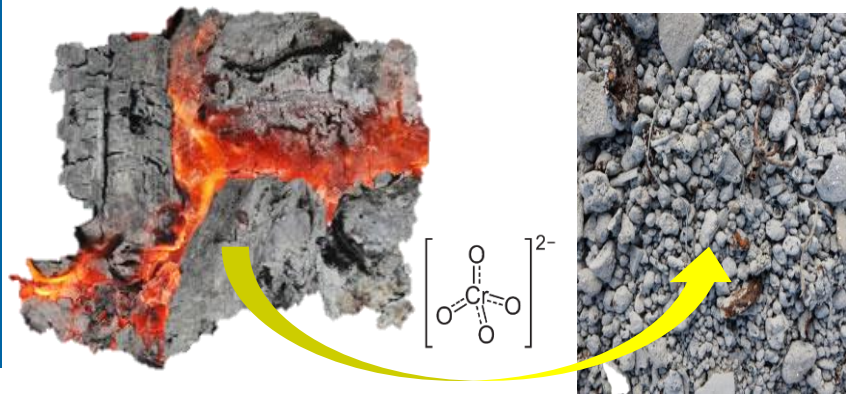


„Wir erforschen technische Probleme nicht
Wir lösen sie!“ UMTEC



ChromatEx

UMTEC

Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik

Das Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik UMTEC besteht aus drei Fachgruppen: Rohstoffe und Verfahrenstechnik, Wasser und Abwassertechnik sowie Geruch. Rund 15 Wissenschaftler und Ingenieure aus den Bereichen Maschinen und Verfahrenstechnik, Umweltwissenschaften und Chemie betreuen Forschungs- und Entwicklungsprojekte.

Die Fachgruppe Rohstoffe und Verfahrenstechnik beschäftigt sich vor allem mit der mechanischen Aufbereitung von Primär- und Sekundärrohstoffen. In einem hervorragend ausgestatteten Verfahrenstechniklabor entwickeln wir Verfahren und Geräte zur Separation von Feststoffen und zur Phasentrennung. Wir greifen auf eine langjährige Erfahrung aus unseren Projekten mit Industrieunternehmungen und Umweltämtern zurück. Zahlreiche Patentanmeldungen belegen unser Innovationspotenzial.

Unsere sechs Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter im Bereich Rohstoffe und Verfahrenstechnik sind überwiegend Ingenieure von der HSR und der ETH Zürich. Sie werden durch Zivildienstleistende, Praktikanten und Studierende unterstützt.

www.umtec.ch / www.hsr.ch

Versuche zur in-situ Reduktion von Chromat aus Holzasche in KVA-Schlacke

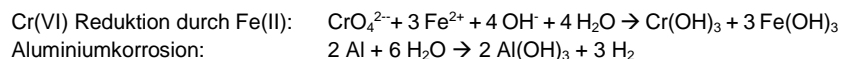
Hintergrund und Zielsetzung

Holzfeuerungen leisten einen wichtigen Beitrag zur Energiewende. Als Abfallprodukt der Holzverbrennung entstehen Holzaschen, welche neben Mineralstoffen auch Spuren von giftigen oder krebserregenden organischen Stoffen und Schwermetallen enthalten. Holzaschen gelten deswegen als Abfall und müssen vorschriftsgemäss entsorgt werden. Problematisch bei der Holzascheentsorgung ist vor allem das wasserlösliche Chromat Cr(VI), das aber durch chemische Reduktionsprozesse zerstört werden kann. Da man von Kehrichtverbrennungsanlagen weiss, dass dort ebenfalls viel Holz mitverbrannt wird, ohne dass die Chromatgrenzwerte in deren Aschen ("Schlacken") überschritten werden, geht man von einem erheblichen Reduktionspotential der KVA-Schlacke aus. In Zukunft soll die Co-Ablagerung von Holzasche und KVA-Schlacke auf Deponien der Klasse D angestrebt werden. Durch diese Änderung der VVEA wird das elektrochemische Reduktionspotential eines Abfalls (KVA-Schlacke) benutzt, um einen anderen Abfall (Holzasche) durch eine "Chromatentgiftung" besser ablagerungsfähig zu machen. Durch diesen pragmatischen und innovativen Ansatz werden diverse frühere Probleme im Vollzug der Holzaschenentsorgung entschärft und er wird von der Holzenergiebranche positiv aufgenommen.

Ziel dieser im Auftrag des BAFU durchgeführten Studie war es, zu untersuchen, wie viel Chromat in typischen KVA-Schlacken reduziert wird und ob diese Chromatzerstörung unter deponietypischen Bedingungen langzeitstabil ist. Um diese Fragen zu beantworten, wurde am UMTEC eine Reihe von Versuchen mit trocken und nass ausgetragener KVA-Schlacke durchgeführt, um deren Chromatreduktionspotential zu bestimmen. Hierbei wurde mit Gemischen von Holzfilteraschen aus verschiedenen Holzheizkraftwerken gearbeitet, um eine möglichst typische Stichprobe abzubilden. Aus den Versuchsergebnissen wurde ein empfohlenes maximales Mischungsverhältnis Holzasche / KVA-Schlacke für die Deponierung abgeleitet.

Elektrochemische Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III)

KVA-Schlacken enthalten auch nach der Aufbereitung noch Metalle, welche auf der Deponie unter den stark alkalischen Bedingungen im Schlackenkörper korrodieren. Bei der Korrosion von Eisen werden lokal Fe(II)-Ionen frei, die in der Lage sind, Chromat zu reduzieren. Weiter kann das Chromat direkt im Kontakt mit den frisch gebildeten "aktivierten" Metalloberflächen, z.B. bei der Aluminiumkorrosion, reduziert werden. Ein Indiz für die Bildung frischer Metalloberflächen ist die Wasserstoffentwicklung in Schlackenkörpern.



Versuche und Ergebnisse

In Laborversuchen wurde trocken und nass ausgetragene KVA-Schlacke mit wässrigen Chromatlösungen unterschiedlicher Konzentrationen gemischt. Die residuale Menge Chromat in den Lösungen wurde über die Eluierungsdauer beobachtet und daraus die zerstörte Chromatmenge bestimmt. Die KVA-Schlacke wurden nach den Versuchen mit Wasser und 0.5-M Kochsalzlösung (NaCl) ausgewaschen, um den Anteil des reversibel gebundenen Chromats zu bestimmen.

KVA-Schlacke zerstört Chromat, wie in der Hypothese vermutet. Je höher die Konzentration der Chromatlösungen ist und je länger die Schlacke mit den Lösungen in Kontakt ist, desto mehr Chromat wird zerstört (Abb.1&2). Dies gilt zumindest für die hier betrachteten Zeiträume von einigen Wochen. Der exponentielle Zusammenhang zwischen der Chromatkonzentration in der Lösung und der zerstörten Menge verdeutlicht, dass das Chromat-Zerstörungspotential der Schlacke stark durch die korrosionsbedingten "aktivierten Metalloberflächen" bestimmt wird, welche bei Wasserkontakt im alkalischen Milieu nach und nach freigelegt werden.

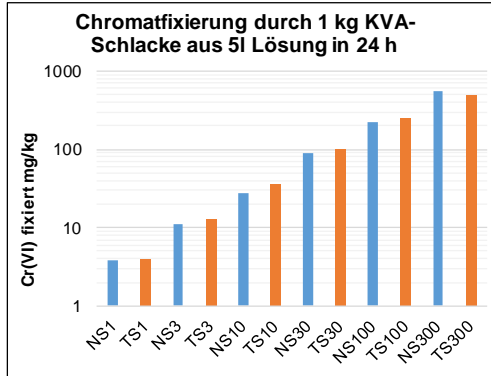


Abb. 1: Zerstörte Menge Chromat pro kg Schlacke (TSX=trocken, NSX=nass, X=Cr(VI) Konzentration in der Lösung [mg/l]).

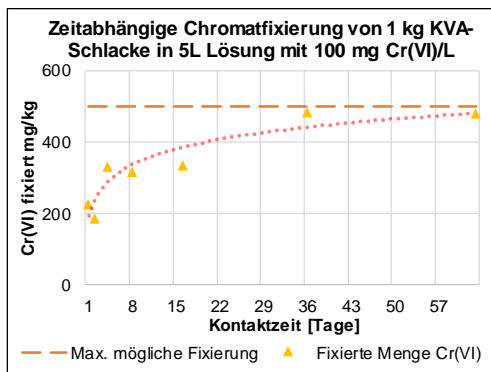


Abb. 2: Schlacke hat nach zwei Monaten 98% des Chromats in der Lösung fixiert.

In mehreren Wochen feucht gelagerter, "gealterter" Schlacke war keine Abnahme des Chromat-Fixierungspotentials feststellbar. Frisch fixiertes Chromat ist zu etwa einem Drittel wieder mit NaCl auswaschbar (reversibel gebunden), der auswaschbare Anteil wird aber nach dreimonatiger Lagerung um den Faktor Drei kleiner. Die Chromatfixierung darf aufgrund der Ergebnisse als langzeitstabil bezeichnet werden. Es ist anzunehmen, dass das nicht reversibel gebundene Chromat tatsächlich durch Reduktion zerstört und damit permanent inaktiviert wurde.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen wurde ein einfaches Modell aufgebaut, das die Chromatfixierung innerhalb eines Schlacken-Deponiekörpers in Abhängigkeit der aus der Holz-asche eluierenden Chromatmenge beschreibt. Dieses ergab, dass auch bei sehr hoher Chromatbelastung des Sickerwassers ein Mengenverhältnis Holz-asche zu Schlacke von 1:10 ausreicht, um das Chromat hinreichend zu fixieren. Im Technikumsversuch wurde diese Hypothese bestätigt.

Der Versuch bestand aus einer Kaskade von zwei nebeneinanderstehenden Fässern, gefüllt mit jeweils 100 kg nass ausgetragener, aufbereiteter KVA-Schlacke wovon das erste mit 20 kg Holzfilterasche (Cr(VI): 60 mg/kg) überdeckt wurde. Der Versuch wurde regel-

mässig mit 10 l Wasser beregnet, was einem extremen Regenereignis entspricht. Im Sickerwasser wurde dann die Chrom(gesamt)-Konzentration gemessen.

Die summierte Cr-Fracht im Sickerwasser des ersten Fasses nach 200 l Beregnung war mit 5 mg Cr sehr gering. Die insgesamt aus der Holz-asche freigesetzten 1220 mg Cr(VI) wurden in der KVA-Schlacke also bereits bei einem Mengenverhältnis von 1:5 fixiert (reduziert). Dies sogar mit der im Versuch verwendeten, sehr stark chromatbelasteten Holzflugasche und bei einem extremen Regenereignis. Die gesamte Cr-Fracht aus beiden Fässern betrug nach 200 l Beregnung 18 mg Cr.

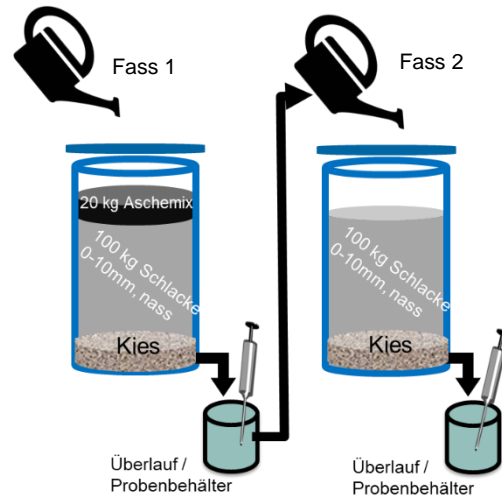


Abb. 3: Skizze des Technikumsversuches

Schlussfolgerungen und Empfehlungen

- Das Mischungsverhältnis Holz-asche zu KVA-Schlacke soll wenigstens 1 zu 10 betragen. So können auch sehr hoch mit Chromat belastete Aschen sicher reduziert werden, und allfällige Unterschiede der Schlacken hinsichtlich Fixierungspotential ausgeglichen werden.
- Frische Schichten von Holz-asche und Schlacke sollten über einem wenigstens mehrere Meter mächtigen, alten Schlackendeponiekörper ausgebracht werden, um die Möglichkeit eines Chromatdurchbruchs ins Sickerwasser der Deponie aufgrund von präferentiellen Fließwegen zu minimieren.
- In den ersten beiden Jahren der Co-Ablagerung von Holz-asche und Schlacke sollten auf ausgewählten Deponien detaillierte Untersuchungen zur Sickerwasserbelastung durch Chromat und ggf. auch andere Schadstoffe wie Schwermetalle (vor allem Cu) durchgeführt werden.
- Die Holz-asche wird erstens leicht durch Wind verfrachtet, und sie neigt zweitens nach Beregnung zur Bildung von wasserundurchlässigen Stauschichten. Um Windverfrachtung und oberflächliches Abfließen des Niederschlags zu verhindern, soll die Holz-ascheschicht in die oberste Schlackenschicht eingearbeitet werden.
- Zurzeit reicht die Kapazität der in der Schweiz ausgebrachten 840'000 t Schlacke bei dem Mischungsverhältnis 1:10 aus um die aktuell 72'000 t Holz-asche aufzunehmen. Bei den im Rahmen der Energiewende zu erwartenden ansteigenden Holz-aschemengen könnte die Kapazität an KVA-Schlacke allerdings bereits in wenigen Jahren knapp werden. Aufgrund der Resultate des Technikumsversuches ist allerdings davon auszugehen, dass in der Realität auch ein Mischungsverhältnis 1:5 ausreichen würde

Kontakt

Prof. Dr. Rainer Bunge, Tel. 055 222 48 60 (Sekretariat)

HSR Hochschule für Technik Rapperswil ■ Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik UMTEC ■ Oberseestrasse 10 ■ CH-8640 Rapperswil