

Langzeitverhalten von Schlackedeponien

G. Hirschmann♦ und U. Förstner

Technische Universität Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Umweltschutztechnik,
Eißendorfer Straße 40, 21071 Hamburg

♦ jetzige Anschrift: Umweltbehörde Hamburg, Billstraße 84, 20539 Hamburg

1 EINLEITUNG

Das Leitbild der nachhaltigen Abfallwirtschaft wird von dem Ziel der umweltverträglichen Verwertung oder Beseitigung von Restabfällen geprägt. Auch bei verstärkter Forcierung der Kreislaufwirtschaft wird es immer Abfälle zur Beseitigung geben, die in der Regel vorzubehandeln sind. Für Siedlungsabfälle ist nach den derzeitigen Vorgaben der Technischen Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen (TASI; BMUR, 1993) die thermische Vorbehandlung obligatorisch, wobei die Grenzwerte hinsichtlich des gesamten organischen Kohlenstoffgehalts im Feststoff maßgebend sind. Durch die mit der thermischen Behandlung verbundene weitgehende Eliminierung der reaktiven organischen Substanz soll die langfristige Inertisierung des Deponiematerials erreicht werden. Da teilweise Organikreste und die anorganischen Schadstoffe wie z.B. Schwermetalle größtenteils erhalten bleiben, drängt sich die Frage nach den Untersuchungsmethoden und Bewertungsmaßstäben auf, die in der Lage sind, die geforderte langfristige Umweltverträglichkeit nachzuweisen.

Die Langzeitabschätzung sollte sich soweit wie möglich an der Skala geologischer Zeiträume orientieren, wenn man die Nachhaltigkeit ernst nimmt. Die einzige Chance besteht angesichts solch langer Zeiträume darin, die Faktoren und Mechanismen zu bestimmen, die die Schwermetallfreisetzung steuern. Dazu gehören zunächst die direkten Freisetzungsmechanismen (Lösung, Desorption, Komplexbildung) und Transportmechanismen (Konvektion, Diffusion, Dispersion). Mindestens genauso entscheidend sind aber die geochemischen Steuerprozesse, deren Antriebsmechanismen auf chemischen Gradienten zwischen Abfall und Umgebung hinsichtlich Redox- und pH-

Bedingungen sowie der Konzentration an organischen Liganden oder Salzen beruhen. Demgegenüber stehen die kapazitätsbestimmenden Eigenschaften der Abfallmatrix wie Pufferkapazität, Sorptionskapazität oder Austauschkapazität, die eine Änderung des geochemischen Milieus (z.B. pH-Reduzierung durch sauren Regen) entweder verzögern (Säureneutralisationskapazität) oder verstärken können (Säurebildungspotential). Tritt dann eine Änderung des Milieus z.B. nach der Erschöpfung des pH-Puffers ein, ist die entscheidende Frage, ob die Schwermetallfreisetzung plötzlich und massiv (Stichwort "chemische Zeitbombe") oder in einer von langsamer Kinetik bestimmten, geringen und damit für die Umwelt verträglichen Konzentrationserhöhung stattfindet. Erst wenn die Freisetzungsmechanismen und -faktoren bekannt sind, kann in Zusammenhang mit dem geochemischen Milieu der Umgebung sowie dessen voraussichtlicher zeitlicher Änderung das langfristige Freisetzungsverhalten in verschiedenen Szenarien prognostiziert werden.

Anhand von Schlacken aus der thermischen Behandlung von Siedlungsabfällen soll exemplarisch dargestellt werden, wie die Prüfung von Deponiematerialien hinsichtlich ihres Langzeitverhaltens generell aussehen sollte. Die Ergebnisse stammen aus dem Teilvorhaben "Langfristiges Deponieverhalten von Müllverbrennungsschlacken" im Rahmen des BMBF-Verbundforschungsvorhabens Deponiekörper (Förstner & Hirschmann, 1997) und aus Untersuchungen einer Schmelzschlacke (Hirschmann, 1999).

2 MATERIAL UND METHODEN

Zur Klärung des langfristigen Freisetzungsverhaltens von Schlacken sind folgende Aspekte besonders zu berücksichtigen:

- ◆ petrographischer Bestand und voraussichtliche Veränderungen (Korrosion, sekundäre Neubildungen),
- ◆ Schwermetallbindungsformen und -freisetzbarkeit,
- ◆ Art und Abbaubarkeit der Restorganik,
- ◆ Rolle der Sulfidoxidation,
- ◆ Säurepufferkapazität und deren voraussichtliche Änderung,
- ◆ Redoxverhalten und

◆ Erfassung langfristiger Prozesse durch Kurzzeitversuche im Labor.

Untersuchungsmethoden

Neben dem Standardelutionstest nach DIN 38414-S4 kamen der pH_{stat} -Test bei verschiedenen pH-Werten (Zusatz von 1M HNO_3 , Wasser/Feststoffverhältnis 10, Versuchsdauer 24 h), Versuche zur Belüftung von Schlackesuspensionen (Wasser/Feststoffverhältnis 10), Sapromatversuche (Bestimmung der Atmungsaktivität durch Messung des Sauerstoffverbrauchs; Fraktion <2 mm, 60% der maximalen Wasserhaltekapazität), und geochemisch-mineralogische Methoden zur Anwendung. Zur Erfassung der längerdauernden Prozesse in unzerkleinerter Originalschlacke wurden Laborlysimeterversuche sowohl mit neutralem, als auch mit angesäuertem Wasser über mehrere Monate bis zu einem Jahr durchgeführt.

In Abb. 1 ist beispielhaft der pH-gesteuerte Teil der Laborlysimeteranlage, die aus insgesamt drei Lysimetern bestand, dargestellt. Die Lysimeter hatten jeweils ein Volumen von 5 l und wurden kontinuierlich unter gesättigten Verhältnissen von Wasser im Kreislauf durchströmt. Temperatur, pH-Wert, Redoxpotential und elektrische Leitfähigkeit des Sickerwassers wurden permanent gemessen und aufgezeichnet. Bevor das Wasser wieder in den Lysimeterbehälter eintrat, wurde es durch automatische Zudosierung von 1M HNO_3 auf pH 4 eingestellt. Regelmäßig aller 3 - 4 Tage erfolgte ein Wasseraustausch von ca. 3 l sowie die Probenahme und Analytik des Sickerwassers. Zwei Versuche mit Wasser dauerten ein Jahr und erreichten ein Wasser/Schlackeverhältnis von 40. Das Sickerwasser der zwei pH-gesteuerten Lysimeterversuche erreichte pH 4 nach drei bis vier Monaten.

Müllverbrennungsschlacke

Für die Untersuchungen wurden gelagerte Müllverbrennungsschlacken (MV-Schlacke) aus drei Anlagen verwendet. Die Behandlung der Schlacke nach dem Wasserbad besteht aus einer Abtrennung des Überkorns (Durchmesser >32 mm), der Eisenmetalle und in einem Fall auch der Nichteisenmetalle (z.B. Aluminium). Daran schließt sich eine mindestens dreimonatige Lagerung (Alterung) als Voraussetzung für die Verwertung an (LAGA, 1994). Ziel dieser Lagerung ist es, die nach dem Kontakt mit Wasser und Luft startenden chemischen Reaktionen soweit wie möglich ablaufen zu lassen und damit die Raumbeständigkeit der Schlacken herzustellen. Infolge Hydratations-,

Oxidations- und C-S-(A-)H-Bildungsreaktionen (Calciumsilikat(aluminat)hydrate, bekannt aus der Zementtechnologie) kommt es zur Wasserstoffgasbildung, Volumenvergrößerung, dem sog. Treiben, zur starken Wärmeentwicklung und Verfestigung. Mit Ausnahme der Verfestigung sind diese Auswirkungen weder bei der Verwertung im Straßenbau noch bei der Deponierung erwünscht, so daß eine mehrmonatige Lagerung generell notwendig ist.

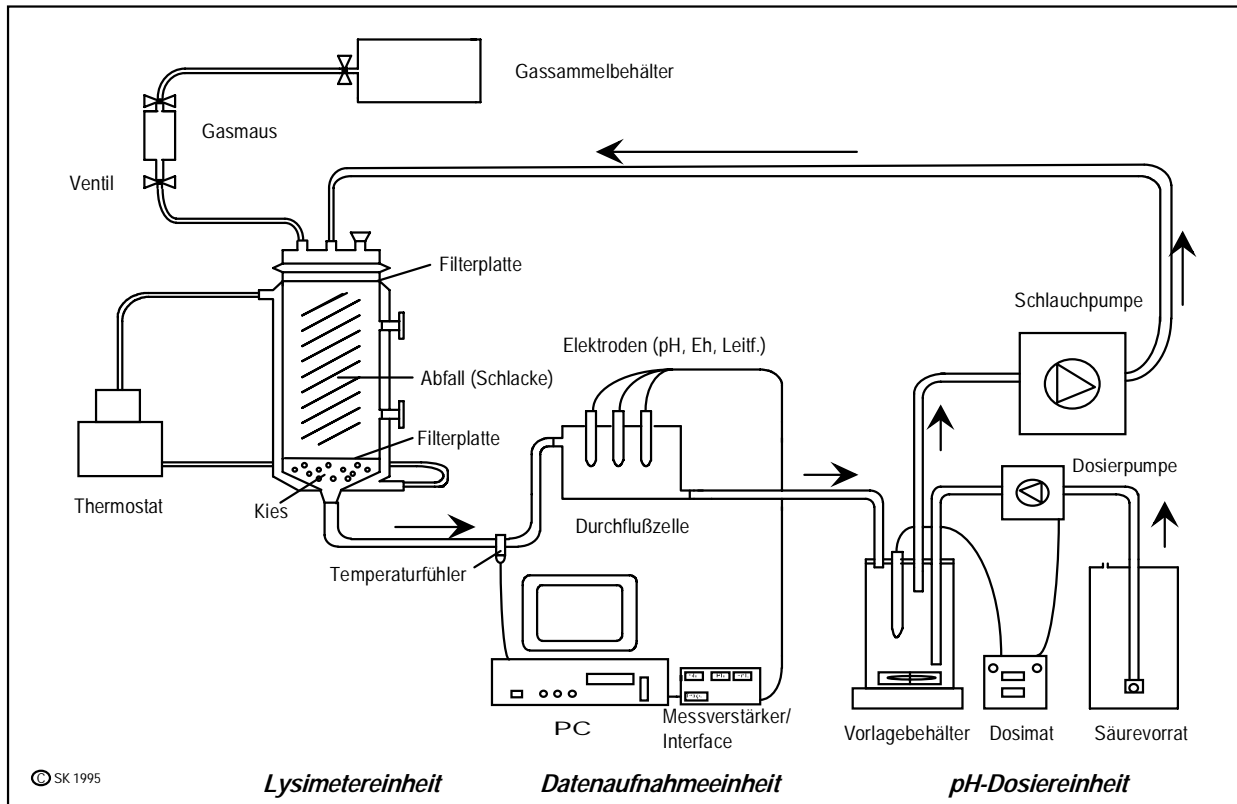


Abb. 1: Schematische Übersicht über den pH-gesteuerten Teil der Laborlysimeteranlage.

Schmelzschlacke

Da im Gegensatz zu der seit über 100 Jahren betriebenen Müllverbrennung die Schmelzverfahren nicht so bekannt sind, wird zunächst eine kurze verfahrenstechnische Übersicht gegeben (May et al., 1994; Stahlberg, 1994; Lichtensteiger, 1997). Die Schmelzverfahren laufen in der Regel zweistufig. Der Abfall wird in einem ersten Schritt bei Temperaturen von 200 - 600 °C unter Luftabschluß pyrolysiert. Der entstandene Pyrolysekoks wird entweder direkt oder nach Aufbereitung (Abtrennung von Eisenmetall bzw. Inertmaterialien) in den Hochtemperaturreaktor gegeben. Dort erfolgt das Schmelzen bei Temperaturen zwischen 1300 und 2000°C je nach Verfahren unter

oxidierenden Bedingungen (Luft-, Sauerstoffzufuhr) oder reduzierenden Bedingungen (Graphitelektroden). Der Hauptunterschied für die Schmelzschlacke besteht darin, daß durch das reduzierende Schmelzen eine weitergehende Metallabtrennung auch der höhersiedenden Metalle Cr, Cu und Ni aus der silikatischen Glasschlacke in eine sich absaigernde Metallegierungsschmelze erreicht wird. Diese besteht zu mehr als 90 % aus niedriglegiertem Eisen. Beim oxidierenden Schmelzen entsteht eine eisenreiche Schmelzschlacke, die nach wie vor die höhersiedenden Metalle enthält, wenn nicht, wie im oxidierenden Thermoselect-Verfahren, durch eine sogenannte Schmelzhomogenisierung ebenfalls die mechanische Abtrennung der Metallschmelze erreicht wird (Stahlberg, 1994). Erfolgt keine weitergehende Metallabtrennung, dann ist auch bei den Schmelzschlacken die Frage nach dem Langzeitverhalten zu stellen. Für die Untersuchungen wurde die Schmelzschlacke aus der Versuchsanlage eines oxidierenden Verfahrens ohne weitergehende Metallabtrennung verwendet.

3 ERGEBNISSE

Müllverbrennungsschlacke

Als mineralogische Hauptphasen konnten folgende identifiziert werden: Glas, Quarz, andere kristalline Silikate wie Olivin, Pyroxen, Melilith, Eisenoxide wie Magnetit und Hämatit, reine Metalle und ihre Legierungen, vornehmlich Fe-Si-Al-Legierungen sowie Asche, ein Gemisch aus feinstkörnigen mineralischen und rußähnlichen Staubpartikeln. Der Porenanteil ist mit ca. 20 Vol.-% relativ hoch. Nach dem Kontakt mit Wasser und Luft entstehen vielfältige sekundäre Neubildungen wie z.B. Calcit, Gips, C-(A-)S-H-Phasen und Metalloxide/-hydroxide (Goethit, Gibbsit etc). Im Gegensatz zu chemisch und petrographisch vergleichbaren geogenen Vulkaniten liegen allerdings die Salzgehalte (Chlorid, Sulfat) und die Schwermetallgehalte (vor allem Cr, Cu, Pb und Zn) in MV-Schlacken mit Gehalten bis zu einigen g/kg TS ungleich höher. Nach Elektronenstrahlmikrosondenanalysen (EMS) konnten als bedeutende schwermetallhaltige Phasen für Cu, Ni und Zn die Metalle und Legierungen, für Cu, Pb, Zn die Glasphase sowie für Cr und Pb Spinelle (Magnetit) identifiziert werden. Somit ist ein relativ hoher Anteil der Schwermetalle primär in korrosionsanfälligen Phasen gebunden, die im Kontakt mit oxidischen und sauren Wässern die Metalle leicht freisetzen. An Restorganikgehalten wurden maximal 1,5 Gew.-% TS gefunden. Sulfidgehalte fallen

mit maximal 300 mg Sulfidschwefel/kg TS sehr gering aus. Mit Wasser reagiert MV-Schlacke stark alkalisch aufgrund der Phasen Portlandit und Calciumsilikathydrat. Das Säurepuffervermögen (bis pH 4 durchschnittlich 1,5 meq H⁺/gTS) beruht in der Hauptsache auf dem Karbonatpuffer.

Neben dem Eindringen von sauren Lösungen können auch Säure bildende Prozesse, wie der mikrobiologische Abbau der Restorganik oder die Oxidation von Sulfiden die Säurepufferkapazität der MV-Schlacke entscheidend reduzieren. Belüftungsversuche von Schlackepulversuspensionen über Zeiträume bis zu 337 Stunden zeigen einen Anstieg des Redoxpotentials von -120 mV auf Werte von +360 mV. Der pH-Wert sinkt infolge Karbonatisierung des Portlandits auf Werte zwischen 8,7 und 8,3. In keinem Fall wurde aber eine Abnahme der Säurepufferkapazität festgestellt.

Mikrobielle Aktivität ist nach den Ergebnissen der Sapromatversuche in dem alkalischen Schlackemilieu grundsätzlich möglich. Gelagerte Schlackeproben weisen nach 840 Stunden einen auf die Trockensubstanz bezogenen Sauerstoffverbrauch von 0,6 bis 2 mg O₂/g TS gegenüber mit Natriumazid oder m-Kresol vergifteten Proben (nach 840 h 0,06 bis 0,3 mg O₂/g TS) auf. Das Abtöten der Mikroorganismen durch Giftzusatz erfolgte, um den abiotisch-chemischen von dem mikrobiellen Sauerstoffverbrauchsanteil zu trennen. Demnach werden max. 6 % des TOC in gelagerten Schlacken mikrobiell abgebaut. Der Zusatz von Bakterienlösung (Extrakt eines Ah-Bodenhorizontes mit Ringer-Lösung) zeigt keine Veränderung des Sauerstoffverbrauchs. Dagegen bewirkt der Zusatz von Glucose-haltiger Nährlösung (Schlegel, 1985) eine starke, allerdings nur auf einen kurzen Zeitraum beschränkte Aktivierung des Sauerstoffverbrauchs. Das spricht für einen Mangel an leicht abbaubarer Organik als limitierenden Faktor für die mikrobielle Aktivität in gelagerten MV-Schlacken. pH_{stat}-Tests mit der Schlacke aus den Sapromaten ergaben in keinem Fall eine Abnahme der Säurepufferkapazitäten im Vergleich zu den ursprünglichen Schlackeproben.

Die Schwermetallfreisetzung aus einem Feststoff wird in der Regel mit Laborauslaugversuchen geprüft. Unter den Bedingungen des genormten Referenz-Elutionsverfahrens nach DIN 38414-S4 gehen aus gelagerten MV-Schlacken angesichts des alkalischen pH-Wertes nur geringfügig Cu, Pb oder Zn in Lösung. Da im S4-Test allenfalls die leichtlöslichen Bestandteile erfaßt werden, die kurzfristig freisetzbar sind, ist zur Ermittlung des langfristig verfügbaren Schwermetallanteils ein Elutionstest mit definierter

pH-Einstellung und zerkleinertem Material notwendig. Bei dem pH_{stat} -Test stellen sowohl die Auslaugung bei niedrigen pH-Bedingungen als auch die Verwendung von gemahlenem Material Zeitraffereffekte dar, die berücksichtigen, daß die mechanische Festigkeit und die Säurepufferkapazität des Materials zeitlich begrenzt sind. Im Verhältnis zu den Gesamtgehalten werden nach 24 h bei pH 4 maximal 41% Cd, 37% Zn, 24% Ni, 10% Co, 8% Pb, 3% Cu und 0,1% Cr aus den MV-Schlacken freigesetzt.

Die Untersuchungsergebnisse der mehrmonatigen Laborlysimeterversuche zeigen, daß die langfristige Metallfreisetzung aus den Müllverbrennungsschlacken in der Hauptsache von den pH-Bedingungen gesteuert wird. Im Sickerwasser der mit Wasser durchströmten Schlacken sind die Redoxverhältnisse zu Beginn leicht reduzierend, entwickeln sich dann aber kontinuierlich hin zu oxidierenden Bedingungen. Hohe Salz- sowie TOC-Gehalte im Sickerwasser spielen nur in der Anfangsphase je nach Auswaschgeschwindigkeit und damit Wasserhaushaltsverhältnissen eine Rolle. Die anfänglich hohen pH-Werte um 11 werden lange gepuffert. Die Karbonatisierung verläuft unter wassergesättigten Deponiebedingungen (für Kohlendioxid geschlossenes System) mit nur begrenzter Luftzufuhr relativ langsam. Die Schwermetallfreisetzung ist angesichts des alkalischen pH-Wertes generell sehr gering. Den entscheidenden Einfluß auf die pH-Entwicklung hat die externe Zufuhr von Säuren (saurer Regen). Säurepufferkurven zeigen nach einer kleinen Pufferzone zwischen pH 9,5 und 9 ein starkes Pufferplateau zwischen pH 7 und 5,5, bevor zwischen pH 5 und 4 noch einmal eine Pufferung stattfindet. Eine erhöhte Freisetzung von Ca und CO_3 in den pH-gesteuerten Lysimetern zwischen pH 7 und 5,5 belegt, daß Calciumkarbonate den Hauptpuffer stellen. Der niedrige pH-Bereich der Karbonatpufferung resultiert daraus, daß das aus der Calcitlösung stammende CO_2 nicht aus dem für Gase geschlossenen System entweichen kann und das pH-Niveau erniedrigt. Ab pH 5 puffern dann zunehmend Fe- und Al-Hydroxide sowie Silikate. Die erhöhte Freisetzung der Schwermetalle Cu, Ni und Zn erfolgt in zwei Phasen ab pH 7 sowie ab pH 5 (Abb. 2)¹. Ab pH 7 werden vor allem Zn aber auch Ni zum größten Teil im Verhältnis zur Gesamtfreisetzung gelöst. Cu dagegen hat erst ab pH 5 seinen Freisetzungsschwerpunkt. Dazwischen ist in der Regel eine Abnahme der Schwermetallkonzentrationen zu verzeichnen, vermutlich auf-

¹ Aus Gründen der besseren Übersicht sind die Freisetzungskurven der pH-gesteuerten Lysimeterversuche nicht als Funktion des Wasser/Feststoffverhältnisses (als Zeitmaßstab) dargestellt, sondern in Abhängigkeit der maßgeblichen pH-Entwicklung im Sickerwasser (Säurepufferkurve auf die X-Achse projiziert) abgebildet.

grund begrenzter Verfügbarkeit der freisetzenden Phasen. Pb zeigt generell erst ab pH 5 eine erhöhte Freisetzung. Die Sickerwassergehalte von Cr bleiben pH-unabhängig bis pH 4 sehr gering. Die erhöhte Freisetzung von Cd und Co ist uneinheitlich. Je nach Schlacke wird Cd teilweise ab pH 7 und teilweise erst ab pH 5 frei. Das gilt für Co ebenso. Offensichtlich spielen dabei unterschiedliche, von der Schlacke abhängige Bindungsformen eine Rolle.

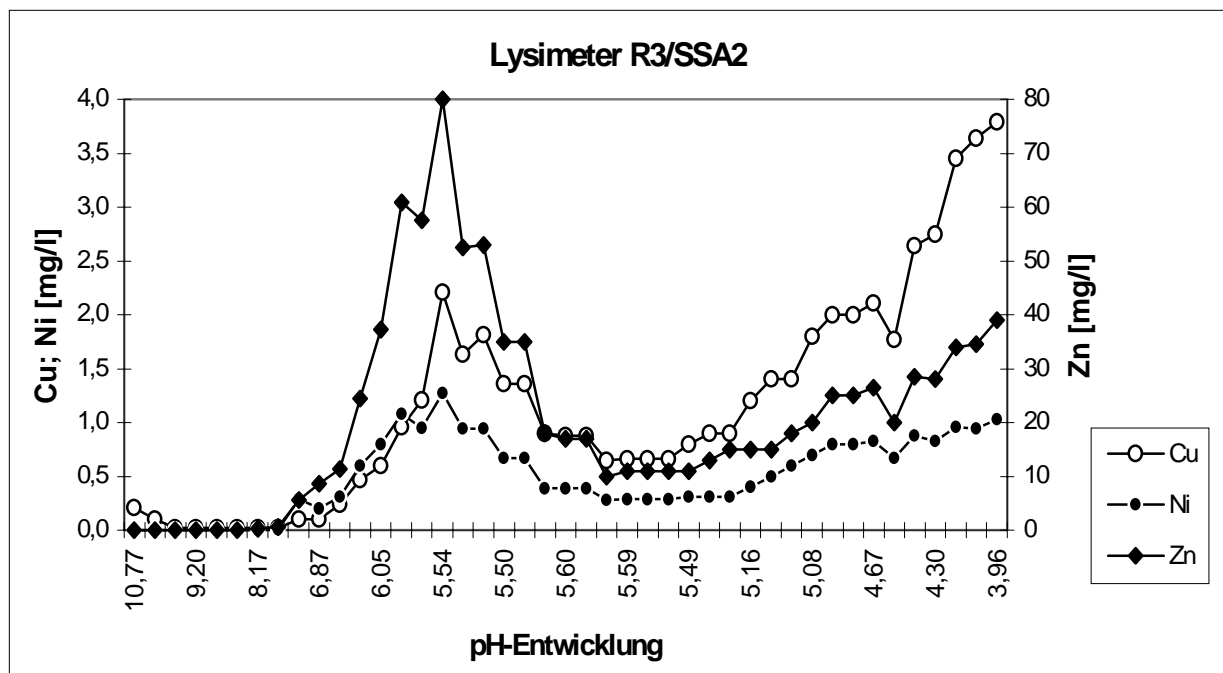


Abb. 2: Freisetzung von Cu, Ni und Zn im pH-gesteuerten Lysimeter R3/SSA2 in Abhängigkeit der pH-Entwicklung im Sickerwasser bei ständiger Säurezufuhr.

Ein Vergleich zwischen den Freisetzungsraten des pH_{stat} -Tests mit Pulver bei pH 4 über 24 h und den Freisetzungsraten im Lysimeterversuch zeigt, daß die Freisetzung der Metalle während des Lysimeterversuchs aus dem unzerkleinerten Originalmaterial zwar geringer ausfällt, aber mit wenigen Ausnahmen doch in vergleichbaren Größenordnungen stattfindet (Abb. 3). Aufgrund der Probeninhomogenität von Schlacken muß dabei generell mit gewissen Schwankungen gerechnet werden. Im Gegensatz dazu liegen die Schwermetallfreisetzungsraten von unzerkleinerter Originalschlacke im pH_{stat} -Test in der Regel um Größenordnungen niedriger und sind demzufolge für Langzeitabschätzungen unbrauchbar. Bemerkenswert ist, daß Cr sogar im pH_{stat} -Test der Originalschlacke stärker freigesetzt wird, als in den Lysimeterversuchen. Offensichtlich werden während der Elution im Lysimeter neue Phasen gebildet, die Cr effektiv einbin-

den (z.B. Eisenhydroxide).

Mineralogisch-chemische Untersuchungen der Schlacken aus den mit Wasser durchströmten Lysimetern zeigen Korrosionserscheinungen an vielen Glasrändern und vor allem bei Metallen/Legierungen. Als Neubildungen sind neben Calcit in der Hauptsache Eisenhydroxide zu finden. In den Schlacken aus den pH-gesteuerten Lysimetern sind die Glasphasen vielfach mit braunen Krusten überzogen. Die Metalle und Legierungen sind nahezu vollständig aufgelöst. In unmittelbarer Nähe befinden sich dann die entsprechenden Neubildungen, wie z.B. Eisenhydroxide um eisenhaltige Legierungen. Auch in den Poren und Rissen treten verbreitet Eisenhydroxide auf. Bei Verkrustungen, die sich an der Lysimeterwand gebildet hatten, handelt es sich nach EMS-Analysen um Fe-Oxide/Hydroxide und stark wasserhaltige Mischphasen von Si-/Al-/Fe-Oxiden, vermutlich als Vorstufe einer Tonmineralbildung. In diesen Neubildungen sind mittels EMS nur teilweise Gehalte an Cu, Pb und Zn nachzuweisen.

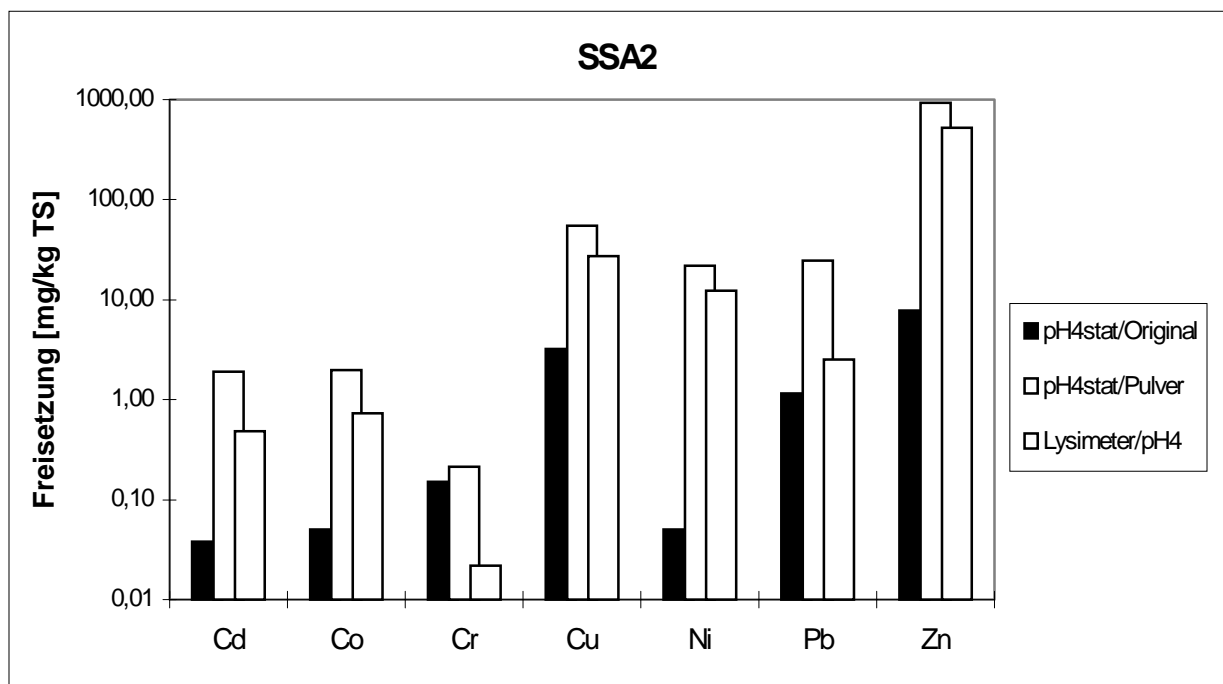


Abb. 3: Vergleich der Freisetzung bis pH 4 zwischen Lysimeterversuch und pH_{stat}-Versuch mit Pulver sowie mit unzerkleinerter Originalschlacke (Probe SSA2).

Schmelzschlacke

Bei der untersuchten Schmelzschlacke ohne weitergehende Schwermetallabtrennung handelt es sich um ein gleichkörniges glasiges Material der Kies/Sandfraktion. Die chemische Zusammensetzung zeigt keine entscheidenden Unterschiede zu den MV-Schlacken, mit Ausnahme fehlender Sulfid- bzw. TOC-Gehalte. Im Kontakt mit Wasser wird ein pH-Wert von 10 - 11 erzeugt. Eine Säurepufferkapazität bis pH 4 ist zwar mit 0,7 meq H⁺/g TS vorhanden, setzt sich aber fast ausschließlich aus einem Silikatpuffer mit langsamer Lösungskinetik zusammen, der nur zwischen pH 5 und 4 puffert. Ein Karbonatpuffer ist praktisch nicht vorhanden. Petrographisch besteht die Schmelzschlacke hauptsächlich aus Glasphase. Verbreitet treten auch Metalle bzw. Al-,Fe- und Si-Legierungen auf, die vielfach an Poren oder Rissen liegen. Die Schwermetalle sind vor allem in den Legierungen (Cu, Cr, Ni, Pb, Zn), zu einem gewissen Teil in der Glasphase (Pb, Zn) und selten in Spinellen (Chromit) zu finden. Das verbreitete Vorkommen von Inhomogenitäten im Glas (z.B. Metalle, Quarzkörner) und die Existenz der zahlreichen Metalle/Legierungen als Dokumente reduzierender Verhältnisse im oxidierenden Schmelzprozeß zeigen, daß starke Ungleichgewichtsbedingungen während der Schmelzphase geherrscht haben müssen (vergl. Zeltner, 1998).

Die langfristige Schwermetallfreisetzung bei Säurezufuhr konnte aufgrund geringer Probenmengen nicht in Lysimeterversuchen sondern nur mit Hilfe von pH_{stat}-Versuchen untersucht werden. Die Schwermetallverfügbarkeit, d.h. die maximale Freisetzung aus dem Pulver der Schmelzschlacke unterscheidet sich nur geringfügig von der Metallverfügbarkeit der MV-Schlacken (Abb. 4).

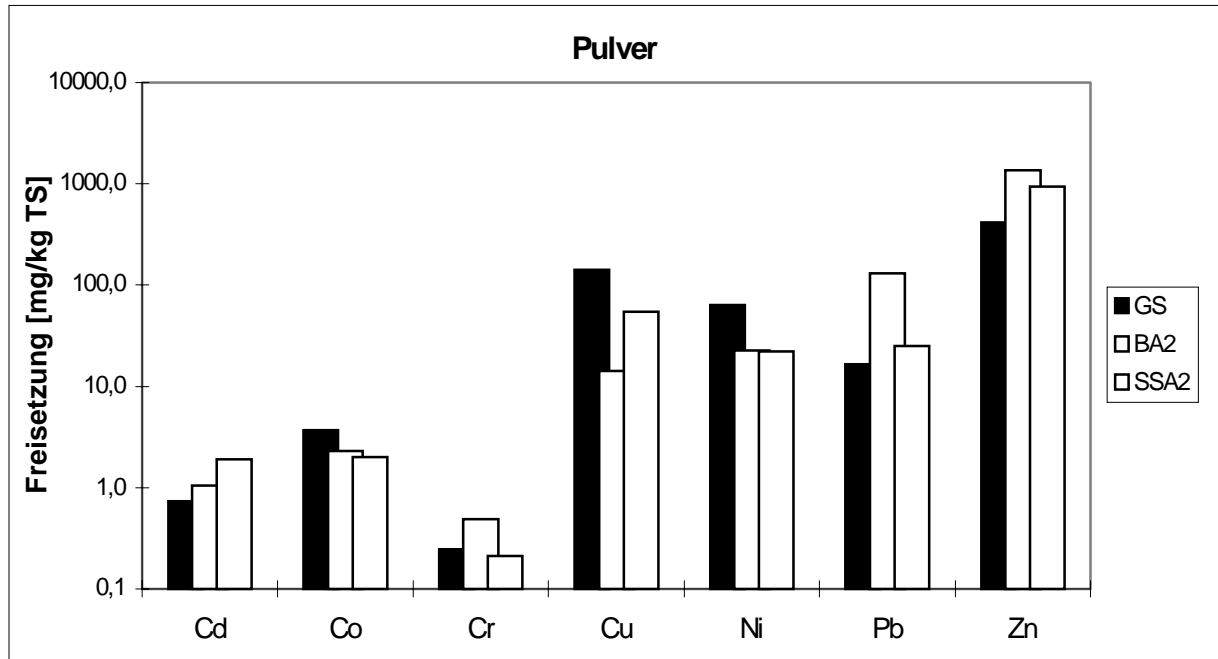


Abb. 4: Schwermetallverfügbarkeit der Schmelzschlacke im pH_{stat} -Versuch bei pH 4 über 24 h (GS) im Vergleich zu MV-Schlacken (BA2 und SSA2).

Allerdings muß aufgrund des fehlenden Karbonatpuffers auch die kurz- bis mittelfristige Schwermetallfreisetzung aus dem unzerkleinerten Originalmaterial bei Säurezutritt geprüft werden. Die Freisetzung aus der unzerkleinerten Schmelzschlacke ist mit Ausnahme von Cr in der Regel wesentlich stärker als die Freisetzung aus der unzerkleinerten MV-Schlacke (Abb. 5). Dafür verantwortlich ist nicht nur die geringere Korngröße der Schmelzschlacke sondern vor allem auch die starke Angreifbarkeit der Metalle/Legierungen, die eben nicht vorwiegend im Glas eingeschlossen, sondern zu einem erheblichen Teil in exponierter Lage an Poren oder Rissen anzutreffen sind. Das geht sogar soweit, daß die Freisetzung aus der unzerkleinerten Schmelzschlacke teilweise nahe an die Metallverfügbarkeit herankommt.

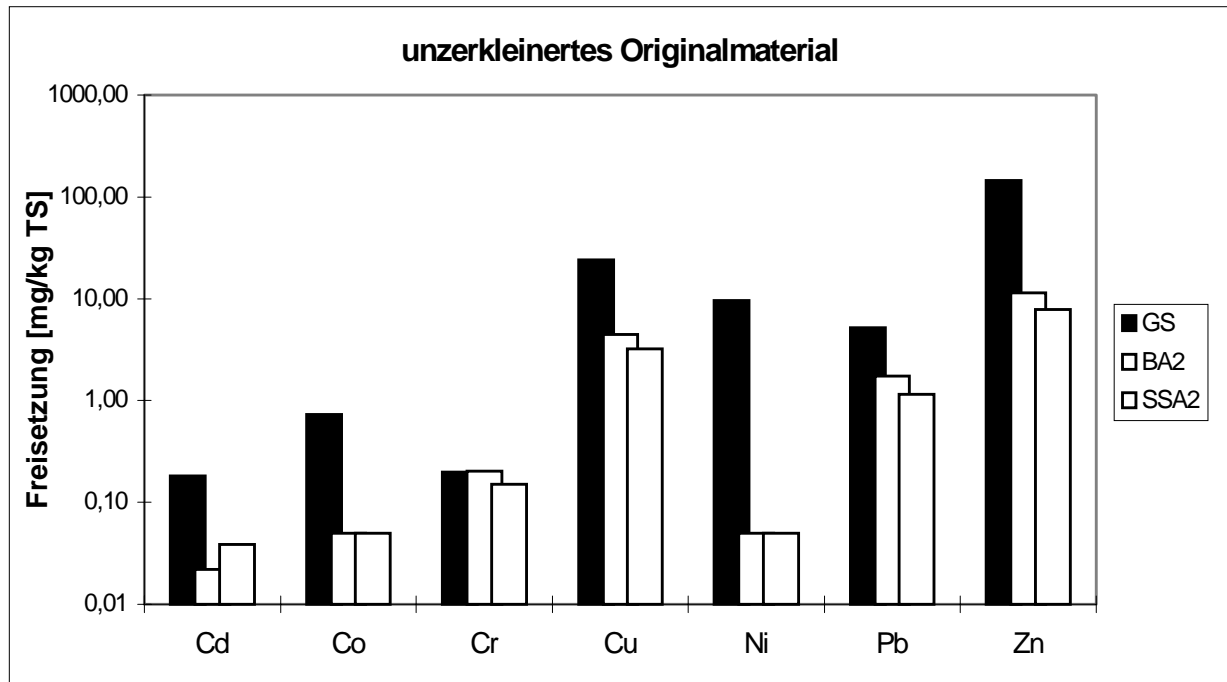


Abb. 5: Schwermetallfreisetzung aus der unzerkleinerten Schmelzschlacke im pH_{stat}-Versuch bei pH 4 über 24 h (GS) im Vergleich zu MV-Schlacken (BA2 und SSA2).

4 DISKUSSION

Müllverbrennungsschlacke

Diese Ergebnisse und Beobachtungen lassen folgende Schlußfolgerungen hinsichtlich des Langzeitverhaltens von MV-Schlacken zu: die Steuerung des geochemischen Milieus erfolgt durch die zunehmende Oxidation und pH-Abnahme. Der hauptsächlich für die Säurepufferkapazität verantwortliche Karbonatpuffer wird durch interne Prozesse wie Sulfidoxidation oder mikrobiellen Abbau der Restorganik nicht maßgeblich reduziert. Die Hauptrolle spielt in diesem Zusammenhang die Karbonatlösung durch saure infiltrierende Wässer. Von den primären Hauptmetallträgern werden die Metalle und Legierungen bei zunehmender Belüftung schnell korrodiert. Auch die Glasphase wird vor allem in alkalischem Milieu randlich angegriffen. Die dabei freigesetzten Schwermetalle werden aber sofort wieder in sekundäre Neubildungen eingebaut bzw. durch Sorption an diesen festgehalten. Bei den Neubildungen handelt es sich vor allem um Karbonate und Hydroxide. Erst wenn der Stabilitätsbereich dieser Sekundärphasen bezogen auf das pH-Milieu verlassen wird, dann erfolgt die schnelle und massive Me-

tallfreisetzung aus den Schlacken.

Unter der Voraussetzung einer langsamen gleichmäßigen Durchströmung infiltrierender Wässer durch einen Schlackekörper ist mit fortschreitender Zeit folgende Entwicklung zu erwarten (Abb. 6): in einer Auswaschphase zu Beginn, weist das Sickerwasser einen alkalischen pH-Wert auf und die leichtlöslichen Chloride und Sulfate sowie die organische Substanz werden je nach Wasserhaushalt innerhalb von Jahren bis Jahrzehnten freigesetzt. Das Redoxpotential steigt rasch an. Danach folgt die Karbonatpufferphase, in der der pH-Wert des Sickerwassers in der Regel nicht unter pH 7 sinkt und nahezu keine Freisetzung stattfindet. Der Zeitrahmen für diese unkritische Phase kann anhand der Calcitlöslichkeit auf Jahrhunderte bis Jahrzehntausende abgeschätzt werden. Das hängt von den Umweltbedingungen (Wasserhaushalt, Säuregrad der infiltrierenden Wässer) und den Ablagerungsverhältnissen (Mächtigkeit, Grad der Verdichtung, Art der Abdeckung, vorherrschender CO₂-Partialdruck) ab. In der ersten Schwermetallfreisetzungphase ab einem pH-Wert unter pH 7 werden insbesondere Zn und Ni massiv freigesetzt. Während die Ni- und Zn-Freisetzung bereits in dieser Phase ihr Maximum erreichen, werden Cu und Pb erst in der zweiten Schwermetallfreisetzungphase ab pH 5 verstärkt freigesetzt. Die Metallverfügbarkeit wird in der Realität mit fortschreitender Zeit der Pufferung ansteigen, weil dann auch die stabileren schwermetallhaltigen Primärphasen mit langsamer Lösungskinetik zunehmend aufgelöst werden. Nur bei Cr ist die Bindung in Sekundärphasen (vermutlich Eisenhydroxide) so stabil, daß auch bis pH 4 keine entscheidende Freisetzung zu beobachten ist. Mit andauernder Lösung wird sich die Freisetzung aus den Sekundärphasen langsam erschöpfen und die Auflösung der stabileren Primärphasen (kristalline Silikate, Glas) langfristig eine kinetisch langsame, geringe Freisetzung bewirken.

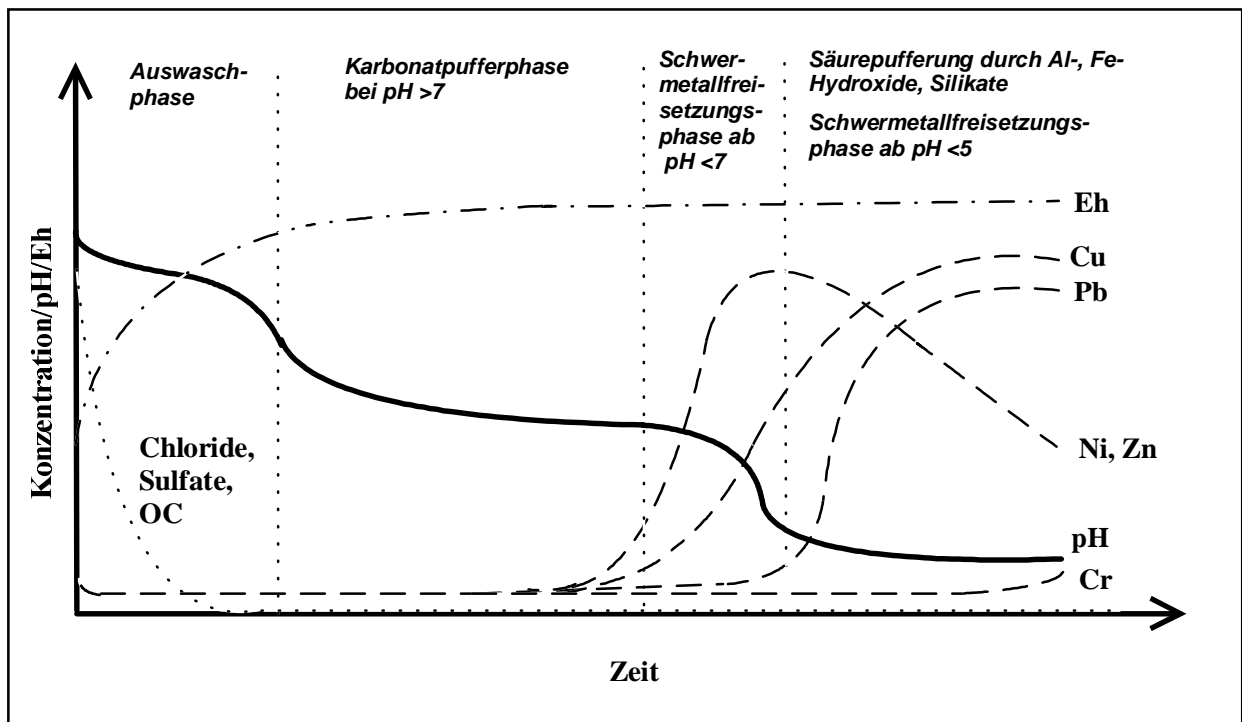


Abb. 6: Modell zur zeitabhängigen Entwicklung des Sickerwassers einer MV-Schlackedeponie (Achsen ohne Maßstab; OC – organischer Kohlenstoff)

Mit Hilfe von Tracerexperimenten in einer realen Schlackedeponie ermittelten Johnson et al. (1998) die Rolle des Flusses über bevorzugte Sickerwege. Nach einem Regenereignis kommt in Abhängigkeit des Wassergehalts des Schlackekörpers im Sommer bis zu 80 % des infiltrierenden Regens innerhalb von Tagen ohne starke Reaktion mit der Schlacke als Sickerwasser an der Basis an. Im Winter dagegen besteht das Sickerwasser bis zu 90 % aus Wasser, das sich bereits lange vor dem Regenereignis als Reservoir in der Deponie befunden hat und aufgrund einer Durchflußzeit von bis zu drei Jahren entsprechend mit der Schlacke reagieren konnte. Das Gesamtsickerwasser einer Schlackedeponie wird sich demnach immer aus einem wenig beeinflussten Durchflußanteil und einem Reservoiranteil zusammensetzen, wobei die Anteile jahreszeitlich stark schwanken. Trotz der Verdünnung werden aber auch unter Berücksichtigung bevorzugter Sickerwege zumindest zeitweise stark erhöhte Schwermetallgehalte freigesetzt.

Schmelzschlacke

Auch bei den Schmelzschlacken ohne weitergehende Schwermetallabtrennung wird zu Beginn eine Auswaschphase der Salze stehen, in der das Sickerwasser ein alkalisches

Milieu aufweist. In Abhängigkeit der Infiltration oxischer und saurer Wässer wird aufgrund des fehlenden Karbonatpuffers das pH-Milieu relativ rasch absinken. Da ein Großteil der Schwermetalle in Metallen/Legierungen gebunden ist und diese aufgrund der vielfach exponierten Lage an Rissen schnell korrodiert werden, erfolgt die erhöhte Schwermetallfreisetzung vermutlich bereits nach Jahren bis Jahrzehnten. Die Konzentration der Sickerwässer ist voraussichtlich so hoch, daß eine Fassung und Reinigung notwendig ist. Nach Erschöpfung des leicht freisetzbaren Metallanteiles zu Beginn ist auch hier langfristig mit einer eher niedrigen, durch langsame Lösungskinetik und Diffusion gesteuerten, Metallfreisetzung zu rechnen.

Fazit

Obwohl die MV-Schlacke kein inertes Endlagermaterial darstellt, ist trotzdem die Produktion von MV-Schlacke zum Zweck der Deponierung zur Zeit die Methode der Wahl. Gegen den langfristig zu erwartenden erhöhten Schwermetallaustrag ist eine entsprechende, vorzugsweise geologische Barriere (Standortwahl) vorzusehen. Schmelzschlacken ohne weitergehende Schwermetallabtrennung sollten ebenfalls nicht ohne Sicherung (Sickerwassersammlung und -reinigung) deponiert werden, da relativ früh mit einem erhöhten Schwermetallaustrag zu rechnen ist. Langfristig inerte Materialien können nur durch Verfahren mit weitergehender Schwermetallabtrennung erzeugt werden. Dabei ist aber gesamtökologisch zu prüfen, ob der verfahrenstechnische Mehraufwand zur Abtrennung der Schwermetalle den Vorteil eines besseren Deponieverhaltens rechtfertigt. Für solche inerten Materialien sollte aus Gründen der Ressourcenschonung die Verwertung angestrebt werden. Werden die Ziele einer nachhaltigen Kreislaufwirtschaft ernst genommen, dann muß die Behandlung der Reststoffe so erfolgen, daß diese im Idealfall weiterverarbeitet werden können (Rohstoffquelle) oder eine schadlose, vorzugsweise uneingeschränkte Verwertung möglich ist.

Für die Untersuchung des Langzeitverhaltens ist neben der Bestimmung des mineralogisch-chemischen Inventars eine Abfolge von Untersuchungen notwendig, die neben Tests zur Gasbildung, zum Verhalten bei Wasserkontakt und bei Organikgehalten zu deren Abbaubarkeit, vor allem die Ermittlung der Säurepufferkapazität gegenüber der internen Säureproduktion sowie die pH-abhängige Schwermetallfreisetzung im Fall eines Säureeintrags umfassen. Die langfristige Metallverfügbarkeit kann annähernd nur durch pH_{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 sollte die Metallfreisetzung im Originalzustand getestet werden. Da aufwendige Lysimeterversuche allenfalls bei Massenabfällen zu rechtfertigen sind, ist als Mindestvoraussetzung für langfristige Sickerwasserprognosen die Metallfreisetzung in Abhängigkeit zur pH-Abnahme und die Faktoren, die eine Abnahme der Säurepufferkapazität und damit der pH-Werte bewirken, notwendig. Mit diesen Methoden ist das Langzeitverhalten organikarmer Reststoffe relativ gut abschätzbar. Ob angesichts der Komplexität der entsprechende Grad des Verständnisses für langfristige Prozesse auch bei organischen oder gemischten Reststoffen erreichbar ist, bleibt nachzuweisen.

5 LITERATUR

- BMUR: BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (1993): Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz: TA Siedlungsabfall (TASl). Bundesanzeiger, Jahrgang 45, Nr. 99a, 14. Mai.
- FÖRSTNER, U. & HIRSCHMANN, G. (1997): Langfristiges Deponieverhalten von Müllverbrennungsschlacken. Abschlußbericht BMBF-Verbundforschungsvorhaben Deponiekörper, Anorganische Abfälle, TV1, FKZ: 1460799A, 195 S.
- HIRSCHMANN, G. (1999): Langzeitverhalten von Schlacken aus der thermischen Behandlung von Siedlungsabfällen. Fortschritt-Bericht VDI-Verlag, Reihe 15 Umweltschutztechnik, Nr. 220, 257 S.
- JOHNSON, C.A., RICHNER, G.A., VITVAR, T., SCHNITTLI, N. & EBERHARD, M. (1998): Hydrological and geochemical factors affecting leachate composition in municipal solid waste incinerator bottom ash - part I: the hydrology of landfill Lostdorf, Switzerland. Journal of Contaminant Hydrology 33, 361-376.
- LICHTENSTEIGER, T. (1997): Produkte der thermischen Abfallbehandlung als mineralische Zusatzstoffe in Zement und Beton. Müll & Abfall 2, 80-84.
- MAY, K.W., REDMANN, E. & AHRENS-BOTZONG, R. (1994): Verwertbare Stoffe aus Restmüll durch das Schwel-Brenn-Verfahren. In: REIMANN, D.O. (Hrsg.), Entsorgung von Schlacken und sonstigen Reststoffen, Beiheft Müll und Abfall 31, E. Schmidt V., 73-76.
- SCHLEGEL, H. P. (1985): Allgemeine Mikrobiologie, 6. Aufl. Thieme V., Stuttgart.
- STAHLBERG, R. (1994): Thermoselect - Abfallverglasung und -einschmelzung unter Einsatz von Sauerstoff im geschlossenen System. In: REIMANN, D.O. (Hrsg.), Entsorgung von Schlacken und sonstigen Reststoffen, Beihefte zu Müll und Abfall, Heft 31, E. Schmidt V., Berlin, 77-81.
- ZELTNER, C. (1998): Petrologische Evaluation der thermischen Behandlung von Siedlungsabfällen über Schmelzprozesse. Dissertation der ETH Zürich Nr. 12688, 239 S.