10 und 40 % des Gesamtgehaltes

von *Aluminium*, *Kupfer* und *Eisen* zwischen 1 und 10 % des Gesamtgehaltes

und von *Chrom*, *Quecksilber*, *Arsen* und *Zinn* unter 1 % des Gesamtgehaltes

Da die Löslichkeit von manchen Metallen im pH-stat-Test (Feststoff/Wasser-Verhältnis von 1:10) vom Löslichkeitsprodukt der löslichsten Verbindung bestimmt wird (die Lösung sich also in einem Sättigungsgleichgewicht befindet), kann die berechnete Verfügbarkeit in % löslichem Metall bezogen auf Metallgesamtgehalt nicht der gesamten, bei pH 4 verfügbaren Menge gleichgesetzt werden. Wird die Schlacke mit mehr als der zehnfachen Menge an Wasser ausgewaschen, lösen sich auch höhere Mengen an Metall, wie wir dies zum Beispiel beim Blei feststellen konnten. (siehe Kapitel 4.5.4)

Veränderungen in der Schwermetallbindungsform und damit der Schwermetallverfügbarkeit wurden mittels pH-stat-Test bei pH 8,3 und 4 und mittels sequentieller Schwermetallextraktion (Spiegel & Huber, 1996) untersucht. Dabei konnten nur Änderungen nach der Oxidation im Sapromaten festgestellt werden (vor allem bei Kupfer und Chrom). Die Karbonatisierung mit 100 %igem CO₂ brachte kaum Veränderungen der Schwermetallverfügbarkeit mit sich. (Dies erklärt sich aber daraus, daß die Schlacke schon vor der künstlichen Karbonatisierung durch Luftkontakt bei Misch- und Siebungsvorgängen relativ stark karbonatisiert worden ist.) Ebenso verhielt es sich nach der Lagerung bei (80°C) und der 3 monatigen Lagerung bei Raumtemperatur unter Luftabschluß. Prozesse der Glasverwitterung oder Schwermetalleinbindung verlaufen offensichtlich zu langsam, um nach 3 Monaten gravierende Veränderungen der Schwermetallverfügbarkeit bei pH 4 feststellen zu können. Dies bezieht sich auf die Metalle Blei, Zink, Cadmium, Chrom, Nickel, Zinn, Arsen und Quecksilber.

Metallisches Aluminium wird im alkalischen Milieu durch den Kontakt mit Wasser rasch unter Wasserstoffentwicklung oxidiert und geht stark in Lösung. Bei Absenkung des pH-Wertes durch Karbonatisierung fällt es wieder aus.

Ansonsten konnte keine Änderung der Schwermetallbindungsform aufgrund der durchgeführten Alterung festgestellt werden. Verwitterungs- oder Kristallisationsprozesse, welche langfristig zur Freisetzung von Schwermetallen oder zum Einbau derselben in kristalline Phasen führen, laufen offenbar sehr langsam ab und konnten durch die künstliche Alterung nicht maßgeblich beschleunigt werden.

5.6 Schlußwort und offene Fragen

In diesem Forschungsprojekt wurden die Auswirkungen der wichtigsten Alterungsprozesse und der chemischen Restreaktivität der Schlacke auf die Säureneutralisationskapazität und das langfristige Emissionsverhalten untersucht. Auf der Grundlage dieser Forschungsarbeiten gilt es nun die Ergebnisse der **Laboruntersuchung auf Deponieverhältnisse** umzulegen. Die angewandten Untersuchungsmethoden, beurteilen das Emissionsverhalten ausschließlich aus chemischer Sicht. Über das Deponieverhalten von MVA-Schlacke stehen somit folgende Informationen zur Verfügung:

Das *Initialstadium* einer Schlackeablagerung kann durch die Analysendaten des Eluats nach ÖNORM S 2072 beschrieben werden. pH-Stat-Versuch bei pH 4 und sequentielle Extraktion ermöglichen Aussagen über ein mögliches *Worst Case Szenario* der Schlackeablagerung. Prognosen über die Eintrittswahrscheinlichkeit des Worst Case basieren auf der Kenntnis der Säureneutralisationskapazität SNK und den Untersuchungen über verschiedene SNK-absenkende Prozesse. Dazu gehören interne chemische Prozesse, wie der Abbau des organischen Kohlenstoffs und die Oxidation von Sulfiden und elementaren Metallen. Der Einfluß dieser Prozesse auf die SNK der untersuchten Schlacke ist vernachlässigbar; für Schlacken mit schlechtem Ausbrand (höherer TOC) jedoch noch ungeklärt. Eine weitere unbekannte Größe stellt die zeitliche Entwicklung der CASH-Phasen-Bildung und ihre möglichen Auswirkung auf Pufferkapazität und Schwermetallmobilität dar.

Als äußere SNK-reduzierende Vorgänge sind Säureeintrag und vor allem Auswaschung von Puffersubstanzen durch Niederschläge zu nennen. Eine wichtige Frage, die sich dabei stellt, ist die *Geschwindigkeit der Karbonatisierung* des Hydroxidpuffers im Vergleich zur *Hydroxidauswaschung*. Entscheidend ist also die Geschwindigkeit des CO₂-Eintrags in die Schlackedeponie.

Die endgültige Bewertung einer möglichen Grundwassergefährdung durch obertägige Ablagerung von MVA-Schlacke kann nur unter Einbeziehung meteorologischer und physikalischer Randbedingungen geschehen, welche die Einsickerwassermenge und Wasserwegigkeit in der Deponie bestimmen.

6 Literatur

- Andersen L., Boll J., Hansen J.L. (1995): In-situ stabilisation of residues from flue gas treatment, in Proceedings Sardinia 95, Fifth International Landfill Symposium, Volume III, CISA Environmental Sanitary Engineering Centre, Cagliari, Italy
- Baccini P. & Gamper B. (1994): deponierung fester Rückstände aus der Abfallwirtschaft - Endlagerqualität am Beispiel Müllschlacke, Tagung in der Kartause Ittingen September 93, vdf Hochschulverlag an der ETH Zürich 1994
- Belevi H., Agustoni-Pahn N., Baccini P. (1993): Influence of organic carbon on the long-term behaviour of bottom ash monofills, Proceedings Sardinia 93, Fourth International Landfill Symposium, Cagliari, Italy
- Benner L. (1989): Bericht der Wetsfälischen Bergwerkschaftskasse Boschum zu Probenahme und Aufbereitung von Abfallstoffen und Proben von Altstandorten; aus Obermann & Cremer (1992)
- Förstner U & Calmano W. (1982): Bindungsformen von Schwermetallen in Bagger-schlämmen.- Vom Wasser 59: 83-92, Weinheim
- Funk W., Dammann V., Donnevert G. (1992): Qualitätssicherung in der analytischen Chemie, VCH-Verlag, Weinheim
- Calmano W. (1989): Schwermetalle in konatminierten Feststoffen: chemische Reaktionen, Bewertung der Umweltverträglichkeit, Behandlungsmethoden an Beispiel von Baggerschlämmen, Köln, Verlag TÜV Rheinland
- Hirschmann G. & Förstner U. (1995): Untersuchungen zum Deponieverhalten von Schlacken aus Abfallverbrennungsanlagen für Hausmüll, BMBF-Statusseminar Deponiekörper, Fachgebiet Abfall- und Siedlungswasserwirtschaft, Bergische Universität - Gesamthochschule Wuppertal
- Hollemann A.F. & Wiberg E. (1971): Lehrbuch der anorganischen Chemie, Berlin (aus Klinger (1994)
- Huber H. (1996): Wasser- und Stoffhaushalt der Mülldeponie; Diplomarbeit an der TU-Wien, Abteilung Abfallwirtschaft
- IMRA (1991): Immobilisierung von Rauchgasreinigungsrückständen aus Kehrichtverbrennungsanlagen
- Jander G. & Blasius E. (1985): Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, Hirzel Verlag Stuttgart, 12. Auflage
- Johnson C.A., Brandenberger S., Baccini P. (1995): Acid neutralizing capacity of municipal waste incinerator bottom ash, Environ. Sci. Technol. 29, 142-147
- Johnson C.A. (1993): Langzeitverhalten von Müllschlacken im Hinblick auf die Mobilität von Schwermetallen, Tagungsbericht zum Seminar „Kurz-, Mittel- und Langfristiges Verhalten von Müllschlacken“, TU-Wien, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Abteilung für Abfallwirtschaft

- Kersten M., Moor Ch., Johnson C.A. (1995): Mechanismen der Schwermetallmobilität in einer MV-Schlackenmonodeponie, BMBF-Statusseminar Deponiekörper, Fachgebiet Abfall- und Siedlungswasserwirtschaft, Bergische Universität - Gesamthochschule Wuppertal
- Klinger C. (1994): Mobilisationsverhalten von anorganischen Schadstoffen in der Umgebung von untertägigen Verstzgebieten am Beispiel von Reststoffen aus der Müllverbrennungsanlagen im Steinkohlengebirge des Ruhrkarbons, DMT-Berichte aus Forschung und Entwicklung, DMT-Institut für Wasser- und Bodenschutz, Baugrundinstitut, Essen
- 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
- Mostbauer P., Schachermayer E., Ritter E., Kernbeis R., Lechner P. (1992): Bestimmung der Auslaugbarkeit von Abfällen mit der CO₂-Methode, Institut für Wassergüte und Landschaftswasserbau, Abteilung Abfallwirtschaft, TU-Wien, im Auftrag des BMfUJuF
- Obermann P. & Cremer S. (1992): Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien - Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens, Arbeitsbereich Hydrologie, Fakultät für Geowissenschaften, Ruhr-Universität Bochum, im Auftrag des Landesamtes für Wasser und Abfall NRW - Düsseldorf
- Pöllmann H. (1993): Immobilisation von Schadstoffen durch Speichermineralbildung - das Konzept der Inneren Barriere, Internationale Fachtagung: 'Immobilisation schadstoffhaltiger Materialien', BMI Institut für Baustofflehre und Materialprüfung - Universität Innsbruck, Hrsg.: W. Lukas & A. Saxer
- 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 Kehrortschlacken, Diplomarbeit an der Abteilung für Abfallwirtschaft und Stoffhaushalt, EAWAG Dübendorf, CH
- Reimann D.O. (1989): Müllverbrennungsschlacke - Inhaltsstoffe, Menge und Verwertbarkeit; Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie; Seite 18-25; ecomed-Verlag
- Richardson M.L., Gangolli S. (1992): The Dictionary of substances and their Effects; Royal Society of Chemistry
- Rump H.H. & Scholz B. (1995): Untersuchung von Abfällen, Reststoffen und Altlasten; Praktische Anleitung für chemische, physikalische und biologische Methoden; VCH-Verlag
- Schachermayer E., Bauer G., Ritter E., Brunner P. (1994): Messung der Güter und Stoffbilanz einer Müllverbrennungsanlage, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Abteilung für Abfallwirtschaft, TU-Wien

- Spiegel W. & Huber A. (1996): Chemische und mineralogische Information als Bewertungsmaßstab für die Qualität von Schlacken aus der thermischen Abfallverwertung, Studie im Auftrag des bayrischen Landesamtes für Umweltschutz
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. (1979): Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Trace Metals, Analytical Chemistry, Vol. 51 NO. 7, June 1979
- TVA, (1990): Technische Verordnung über Abfälle; Schweiz
- Ulrich B (1982): Die Versauerung - Giftstoffe reichern sich an.- Bild der Wissenschaft 19(12), Stuttgart (aus Klinger 1994)
- Zach A. (1996): Charakterisierung der organischen Substanz in Abfällen, Institut für Wasserversorgung, Gewässerökologie und Abfallwirtschaft, Abteilung für Abfallwirtschaft, Universität für Bodenkultur, Diplomarbeit
- Zevenbergen C., Reeuwijk van L.P., Bradley J.P., Keijzer J., Kroes R. (1995): Leaching of heavy metals from MSW incineration bottom ash in a disposal environment, in Proceedings Sardinia 95, Fifth International Landfill Symposium, Volume III, CISA Environmental Sanitary Engineering Centre, Cagliari, Italy

7 Anhang

7.1 Tabellarische Zusammenfassung der Ergebnisse

7.1.1 weitere Gesamtgehalte

(Weitere Gesamtgehalte, welche im Kapitel Hauptversuche nicht aufgeführt wurden.)

	Ergebnisse der Vorversuche		Ergebnisse der Hauptversuche			Grenzwert für	
	KW	RFA	KW $\bar{x} \pm s \cdot f(P^{95}, N=12)$	RFA	Druck- aufschluß	Rest- stoff- deponie	Mas- senabfal- l- deponie
Werte in mg/kg							
Ag					<12		50
Ba					1800		10000
Be					12		
Co					25		500
K		5400		5500	8730		
Mo					<25		
Na		16600		13800	27400		
Se					<250		
Sb					62		
Tl					<5,1		
Ti		4000		5200			
V					25		

7.1.2 statistische Auswertung der Gesamtgehaltsbestimmungen

		Median	Mittelwert	STDAbw.	rel. Varianz- koeffizient
Al	g/kg	33	33	3,9	12%
As	mg/kg	4,5	4,5	1,1	24%
Ca	g/kg	104	103	8,6	8%
Cd	mg/kg	13	14	7	49%
Cr	mg/kg	88	86	5,1	6%
Cu	mg/kg	2089	2317	947	41%
Fe	g/kg	37	38	2,9	8%
Hg	mg/kg	0,76	0,87	0,27	31%
Mg	g/kg	12	12	1,2	10%
Mn	mg/kg	552	575	87	15%
Ni	mg/kg	71	70	10	14%
Pb	mg/kg	1804	1765	556	31%
Sn	mg/kg	123	135	41	30%
Zn	mg/kg	2083	3801	3257	86%

Tabelle 7.1 Gesamtgehalte der Originalschlacke

		Median	Mittelwert	STDAbw.	rel. Varianz-koeffizient
Al	g/kg	33	33	1,7	5%
As	mg/kg	12,8	11,2	3,1	27%
Ca	g/kg	133	145	20,8	14%
Cd	mg/kg	50	51	3	7%
Cr	mg/kg	81	77	7,6	10%
Cu	mg/kg	2419	2175	314	14%
Fe	g/kg	37	37	1,8	5%
Hg	mg/kg	2,26	2,34	0,25	11%
Mg	g/kg	12	12	0,2	2%
Mn	mg/kg	519	509	16	3,1%
Ni	mg/kg	100	97	18	19%
Pb	mg/kg	1968	1988	59	3%
Sn	mg/kg	251	273	38	14%
Zn	mg/kg	4983	4944	185	4%

Tabelle 7.2 Gesamtgehalte der verfestigten Schlacke

7.1.3 statistische Auswertung der Eluate nach ÖNORM S 2072

		Median	Mittelwert	STDAbw.	rel. Varianz-koeffizient	$\bar{x} \pm s \cdot f(P,N)$
Al	mg/kg	3	14	16	120%	14 ± 35
As	µg/kg	9,0	9,0	1,3	14%	$9 \pm 2,8$
Ca	mg/kg	5721	5610	870	16%	5600 ± 1860
Cd	µg/kg	5,0	< 5,0			< 5,0
Cr	µg/kg	54	58	18	31%	58 ± 39
Cu	mg/kg	6,0	6,2	0,4	6%	$6,2 \pm 0,9$
Fe	mg/kg	0,30	0,32	0,05	15%	$0,32 \pm 0,1$
Hg	µg/kg	1,7	3,9	5,1	130%	$3,9 \pm 11$
Mg	mg/kg	0,3	< 0,26			< 0,26
Mn	µg/kg	5,0	5,9	1,3	23%	$5,9 \pm 2,9$
Ni	µg/kg	158	148	32	22%	150 ± 68
Pb	mg/kg	41	46,3	26,3	57%	46 ± 56
Sn	µg/kg	4,1	5,2	2,4	47%	$5,2 \pm 5,2$
Zn	mg/kg	5,6	5,1	1,6	31%	$5,1 \pm 3,4$

Tabelle 7.3 Konzentrationen im Eluat nach ÖNORM S 2072

Die großen Standardabweichungen bei Aluminium und Blei sind durch die starken Veränderungen im Löslichkeitsverhalten durch Alterung im Verlauf der ersten Woche verursacht und nicht durch Probeninhomogenität.

7.1.4 pH-Stat

Die Angaben der Verfügbarkeit in % bezieht sich auf die Gesamtgehalte nach Königswasseraufschluß.

7.1.4.1 pH-Stat 8,3 der Originalschlacke

		S-0 mix	S - G.1	S - G.2.1	S-G.2.3	S-G.2.4	S-T	S-T.G.1	S-N.4
Al	mg/kg	16	13	9	14	14	15	31	21
As	µg/kg	18	20	27	34	30	25	48	19
Ca	mg/kg	21400	18800	6800	6200	5400	12000	14600	17800
Cd	µg/kg	69	34	49	23	11	16	70	18
Cr	µg/kg	67	86	95	70	85	107	118	161
Cu	mg/kg	6,6	9,0	4,7	4,6	4,2	2,7	3,7	7,6
Fe	mg/kg	0,60	1,30	1,10	0,90	1,30	2,40	3,90	0,30
Hg	µg/kg	30	28	16	26	19	6	10	15
Mg	mg/kg	920	560	700	760	720	490	530	670
Mn	mg/kg	2,1	2,4	1,0	1,2	1,1	0,9	1,3	1,3
Ni	mg/kg	0,70	0,49	0,24	0,18	0,27	0,29	0,35	0,44
Pb	mg/kg	0,18	0,47	0,35	0,32	0,22	0,53	1,59	0,19
Sn	µg/kg	10	16	25	18	16	30	71	4
Zn	mg/kg	0,7	2,7	1,7	0,6	0,8	2,2	2,9	0,5

	S-0 mix	S - G.1	S - G.2.1	S-G.2.3	S-G.2.4	S-T	S-T.G.1	S-N.4
Al	0,05%	0,04%	0,02%	0,04%	0,04%	0,05%	0,10%	0,07%
As	0,40%	0,45%	0,48%	0,75%	0,73%	0,38%	0,48%	0,37%
Ca	21%	13%	6%	7%	5%	9%	12%	15%
Cd	0,48%	0,37%	0,36%	0,01%	0,08%	0,15%	0,40%	0,21%
Cr	0,08%	0,13%	0,15%	0,05%	0,10%	0,16%	0,17%	0,26%
Cu	0,28%	0,41%	0,13%	0,24%	0,17%	0,06%	0,17%	0,23%
Fe	0,002%	0,002%	0,001%	0,002%	0,004%	0,005%	0,009%	0,001%
Hg	3,5%	3,2%	2,3%	2,9%	2,2%	0,7%	1,1%	1,7%
Mg	7,8%	4,9%	5,1%	6,9%	6,4%	4,2%	4,4%	5,8%
Mn	0,36%	0,44%	0,24%	0,24%	0,24%	0,16%	0,26%	0,27%
Ni	1,00%	0,79%	0,45%	0,09%	0,23%	0,45%	0,45%	0,79%
Pb	0,01%	0,02%	0,01%	0,02%	0,02%	0,03%	0,06%	0,01%
Sn	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,02%	0,03%	0,00%
Zn	0,02%	0,07%	0,06%	0,03%	0,05%	0,07%	0,12%	0,02%

7.1.4.2 pH-Stat 8,3 der gelaugten Schlacke

		L-0	L - G.1	L - G.2	L - T	L - N
Al	mg/kg	18	11	11	8	17
As	µg/kg	24	15	18	23	9
Ca	mg/kg	10300	8400	4100	11700	13300
Cd	µg/kg	34	13	11	36	57
Cr	µg/kg	77	41	67	36	77
Cu	mg/kg	2,8	2,6	2,0	2,8	3,7
Fe	mg/kg	3,0	0,7	2,4	4,4	0,3
Hg	µg/kg	7	9	7	7	73
Mg	mg/kg	720	660	860	410	700
Mn	mg/kg	1,7	1,1	0,8	1,6	1,4
Ni	mg/kg	0,26	0,18	0,11	0,26	0,20
Pb	mg/kg	0,65	0,34	0,85	0,38	0,16
Sn	µg/kg	25	7	31	5	4
Zn	mg/kg	1,4	0,3	1,0	0,7	0,4

	L-0	L - G.1	L - G.2	L - T	L - N
Al	0,04%	0,03%	0,03%	0,02%	0,05%
As	0,44%	0,29%	0,25%	0,40%	0,20%
Ca	8%	7%	3%	10%	12%
Cd	0,30%	0,12%	0,18%	0,33%	0,29%
Cr	0,10%	0,04%	0,10%	0,05%	0,10%
Cu	0,09%	0,05%	0,13%	0,12%	0,10%
Fe	0,005%	0,001%	0,005%	0,006%	0,001%
Hg	0,8%	1,0%	0,8%	0,8%	8,3%
Mg	5,8%	5,5%	7,7%	3,5%	6,0%
Mn	0,20%	0,20%	0,14%	0,30%	0,27%
Ni	0,16%	0,09%	0,03%	0,45%	0,19%
Pb	0,02%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%
Sn	0,02%	0,00%	0,03%	0,00%	0,00%
Zn	0,06%	0,02%	0,06%	0,03%	0,01%

7.1.4.3 pH-Stat 8,3 der verfestigten Schlacke

		F-0	F-G.1	F-G.2	F-T	F-N
Al	mg/kg	24	13	11	16	10
As	µg/kg	136	107	146	182	97
Ca	mg/kg	32400	27600	14000	21300	27400
Cd	µg/kg	157	127	67	244	133
Cr	µg/kg	356	361	221	513	235
Cu	mg/kg	8,4	6,4	3,2	2,7	5,7
Fe	mg/kg	4,2	0,3	< 0,3	2,6	0,3
Hg	µg/kg	15	6	14	14	6
Mg	mg/kg	1320	720	650	620	760
Mn	mg/kg	2,1	1,7	1,0	0,9	1,6
Ni	mg/kg	0,72	0,42	0,33	0,52	0,40
Pb	mg/kg	1,52	0,10	0,10	2,49	0,06
Sn	µg/kg	119	9	7	102	9
Zn	mg/kg	4,3	1,1	0,8	5,5	2,0

	F-0	F-G.1	F-G.2	F-T	F-N
Al	0,07%	0,04%	0,04%	0,04%	0,03%
As	1,2%	1,4%	2,1%	2,0%	1,4%
Ca	22%	19%	9%	13%	18%
Cd	0,31%	0,25%	0,14%	0,26%	0,25%
Cr	0,46%	0,58%	0,37%	0,74%	0,32%
Cu	0,38%	0,12%	0,22%	0,21%	0,21%
Fe	0,01%	0,00%	0,00%	0,01%	0,00%
Hg	0,6%	0,3%	0,6%	0,6%	0,2%
Mg	11%	6%	6%	5%	7%
Mn	0,41%	0,34%	0,23%	0,18%	0,33%
Ni	0,74%	0,47%	0,70%	0,86%	0,84%
Pb	0,08%	0,01%	0,01%	0,11%	0,00%
Sn	0,04%	0,00%	0,00%	0,04%	0,00%
Zn	0,09%	0,02%	0,03%	0,12%	0,04%

7.1.4.4 pH-Stat 4,0 der Originalschlacke

		S - 0.Mix	S - G.1	S - G.2.1,2	S - G.2.3	S - G.2.4	S - T	S - T.G.1	S - N.4
Al	mg/kg	780	440	250	540	740	610	1040	860
As	µg/kg	60	78	35	34	28	63	168	103
Ca	mg/kg	45000	49000	41000	41000	46000	40000	45000	46000
Cd	µg/kg	5700	4200	4000	135200	8700	4200	4300	4100
Cr	µg/kg	810	530	330	290	290	1080	1360	1000
Cu	mg/kg	25	38	17	13	10	225	141	141
Fe	mg/kg	1500	830	880	870	790	1080	630	1360
Hg	µg/kg	8	71	5	4	18	3	44	24
Mg	mg/kg	3740	3670	4000	3210	3890	3400	3990	3760
Mn	mg/kg	102	105	61	80	92	114	89	96
Ni	mg/kg	9,8	9,5	8,9	26,3	38,6	8,3	5,0	9,9
Pb	mg/kg	320	270	290	140	130	230	170	110
Sn	µg/kg	106	32	33	8	10	22	70	99
Zn	mg/kg	1210	4060	540	750	610	1590	950	700

	S - 0.Mix	S - G.1	S - G.2.1,2	S - G.2.3	S - G.2.4	S - T	S - T.G.1	S - N.4
Al	2,3%	1,2%	0,8%	1,8%	2,4%	1,9%	3,3%	3,0%
As	1,3%	1,8%	0,7%	0,8%	0,7%	1,0%	1,7%	1,9%
Ca	44%	38%	32%	34%	41%	30%	37%	37%
Cd	40%	43%	41%	60%	64%	37%	24%	49%
Cr	0,9%	0,8%	0,5%	0,2%	0,3%	1,6%	2,0%	1,6%
Cu	1,1%	1,2%	0,4%	0,7%	0,4%	4,7%	6,5%	4,2%
Fe	4,0%	1,9%	2,1%	1,9%	2,4%	2,2%	1,4%	3,2%
Hg	0,9%	8,1%	0,6%	0,4%	2,1%	0,3%	5,1%	2,8%
Mg	32%	32%	33%	29%	34%	30%	34%	32%
Mn	18%	19%	12%	16%	21%	19%	17%	21%
Ni	14%	14%	13%	13%	32%	13%	6%	18%
Pb	18%	11%	10%	9%	9%	11%	7%	8%
Sn	0,08%	0,02%	0,02%	0,01%	0,01%	0,02%	0,03%	0,07%
Zn	32%	72%	17%	40%	37%	52%	39%	23%

7.1.4.5 pH-Stat 4,0 der gelaugten Schlacke

		L - 0	L - G.1	L - G.2	L - T	L - N
Al	mg/kg	740	660	630	620	700
As	µg/kg	97	34	56	34	32
Ca	mg/kg	43000	43000	41000	44000	44000
Cd	µg/kg	6800	5900	3400	6200	10800
Cr	µg/kg	820	570	370	800	660
Cu	mg/kg	33	28	19	22	24
Fe	mg/kg	1210	1120	1430	1020	730
Hg	µg/kg	4	24	2	3	2
Mg	mg/kg	3800	3400	3200	3300	3600
Mn	mg/kg	92	89	92	103	97
Ni	mg/kg	12	32	11	14	12
Pb	mg/kg	260	320	250	280	190
Sn	µg/kg	158	52	14	39	178
Zn	mg/kg	930	700	640	1210	920

	L - 0	L - G.1	L - G.2	L - T	L - N
Al	1,6%	2,0%	2,1%	1,9%	2,1%
As	1,8%	0,7%	0,8%	0,6%	0,7%
Ca	33%	35%	35%	36%	39%
Cd	74%	59%	52%	58%	55%
Cr	1,1%	0,5%	0,5%	1,2%	0,9%
Cu	1,1%	0,5%	1,3%	1,0%	0,6%
Fe	3,1%	2,7%	3,2%	2,5%	1,7%
Hg	0,4%	2,7%	0,3%	0,3%	0,2%
Mg	30%	28%	29%	28%	31%
Mn	14%	16%	16%	20%	18%
Ni	9%	16%	3%	24%	12%
Pb	9%	10%	3%	10%	12%
Sn	0,11%	0,02%	0,01%	0,03%	0,07%
Zn	43%	38%	42%	49%	34%

7.1.4.6 pH-Stat 4,0 der verfestigten Schlacke

		F - 0	F - G.1	F - G.2	F - T	F - N
Al	mg/kg	740	680	640	640	1070
As	µg/kg	110	140	170	210	170
Ca	mg/kg	66000	64000	63000	63000	64000
Cd	µg/kg	21000	29000	29000	49000	32000
Cr	µg/kg	620	750	720	840	1080
Cu	mg/kg	17	42	164	242	71
Fe	mg/kg	1210	1130	910	930	1790
Hg	µg/kg	4	5	8	8	6
Mg	mg/kg	3300	3400	3200	3200	3500
Mn	mg/kg	111	111	102	108	120
Ni	mg/kg	10	11	9	9	10
Pb	mg/kg	250	180	240	190	210
Sn	µg/kg	4	7	6	7	23
Zn	mg/kg	2800	1900	1500	2700	2400

	F - 0	F - G.1	F - G.2	F - T	F - N
Al	2,2%	2,0%	2,2%	1,7%	3,2%
As	1,0%	1,9%	2,4%	2,3%	2,4%
Ca	46%	43%	42%	39%	41%
Cd	42%	57%	61%	52%	60%
Cr	0,8%	1,2%	1,2%	1,2%	1,5%
Cu	0,8%	0,8%	11,4%	19,0%	2,6%
Fe	3,3%	3,1%	2,9%	2,9%	5,4%
Hg	0,2%	0,2%	0,3%	0,3%	0,2%
Mg	27%	29%	28%	27%	30%
Mn	22%	23%	22%	23%	25%
Ni	10%	12%	19%	16%	22%
Pb	12%	11%	12%	9%	12%
Sn	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,01%
Zn	56%	35%	50%	58%	51%

7.1.4.7 pH-Stat 4,0 der Elektrofilterasche EFA

Ein Vergleich der pH-Stat-Versuche bei pH 4,0 von Elektrofilterasche bei unterschiedlichen Wasser zu Feststoffverhältnissen zeigt eindeutig, daß die Verfügbarkeit bei einem W/F - Verhältnis von 10:1 nicht der Gesamtverfügbarkeit entspricht, welche bei diesem pH-Wert eluierbar wäre. Das bedeutet, daß sich bei fast allen Elementen das Löslichkeitsprodukt (außer Blei), also ein Sättigungsgleichgewicht einstellt. Bei einem W/F - Verhältnis von 50:1 stellt sich hingegen nur mehr bei Eisen und eventuell Chrom ein Sättigungsgleichgewicht ein (im fünffachen Eluenvolumen wurde die fünffache Menge Eisen gelöst).

		EFA (1:50)	EFA (1:10)		EFA (1:50)	EFA (1:10)
Al	mg/kg	5634	2237	Al	15,3%	6,1%
As	mg/kg	2,0	1,2	As	6,1%	3,6%
Ca	mg/kg	102400	54100	Ca	57%	30%
Cd	mg/kg	411	282	Cd	84%	58%
Cr	mg/kg	7,8	2,6	Cr	4,7%	1,5%
Cu	mg/kg	34	13	Cu	3,8%	1,4%
Fe	mg/kg	570	120	Fe	4,5%	1,0%
Hg	mg/kg	0,18	0,07	Hg	0,6%	0,2%
Mg	mg/kg	6100	4800	Mg	41%	32%
Mn	mg/kg	162	92	Mn	27%	15%
Ni	mg/kg	17	10	Ni	29%	17%
Pb	mg/kg	640	600	Pb	10,3%	9,5%
Sn	mg/kg	0,15	0,36	Sn	0,0%	0,0%
Zn	mg/kg	16800	11100	Zn	83%	55%

7.1.5 Sequentielle Extraktion

Fraktion A leicht verfügbar
 Fraktion B säurelöslich (karbonatisch)
 Fraktion C einfach reduzierbar (MnO, amorphe FeO)
 Fraktion D schwer reduzierbar (kristalline FeO)
 KW Residualfraktion (Königswasseraufschluß)

Die Berechnung der Verfügbarkeiten in % bezieht sich auf die Summe aus den Fraktionen A, B, C, D und KW.

	F-0					S-0.Mix				
	A	B	C	D	KW	A	B	C	D	KW
Al	0,0%	3,3%	9,5%	56,3%	30,9%	0,0%	1,6%	4,4%	35,7%	58,2%
As	< 4,0%	< 4,0%	7,6%	72,2%	20,3%	< 4,0%	< 4,0%	< 4,0%	61,7%	38,3%
Ca	45,1%	18,3%	2,3%	1,6%	32,7%	30,3%	16,3%	1,9%	2,1%	49,4%
Cd	11,4%	71,8%	8,1%	0,0%	8,7%	20,8%	44,3%	5,4%	< 0,1%	29,5%
Cr	1,5%	3,4%	6,9%	29,6%	58,5%	0,1%	1,6%	3,5%	27,4%	67,4%
Cu	23,9%	21,2%	3,6%	9,5%	41,8%	17,8%	11,0%	1,3%	6,2%	63,7%
Fe	0,0%	0,3%	5,1%	43,8%	50,7%	0,0%	0,5%	3,5%	38,9%	57,2%
Hg	1,7%	<1,2%	1,4%	4,2%	91,7%	15,7%	3,4%	3,5%	40,7%	37,0%
Mg	20,7%	18,8%	7,4%	25,1%	28,1%	25,1%	15,7%	5,4%	21,1%	32,7%
Mn	6,0%	12,9%	7,8%	17,8%	55,5%	6,5%	8,8%	5,0%	18,5%	61,1%
Ni	5,3%	8,8%	3,8%	18,6%	63,5%	6,2%	6,7%	3,2%	20,5%	63,4%
Pb	0,1%	37,4%	20,6%	0,9%	41,0%	0,1%	43,4%	13,0%	0,6%	42,9%
Sn	0,0%	0,1%	0,4%	50,0%	49,5%	0,0%	0,1%	0,2%	31,9%	67,8%
Zn	7,4%	52,6%	12,9%	12,8%	14,2%	15,3%	41,7%	8,2%	12,3%	22,5%

Tabelle 7.4 Sequentielle Extraktion von F - 0 und S - 0.mix

	S - G.1					S - G.2.3				
	A	B	C	D	KW	A	B	C	D	KW
Al	0,0%	3,5%	7,1%	45,8%	43,6%	0,0%	0,3%	2,5%	43,7%	53,5%
As	< 4,0%	< 4,0%	4,0%	63,3%	33,2%	< 4,0%	< 4,0%	< 4,0%	63,9%	36,1%
Ca	26,2%	20,8%	2,6%	1,7%	48,7%	18,0%	27,9%	2,4%	2,5%	49,3%
Cd	14,0%	43,5%	6,3%	<BG	36,3%	15,2%	70,3%	7,5%	0,0%	7,1%
Cr	< 0,2%	2,1%	4,6%	24,8%	68,5%	< 0,2%	0,7%	2,9%	28,4%	68,0%
Cu	22,3%	13,1%	2,3%	5,2%	57,1%	28,0%	16,1%	3,7%	10,4%	41,7%
Fe	0,0%	0,1%	2,3%	35,2%	62,4%	0,0%	0,0%	1,8%	35,0%	63,2%
Hg	15,8%	< 2,6%	3,4%	22,4%	55,8%	< 2,6%	< 2,6%	2,7%	7,8%	84,3%
Mg	19,6%	18,8%	6,9%	22,1%	32,5%	17,3%	10,2%	8,7%	24,3%	39,6%
Mn	5,9%	8,7%	6,9%	18,8%	59,7%	3,4%	9,3%	5,6%	18,5%	63,2%
Ni	6,3%	4,7%	2,8%	25,1%	61,1%	2,7%	2,7%	2,7%	17,7%	74,2%
Pb	0,1%	50,2%	13,6%	0,4%	35,8%	0,1%	32,6%	12,5%	0,8%	54,1%
Sn	0,0%	0,2%	0,4%	40,2%	59,3%	0,0%	0,0%	0,1%	35,7%	64,2%
Zn	16,2%	47,0%	10,5%	11,8%	14,5%	3,5%	31,6%	13,4%	22,4%	29,1%

Tabelle 7.5 Sequentielle Extraktion von S - G.1 und S - G.2.3

	S - N					S - T				
	A	B	C	D	KW	A	B	C	D	KW
Al	0,0%	9,0%	8,6%	36,2%	46,3%	0,0%	2,9%	10,0%	41,8%	45,3%
As	< 4,0%	4,0%	8,4%	49,8%	37,6%	< 4,0%	< 4,0%	9,2%	61,6%	29,2%
Ca	30,3%	18,0%	2,1%	1,9%	47,6%	26,6%	18,6%	3,2%	2,4%	49,1%
Cd	12,4%	48,4%	7,2%	< 0,1%	32,0%	7,6%	47,9%	11,2%	< 0,1%	33,2%
Cr	0,2%	3,0%	4,6%	17,8%	74,4%	< 0,2%	1,9%	5,1%	27,0%	66,0%
Cu	23,0%	16,4%	2,5%	6,6%	51,4%	35,8%	20,9%	4,0%	8,5%	30,8%
Fe	0,0%	0,9%	3,7%	26,8%	68,6%	0,0%	0,1%	2,4%	36,7%	60,8%
Hg	< 2,6%	< 2,6%	< 2,6%	5,3%	86,8%	< 2,6%	< 2,6%	< 2,6%	7,4%	84,7%
Mg	21,1%	17,3%	5,6%	15,1%	40,9%	15,4%	19,4%	7,4%	22,3%	35,5%
Mn	5,8%	10,8%	6,9%	18,4%	58,1%	5,2%	9,1%	8,6%	18,1%	59,0%
Ni	6,0%	6,6%	3,2%	20,6%	63,5%	12,6%	7,9%	3,7%	20,2%	55,5%
Pb	0,1%	35,4%	14,5%	0,9%	49,1%	0,1%	38,2%	19,5%	0,9%	41,4%
Sn	0,0%	0,8%	0,9%	40,4%	57,9%	0,0%	0,1%	0,2%	38,4%	61,2%
Zn	3,8%	33,7%	9,5%	18,1%	34,9%	8,8%	42,0%	11,9%	15,9%	21,5%

Tabelle 7.6 Sequentielle Extraktion von S - N und S - T

7.2 Beschreibung des Sapromaten

Prinzip

Als Atmungsaktivität bezeichnet man den Sauerstoffverbrauch pro Zeiteinheit während des aeroben Abbaus von organischer Substanz.

Das Untersuchungsmaterial wird im Reaktionsgefäß durch Stoffwechselvorgänge von Mikroorganismen abgebaut. Dabei entsteht CO_2 , das im CO_2 -Absorber durch die dort befindlichen NaOH-Plätzchen gebunden wird. Dieser Absorptionsprozeß führt in der Meßeinheit zu einem Unterdruck, auf den der Druckindikator anspricht. Über einen Schaltverstärker wird die Sauerstofffreisetzung aus dem mit CuSO_4 -Lösung gefüllten Sauerstofferzeuger bis zum Druckausgleich bewirkt.

Bei Unterdruck im System steigt die leitende Schwefelsäure im Steigröhrchen und schließt den Kontakt zwischen den Elektroden. Der Sauerstofferzeuger spricht an und produziert bis der Kontakt durch Druckausgleich im System aufgehoben wird.

Meßbereich: 1 bis 150 mg O_2 /g TS

Probenvorbereitung

Anfänglich wurde Schlacke in Originalkorngröße in den Sapromaten eingebaut. Der dabei produzierte Sauerstoff war so gering, daß er sich nur unmerklich vom Blindwert abhob. Deshalb wurde für die weiteren Versuche gemahlene Schlacke in wässriger Suspension ($W/S=1/20$), welche mittels Magnetprüher ständig in Bewegung gehalten wurde.

Chemikalien

- NaOH-Plätzchen
- Schwefelsäure 0,5 %ig (für Schaltmanometer)
- Schwefelsäure 5 %ig (für Sauerstofferzeuger)
- Kupfer-II-Sulfat-Lösung gesättigt

Geräte

Der Sapromat besteht aus den vier Grundkomponenten Wasserbad, Steuergerät, Meßeinheit und Auswertungssoftware, wobei die Meßeinheit sich aus Reaktionsgefäß, Sauerstofferzeuger und Schaltmanometer zusammensetzt.

Da alle Teile dieses abgeschlossenen Systems bei konstanter Temperatur im Wasserbad stehen - die Reaktionsgefäße müssen bis zum Schraubverschluß eintauchen - arbeitet der Sapromat weitgehend unabhängig von Temperatur- und Luftdruckschwankungen. Aus Probenmenge, Stromdauer und Stromstärke errechnet das Steuergerät den BSB der untersuchten Probe und zeigt diesen direkt in mg O_2 /l an.

Das Steuergerät regelt die Intensität des Sauerstofferzeugers (Sauerstofffaktor) jeder einzelnen Meßzelle und dient weiters der Erfassung und Zwischenspeicherung (maximal 150 Stunden) der Meßwerte.

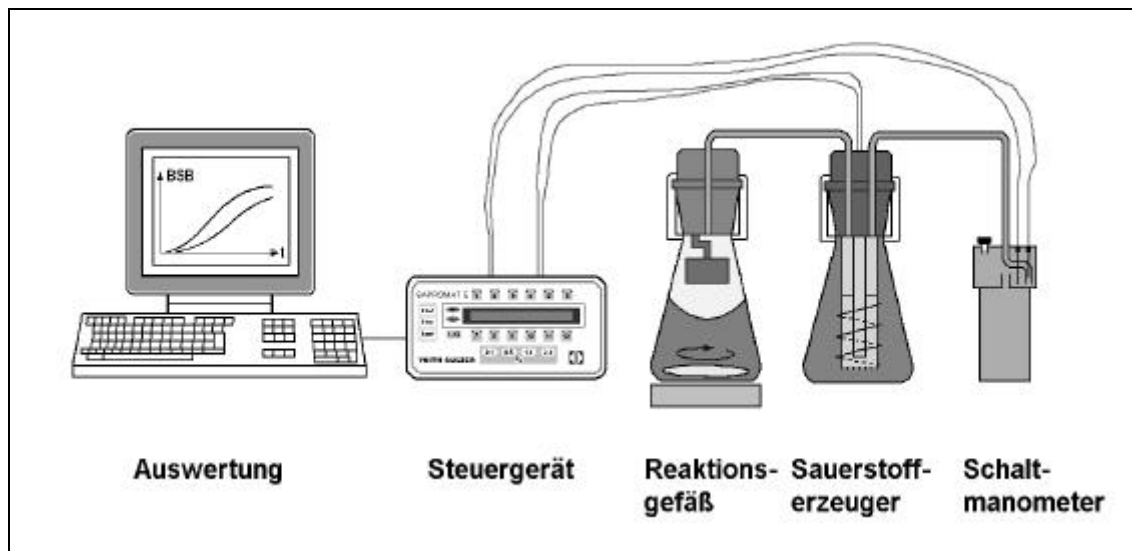


Abbildung 7.1 Aufbau des SaproMaten

Am PC werden die Daten aufgezeichnet und ausgewertet. Die Meßdaten können als Summenwerte oder als Intervallsumme in Form einer Graphik oder einer Tabelle ausgegeben werden.

7.3 Sulfidbestimmung

Die Sulfide wurden mittels einer aus der Abwasseranalytik bekannten und von Redle et al. (1992) an MVA-Schlacke angepaßten Methode bestimmt.

Die Sulfide werden mit halbkonzentrierter HCl aus der Schlacke als Schwefelwasserstoff ausgetrieben, in einer alkalischen Vorlage aufgefangen und anschließend photometrisch mittels der „Methylenblaumethode“ bestimmt. Je nach der Methode des Austreibens werden zwei unterschiedliche Sulfidfraktionen unterschieden:

- Mit HCl austreibbare Sulfide (z.B. Eisensulfid)
- Mit HCl und Chrom(II)-Lösung austreibbare Sulfide (z.B. Kupfersulfid, unvollständig oxidierte Schwefelverbindungen wie Sulfit, Thiosulfat etc.)

Das starke Reduktionsmittel Chrom(II) dient zur Neutralisation von störenden Oxidantien in der Schlacken. Bei seinem Einsatz werden aber auch teiloxidierte Schwefelspezies zu Sulfiden reduziert und miterfaßt. Sulfat wird nicht reduziert.

Destillationsapparat:

Die Schlacke wird in einen 250 ml Dreihalskolben eingewogen, welcher über eine Heizkassette beheizbar ist. Auf dem mittleren Hals wird ein Kühler montiert, der linke Hals diente der HCl-Zugabe, der rechte der Zugabe von Chrom(II)-Lösung und der Zufuhr von Inertgas (Helium). Auf den oberen Kühlerausgang wurde ein Kunststoffschlauch gesteckt, welcher am Ende mit einer Pipettenspitze versehen wurde, und in eine Vorlage führte. Die Chrom(II)-Lösung, welche sehr empfindlich auf den Zutritt von Sauerstoff ist, wurde mittels eines Jonesreduktors in der Apparatur aus Chrom(III)-Lösung hergestellt.

Methylenblaumethode

Das in der alkalischen Vorlage mit Zink gefällte Sulfid wird mit der Methylenblaumethode bestimmt. Sulfid bildet mit N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin über eine Intermediärverbindung Leukomethylenblau, welches durch dreiwertiges Eisen zu Methylenblau oxidiert wird. Die Methylenblaukonzentration kann dann photometrisch quantitativ bestimmt werden. Der optimale Arbeitsbereich bewegt sich 50 µg/l und 800 µg/l. Störungen treten durch Nitrit (und Jodid) ab 0,1 mg/l auf. Nitrit wird durch die Zugabe von Amidosulfonsäure eliminiert.

Die Vorlage wird mit 4 ml der Dimethyl-p-phenylen-diaminhydrochlorid-Lösung und 1 ml Ammoniumeisen-III-sulfat-Lösung versetzt, die zuvor in einer Epruvette vermischt wurden. Anschließend läßt man die Reagenzien in einem 100 ml Meßkolben ca. 20 Minuten reagieren, füllt dann bis zur Marke auf mißt nach frühestens nach weiteren 10 Minuten bei 655 nm die Absorption gegen Wasser. Die Farbe variiert je nach Sulfidmenge von hellrosa (unter dem Meßbereich) über blau (im Meßbereich) zu dunkelblau (über dem Meßbereich). Liegt die Konzentration über dem Meßbereich, so muß die Messung verworfen werden. Eine Verdünnung nach der Methylenblaureaktion ist nicht mehr möglich, da eine lineare Verdünnung der blauen Lösung keine lineare Abnahme der Absorption bedeutet.

Als Vorlage werden 10 ml der Zinkacetat-Lösung und 2 ml 5 M Natronlauge in ein möglichst schmales und hohes Reagenzglas gefüllt und der Schlauch der Aufschlußapparatur eingetaucht (Die Pipettenspitze sollte bis auf den Boden reichen, sodaß der Weg der Gasbläschen durch die Auffangflüssigkeit möglichst lang ist.) Im Rundkolben werden je nach zu erwartender Sulfidmenge 0,05 g - 0,5 g Schlacke eingewogen und mit 10 ml Ethanol und 10 ml Wasser versetzt. Werden Messungen nach der Standardadditionsmethode durchgeführt, so wird noch die entsprechende Menge Standard zugegeben und der Rundkolben dann sofort an die Apparatur angeschlossen. Nun wird so mit Gas durchströmt, daß sich in der Vorlage einige Gasblasen pro Sekunde bilden. Wenn die Apparatur frei von Sauerstoff ist, kann die HCl über eine bereits montierte Kunststoffspritze langsam zugegeben werden. Dann wird eine halbe Stunde (auf Stufe 1) gekocht. Nach der Destillation wird die Vorlage entfernt und das aufgefangene Sulfid mit der Methylenblaumethode bestimmt.

Anfertigen des Jones-Reduktors

Ungefähr 120 g Zinkkörner wurden in einem verschließbaren Fläschchen mit 120 ml Quecksilbernitratlösung während 5 - 10 Minuten stark geschüttelt bis sie silbrig glänzen. Dann wird die Lösung abdekantiert und das amalgamierte Zink mehrmals mit Wasser gewaschen. Die Zinkkörner werden in einen unten mit Glaswolle abgedichteten und mit Wasser gefüllten Tropftrichter eingefüllt.

Der Jones-Reductor sollte vor Gebrauch immer unter Rühren mit 1-2 M HCl gespült werden, um entstandene basische Salze zu lösen und nach Gebrauch mit destilliertem Wasser gefüllt werden, um Luftkontakt zu vermeiden.

Aufschluß mit HCl und Chrom(II)-Lösung

Der Aufschluß erfolgt nach dem gleichen Prinzip. Es werden jedoch vor der Zugabe von HCl statt der 10 ml Wasser 10 ml Chrom(III)-Lösung über eine Kunststoffspritze auf den bereits sauerstofffreien Jonesreductor aufgebracht. Die Lösung muß solange mit dem Jonesreductor in Kontakt sein, bis sie sich türkisblau färbt (dies dauerte anfangs bis zu einer Stunde). Anschließend wird der Hahn unter dem Jonesreductor geöffnet und die Chrom(II)-Lösung in den Rundkolben mit der Schlacke eingebracht. Danach wird die HCl zugegeben.

7.4 Fotografische Dokumentation der Salzausblühungen

Foto 1: Eisenoxidation

Nach dem Verbrennungsprozeß liegen noch etwa zwei Drittel des Eisens metallisch vor (Zeltner 1992). Schlacke hat aufgrund ihrer Alkalität und der hohen Salzkonzentration im Porenwasser stark korrosive Eigenschaften. Metallisches Eisen wird nach Passieren des Schlackebades also rasch oxidiert. Dabei entstehen in einem ersten Stadium gelartige Eisenhydroxide und -oxidhydroxide (siehe auch Foto 4). Durch Austrocknen dieser Gele kristallisiert vor allem Goethit (-FeOOH) aus.

Foto 2: Unter CO₂-Begasung entstandene Salzausblühungen

Die hier abgebildeten Salze waren in 3 %iger HNO₃ ohne Gasentwicklung löslich. Möglicherweise handelt es sich Aluminiumhydroxide.

Foto 3: Wasserstoffgasbildung durch Aluminiumoxidation

Metallisches Aluminium wird bei hohen pH-Werten unter Wasserspaltung oxidiert. Das entstehende Wasserstoffgas füllt die Schlackeporen und drückt die Porenlösung durch Kapillaren im Korn nach außen. Die entstehenden Tröpfchen werden von Wasserstoffgas durchperlt.

Foto 4: Kristalline Sulfoaluminate und Eisen(oxid)hydroxidgel

Durch Verdunstung der Flüssigkeitströpfchen an der Kornoberfläche, kristallisieren die in der Lösung enthaltenen Salze langsam aus. Es entstehen sehr feine, nadelige Kristalle. Eine Analyse mittels ESMA (Elektronenstrahlmikroanalyse) ergab folgende elementare Zusammensetzung:

weiße Kristalle: 59 % Al, 28 % S, 9% Cl, 1% Na und 2% Ca, Si (Gew.-%)
braune Kristalle: 56 % Al, 10 % S, 20% Cl, 7% Na und 2% Ca, K, Mg (Gew.-%)
(Sauerstoff und Wasserstoff können mittels ESMA nicht erfaßt werden)

Es handelt sich um Aluminium-Schwefelverbindungen, eventuell um alunitähnliche, chloridhaltige Verbindungen.

ein Beispiel für die Zusammensetzung eines K-hältigen Alunits: $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
und eines Natronalunits: $\text{Na}_2(\text{SO}_4)_3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$