

# LANGZEITVERHALTEN VON SCHLACKEN AUS DER THERMISCHEN BEHANDLUNG VON SIEDLUNGSABFÄLLEN

Günther Hirschmann

(Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 15, Umwelttechnik, Nr. 220, VDI Verlag 1999)

## Zusammenfassung und Fazit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Untersuchungen zum Langzeitverhalten von Müllverbrennungsschlacken (MV-Schlacken) und zum Vergleich auch von einer stark schwermetallhaltigen Schmelzschlacke ohne weitergehende Metallabtrennung während des Schmelzverfahrens durchgeführt. Die Ergebnisse und Erkenntnisse können folgendermaßen zusammengefasst werden:

- ◆ Weder MV-Schlacken noch Schmelzschlacken, bei denen keine weitergehende Schwermetallabtrennung stattgefunden hat, genügen den Anforderungen, die an ein inertes Material zu stellen sind. In beiden Fällen ist zeitweise der Austrag von erhöhten Schadstoffkonzentrationen gegeben.

## Müllverbrennungsschlacken

- ◆ Entsprechend den Vorschriften für eine Verwertung sollten zur Vermeidung von Gasbildung und Wärmeentwicklung ausschließlich Schlacken, die mehrere Monate feucht gelagert wurden, zur Deponierung (vor allem für Untertagedeponien) zugelassen werden.
- ◆ Das kurz- bis mittelfristige Verhalten von Müllverbrennungsschlacken ist in Abhängigkeit von den Aufbereitungsmaßnahmen zunächst durch die erhöhte Freisetzung von leichtlöslichen Salzen (Chlorid, Sulfat) und z.T. organischem Material sowie Aluminium charakterisiert. Die Auswaschung der Salze und Organik verläuft relativ schnell. Die Aluminiumfreisetzung wird pH-unabhängig durch Festlegung in Sekundärphasen ebenfalls schnell verringert. Die Schwermetallfreisetzung ist generell sehr gering. Während die zunächst reduzierenden Redoxverhältnisse im Sickerwasser verhältnismäßig rasch in ein oxidierendes Milieu übergehen, wird der alkalische pH-Wert durch C-S-H-Phasen lange bei pH 11 - 9 gepuffert.

- ◆ Die Portlanditauswaschung vor einer weitgehenden Karbonatisierung spielt keine maßgebliche Rolle. Selbst in einem Deponieszenario mit nur beschränkter CO<sub>2</sub>-Zufuhr dominiert weiterhin die Karbonatisierung über die Auswaschung.
- ◆ Generell konnte eine Erhöhung der Säurepufferkapazität durch Karbonatbildung infolge Luft- bzw. CO<sub>2</sub>-Zufuhr festgestellt werden. Welche Reaktionen im einzelnen an der ANC<sub>4</sub>-Erhöhung beteiligt sind (z.B. Calcitfällung aus dem Ca-Sulfat reichen Sickerwasser in Verbindung mit Protonen verbrauchenden Reaktionen oder Karbonatisierung von C-(A-)S-H-Phasen), ist nach wie vor unklar.
- ◆ Das Langzeitverhalten der MV-Schlacken wird durch die Reduzierung der pH-Werte und die dadurch verursachte Schwermetallfreisetzung geprägt.
- ◆ Das Hauptsäurepuffersystem stellt der Karbonatpuffer dar, der durch Calcit auswaschung in Kombination mit dem Eintrag von sauren Wässern verringert wird. Ab pH-Werten von 5 puffern neben Silikaten vor allem Aluminium- und Eisenphasen.
- ◆ Die mikrobielle Abbaubarkeit der Restorganik spielt als potentielle Säurequelle keine entscheidende Rolle. Mikrobieller Abbau findet im Schlackemilieu zwar statt, ist aber aufgrund der geringen abbaubaren Organikgehalte (max. 5,5 % des TOC) sehr begrenzt.
- ◆ Auch die Sulfidoxidation trägt aufgrund der nur geringen Sulfidgehalte nicht entscheidend zur Säurepufferreduzierung (max. 1,3 % des ANC<sub>4</sub>) bei.
- ◆ Die primären Schwermetallbindungsformen wurden bis auf einen Restanteil identifiziert. Als Metall-haltige Phasen sind vor allem die Metalle/Legierungen (Cu, Ni und Zn), die Glasphase (Cu, Pb und Zn), Magnetit (Cr und Pb), Melilith (Zn) und Pyroxen (Cr) zu nennen. Das hat zur Konsequenz, daß die korrosionsanfälligen Metalle/Legierungen weitgehend für das frühe Freisetzungspotential der Schwermetalle Zn, Ni und Cu verantwortlich sind. Im Fall der pH-Abnahme verhindert nur die Einbindung in Sekundärphasen (Oxide/Hydroxide, Karbonate, C-S-H-Phasen etc.) die Freisetzung bis pH 7.
- ◆ Die erste erhöhte Schwermetallfreisetzung findet schlagartig ab pH-Werten zwischen 7 und 6 statt (nicht lineare Dynamik). Dabei gehen vor allem Ni, Zn und in geringerem Ausmaß auch Cu in Lösung. In Abhängigkeit zur Erschöpfung der freisetzenden Phasen verringert sich die Freisetzung mit zunehmendem Wasser/Schlacke-Verhältnis wieder. Ab pH 5 folgt dann die stark erhöhte Freisetzung von Cu und Pb, während Ni und Zn nur

noch in geringem Ausmaß freigesetzt werden. Die Cd- und Co-Freisetzung ist unterschiedlich und erfolgt teilweise ab pH 7/6 oder ab pH 5. Für dieses differenzierte Freisetzungsverhalten sind offensichtlich verschiedene Bindungsformen verantwortlich. In langfristigen Zeiträumen lösen sich die Schwermetalle enthaltenden primären Phasen weitestgehend auf und bilden sekundäre Phasen, die die Schwermetalle ab pH 7/6 freisetzen. Insofern wird in der Realität geologischer Zeiträume vermutlich ein fließender Übergang der erhöhten Schwermetallfreisetzung von der ersten Freisetzungsphase ab pH 7/6 in die zweite Phase ab pH 5 erfolgen, ohne die in den Lysimeterversuchen beobachtete Erschöpfung am Ende der ersten Phase. Die Cr-Freisetzung spielt durch Bindung des Cr in Spinellen und sekundären Eisenhydroxiden bis pH 4 keine entscheidende Rolle.

- ◆ Der Vergleich zwischen pH<sub>stat</sub>-Versuchen bei pH 4 mit Pulver bzw. unzerkleinertem Originalmaterial über 24 h und den bei pH 4 gesteuerten Lysimeterversuchen mit unzerkleinertem Material über mehrere Monate hat gezeigt, daß Langzeitabschätzungen zur Schwermetallfreisetzung aus Ergebnissen von Kurzzeittests bei Materialien mit einem Säurepuffer größenordnungsmäßig nur mit zerkleinertem Material erfolgen können.
- ◆ Durch die Lysimeterversuche konnte zusätzlich die Bedeutung des Zeitfaktors für die Schwermetallverfügbarkeit aufgezeigt werden, die anhand von Kurzzeittests mit Pulver nicht erfaßt wird. Die Gesamtverfügbarkeit der Schwermetalle erhöht sich mit zunehmender Zeit, da die Korrosion auch der relativ stabilen primären Phasen (Glas, kristalline Silikate) voranschreitet. Die Metallbindungsformen verändern sich hin zu leichter freisetzbaren Bindungsformen (z.B. Zn, Cu) oder aber selten hin zu stabileren Bindungsformen (Cr). Es muß demnach in geologischen Zeiträumen bei vielen Schwermetallen mit einer noch stärkeren Verfügbarkeit gerechnet werden, als sie im Kurzzeittest mit Pulver ermittelt werden kann.
- ◆ Die Langzeitabschätzung für das Szenario einer mehrere Meter mächtigen Schlackemoneponie zeigt, daß bei Wasserinfiltration mit einer schlagartigen Metallfreisetzung in der Regel erst nach Zeiträumen von Jahrhunderten bis Jahrzehntausenden zu rechnen ist. In einem wassergesättigten und damit für CO<sub>2</sub> geschlossenen System kann ein sehr starker Säureeintrag (worst case) zwar nicht nur eine entsprechend hohe Calcitlösung bewirken, sondern vor allem auch das pH-Niveau der Karbonatpufferung relativ schnell (Jahrzehnte bis Jahrhunderte) unter pH 7 senken und dann eine erhöhte Schwermetallfreisetzung verursachen. In der Realität ist allerdings nicht dauerhaft mit einem so starken Säureeintrag zu rechnen, so daß die Schwermetallfreisetzung erst am Ende der Karbonatpufferphase (Pufferung bei pH 8 - 7) zu erwarten ist. Die Zeitdauer der Säurepuf-

ferung, die von den Umweltbedingungen (Wasserhaushalt, Säuregrad des Regens) und dem Deponiedesign (Mächtigkeit, Grad der Verdichtung, Durchlässigkeit, Art der Abdeckung) abhängt, wird bei Wasserdurchfluß in der Hauptsache von der Calcitlöslichkeit gesteuert. Diese wiederum wird entscheidend von der Intensität des Säureeintrags bestimmt. Auf eine Abdeckung, die erhöhte CO<sub>2</sub>-Partialdrucke erzeugt (z.B. biologisch aktive Böden), sollte generell verzichtet werden, um eine erhöhte Calcitlösung im Schlackekörper zu vermeiden.

- ◆ Die Langzeitabschätzung für das Szenario einer gering mächtigen Schlackeablagerung im Straßen- und Wegebau (Verwertung) ergibt, daß bei starkem Säureeintrag die Calcitlösung zwar in diesem für CO<sub>2</sub> offenen System auch erhöht ist, aber die pH-Reduzierung und damit erhöhte Metallfreisetzung generell erst am Ende der Karbonatpufferung erfolgt. Aufgrund des im Vergleich zu mehrere Meter mächtigen Deponien geringeren Karbonatreservoirs wird die Säurepufferung schneller am Ende sein und sich im Zeitrahmen von Jahrhunderten bis Jahrtausenden aber nicht bis Jahrzehntausenden abspielen.
- ◆ Bei Bildung bevorzugter Sickerwege im Schlackekörper ist mit einem schnellen Austrag des Karbonatpuffers in den betroffenen Bereichen zu rechnen. Die Schwermetallfreisetzung erfolgt dann bei schnellem Durchfluß aufgrund von Verdünnungseffekten nur in leicht erhöhtem Maße. In der Realität wird sich ein Mischsickerwasser aus Durchfluß- und Reservoiranteilen bilden, wobei die Höhe der Anteile jahreszeitlichen Schwankungen unterliegt. Trotz der Verdünnung werden aber immer noch zumindest zeitweise stark erhöhte Schwermetallgehalte freigesetzt.

### **Stark schwermetallhaltige Schmelzschlacken ohne weitergehende Metallabtrennung**

- ◆ Der Schwermetallgesamtgehalt und die Verfügbarkeit bis pH 4 unterscheiden sich nicht grundlegend zwischen Schmelzschlacke und Müllverbrennungsschlacke. Auch in der Schmelzschlacke sind die Metalle zu einem Großteil in korrosionsanfälligen Metallen/Legierungen und nicht ausschließlich in der Glasphase gebunden. Die Metalle/Legierungen befinden sich zudem vielfach an Poren oder Rissen und sind damit für saure, oxische Lösungen leicht zugänglich.
- ◆ Das kurz- bis mittelfristige Verhalten der Schmelzschlacken ist dadurch gekennzeichnet, daß bei Säureeintrag in Ermangelung eines Karbonatpuffers eine erhöhte Schwermetall-

freisetzung sofort erfolgt. Die Salz- und Organikfreisetzung ist vernachlässigbar. Die maximalen Sickerwassergehalte der bereits zu Beginn stattfindenden erhöhten Schwermetallfreisetzung erreicht zwar nicht die Sickerwasserhöchstgehalte der MV-Schlacken bei Unterschreiten von pH 7/6, eine Fassung und Reinigung ist aber voraussichtlich trotzdem notwendig. Die Zeitdauer der erhöhten Metallfreisetzung, die von der Stabilität der Glasmatrix abhängt, kann nach den vorliegenden Ergebnissen nicht abgeschätzt werden.

- ◆ Das Langzeitverhalten wird durch langsame Auflösungsprozesse gesteuert (lineare Dynamik) und ist vermutlich gering.

## Fazit

- ◆ Im Falle der Monodeponierung von MV-Schlacken ist gegen den langfristig erhöhten Schwermetallaustrag eine entsprechende, vorzugsweise geologische Barriere vorzusehen. Das langfristige Deponieverhalten stark metallhaltiger Schmelzschlacken ist insofern gegenüber MV-Schlacken günstiger, als daß ein erhöhter Metallaustrag bei Säureeintrag zu Beginn der Freisetzung zu erwarten ist. Das Ziel einer Nachsorge-freien Deponie kann vermutlich nur mit Schmelzschlacken erreicht werden. Es ist aber fraglich, ob der verfahrenstechnische Mehraufwand zur Herstellung dieses Deponiegutes den Vorteil beim Deponieverhalten gegenüber der MV-Schlacke gesamtökologisch rechtfertigen kann.
- ◆ Für eine uneingeschränkte Verwertung sind nach diesen Ergebnissen weder MV-Schlacken noch stark Schwermetall-haltige Schmelzschlacken geeignet. Der eingeschränkte Einbau unter technischen Sicherungsmaßnahmen ist kritisch zu sehen, da auch langfristig im Falle einer großflächigen Verteilung der sachgemäße Umgang gewährleistet sein muß. Für eine uneingeschränkte Verwertung sollte nur Schmelzschlacke eingesetzt werden, die eine weitergehende Metallabtrennung erfahren hat. Dabei bedarf es noch einer Festlegung, ab welchen Gesamtgehalten bzw. Testergebnissen (z.B. Eluatgehalte im  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Test bei pH 4 mit Pulver) eine uneingeschränkte Verwertung zu vertreten ist, angesichts des für eine weitestgehende Metallabtrennung notwendigen verfahrenstechnischen Aufwandes.
- ◆ Für die Untersuchung des Langzeitverhaltens ist neben der Bestimmung der Gesamtgehalte eine Abfolge von Untersuchungen notwendig, die neben Tests zur Gasbildung und zum Verhalten bei Wasserkontakt vor allem die Ermittlung der Säurepufferkapazität ge-

genüber der internen Säureproduktion sowie die pH-abhängige Schwermetallfreisetzung im Falle eines Säureeintrags umfassen. Die langfristige Verfügbarkeit kann nur durch  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Versuche mit Pulverproben ermittelt werden. Verfügt das untersuchte Material über einen Karbonatpuffer, dann entspricht die Freisetzung aus dem gemahlene Material im Kurzzeittest größenordnungsmäßig der langfristigen Freisetzung bei Erschöpfung des Säurepuffers. Bei Materialien ohne Säurepuffer muß die Bestimmung der kürzerfristigen Freisetzung mittels  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Versuch mit dem unzerkleinerten Originalmaterial erfolgen. Im Fall von Massenabfällen wie Schlacken sind aufwendige, längerfristige Lysimeterversuche zu rechtfertigen, da nur sie bestimmte Freisetzungsmechanismen aufzeigen.

- ◆ Als Ziel einer nachhaltigen Abfallwirtschaft sollte weiterhin die Herstellung eines inerten Materials verfolgt werden, das schadlos uneingeschränkt verwertbar oder verarbeitbar, zumindest uneingeschränkt ablagerbar ist (Endlagerqualität). Ein solches Material kann nach dem momentanen Stand der Technik nur durch Verfahren mit weitergehender Schwermetallabtrennung (z.B. reduzierende Schmelzverfahren) produziert werden. Entsprechende Verfahren können zur Zeit allerdings keinen zuverlässigen Dauerbetrieb im großtechnischen Maßstab vorweisen. Gelingt dieser Nachweis langfristig, dann muß eine gesamtökologische Bilanz zeigen, ob der verfahrenstechnische Aufwand für die Herstellung dieses inerten Materials nicht nur für die Deponierung, sondern auch für die Verwertung zu vertreten ist. Zum Zweck einer Deponierung ist zur Zeit die Produktion von Müllverbrennungsschlacke die Methode der Wahl.

Die Arbeit entstand u.a. aus einem Forschungsvorhaben mit dem Titel „Langfristiges Deponieverhalten von Müllverbrennungsschlacken“. Die Finanzierung dieses Vorhabens wurde vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie unter der Projektträgerschaft des Umweltbundesamtes (FKZ: 1460799A) durchgeführt. Die Veröffentlichung erfolgt mit freundlicher Genehmigung des VDI-Verlages.