

Wasserstoffbildung in MV-Reststoffdeponien

Soraya Heuss-Aßbichler

Department für Geo- und Umweltwissenschaften,
Ludwig-Maximilians Universität München

1 Einleitung

Die Deponie Waldering ist die älteste Deponie für Müllverbrennungsrückstände in Bayern. Seit 1976 werden dort Schlacke und Rauchgasreinigungsrückstände (RGR) aus dem Müllheizkraftwerk (MHKW) Rosenheim deponiert. Im Sommer 1997 ereignete sich bei den letzten Abdeckungsarbeiten auf dem Verfüllabschnitt VA1 der Deponie eine Verpuffung, die auf die Aufkonzentration von Wasserstoffgas zu einer explosiven Gas Mischung zurückzuführen war. Gasmessungen haben gezeigt, dass die Wasserstoffproduktion langfristig stattfindet.

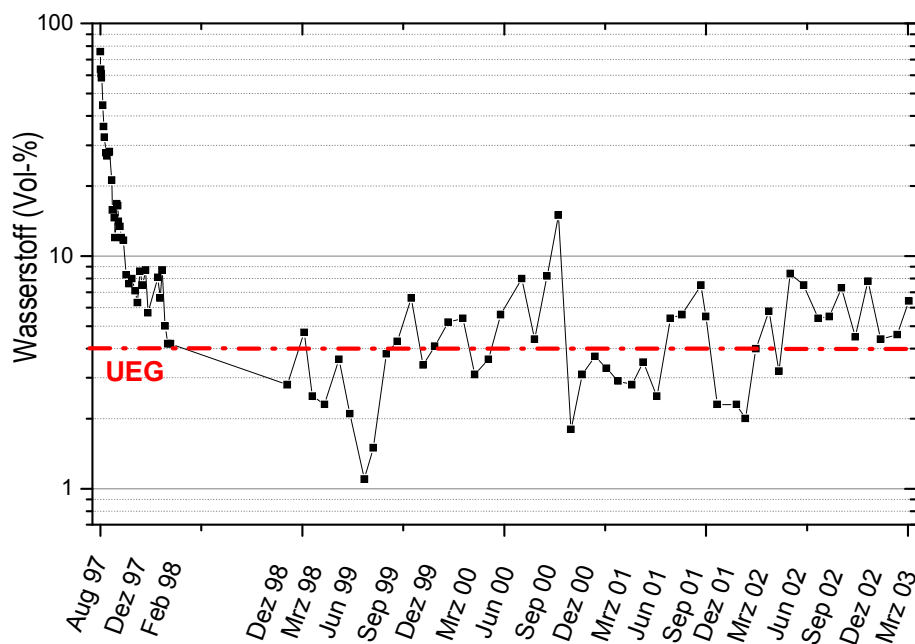


Abbildung 1 Wasserstoffentwicklung im Deponiegas im ältesten Verfüllabschnitt der Monodeponie Waldering. UEG: untere Explosionsgrenze für Wasserstoff in Luft bei 4 Vol-%

Der Vergleich der Proben mit Materialien aus einer weiteren Deponie für MV-Rückstände in Franklin (New Hampshire, USA) zeigte, dass die Wasserstoffentwicklung kein singuläres Problem der Deponie Waldering ist. Diese Beobachtungen widersprechen den bisherigen Annahmen, dass die Wasserstoffentwicklung in Rückständen der Müllverbrennung nach wenigen Monaten abgeschlossen ist. Ziel dieses Forschungsvorhabens war, die Ursachen für die anhaltende abiotische Wasserstoffentwicklung zu erarbeiten.

2 Altdeponie Waldering

Die Alt-Monodeponie Waldering hat eine Grundfläche von 14.000 m². Von 1976 bis 1986 wurde im Verfüllabschnitt VA1 insgesamt 280.000 t Material verfüllt, davon 148.233 t Schlacke-Filterstaub-Gemisch und 131.767 t Erdaushubmaterial. Dies entspricht einer jährlichen Menge von ca. 14.000 t Gemisch aus MVA-Schlacke, Elektrofilterstaub und Kesselasche (siehe Tab. B-1, Anhang B) sowie 7.000 t Erdaushub, die in Zwischenlagen eingebracht wurden. Der Überhöhungskörper besteht aus 60.000 t Schlacke von 4 bayerischen MVA. Sie wurden von 1990 bis 1997 angehäuft.

Proben der Altdeponie wurden physikalisch, chemisch und mineralogisch untersucht. In den MV-Schlacken des Überhöhungskörpers liegt der Metallanteil bei ca. 13 Gew.-%. Für die Proben aus dem Deponiekörper wurden hingegen 5 bis 9 Gew.-% Metall bestimmt. Allgemein besteht etwa 60% der Metalle aus Aluminium.

Der pH frischer MVA-Schlacke liegt bei 12.5. In der Altdeponie reagieren die bis zu 28 Jahre alten MV-Rückstände immer noch alkalisch (pH 10.5 – 11). Die Werte für MV-Schlacken des Überhöhungskörpers liegen bei pH größer 11. Frischschlacke enthält im Schnitt ca. 0.6 Gew.-% Chlor. Die Leitfähigkeiten liegen im Bereich von 1.02 und 1.83 mS/cm. Die Chlorgehalte der MV-Rückstände sind, mit einer Ausnahme, gering (kleiner 1.1 Gew.-%). Entsprechend wurden Chlorid-Gehalte zwischen 110 und 280 mg/L in den MV-Rückständen bestimmt.

Gefügeuntersuchungen zeigen, dass in den Proben der Altdeponie Aluminium als freie Partikel oder als Einschluss in Schlackeschmelze vorkommen kann. Meist zeigen sie Eisen- bzw. Kupfer-reiche Entmischungen. Sie sind stets von Reaktionssäumen aus Aluminiumhydroxid umgeben. Durch Weiterreaktion können Multiphasensäume mit Ettringit ($\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) und untergeordnet Friedel'sches Salz ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) entstehen.

3 Experimentelle Untersuchungen

Bei den Versuchen mit MV-Rückständen wurde stets Feststoff mit Wasser im Verhältnis 1:1 angesetzt. In bestimmten Zeitabfolgen wurden Gasproben entnommen und deren Zusammensetzung mit Gaschromatographen bestimmt.

3.1 Metalle - Modellsystem

Hauptvertreter der metallischen Phasen in MV-Rückständen sind Aluminium, Eisen und Kupfer. Experimentelle Untersuchungen mit Metallzylindern zeigten, dass bei den deponietypischen pH-Bedingungen zwischen pH 8 und 11.5 Kupfer und Eisen keinen Beitrag zur Wasserstoffbildung beisteuern.

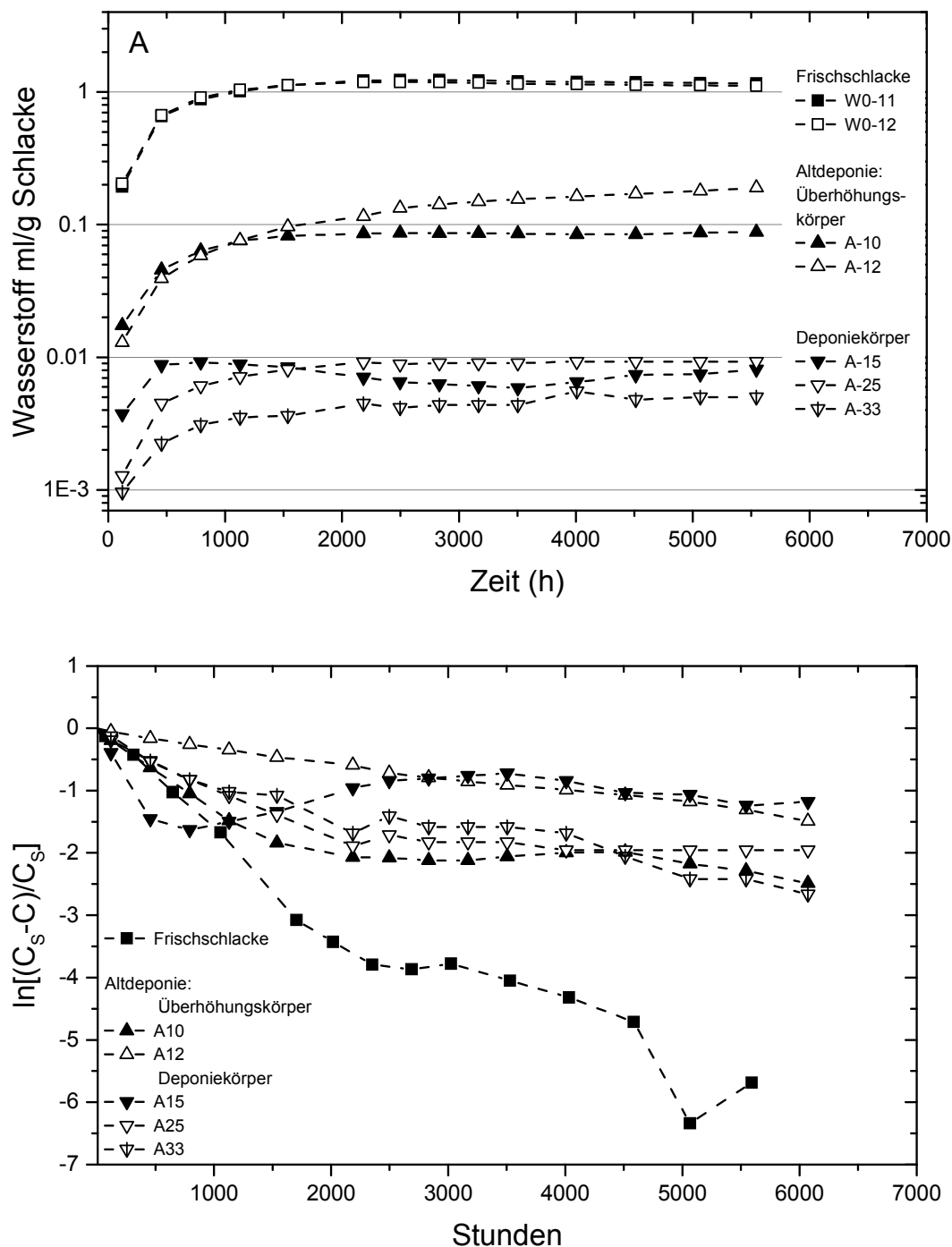


Abbildung 2 H_2 -Produktion der MV-Rückstände der Altdeponie im Vergleich zur Frischschlacke. B) Halblogarithmische Darstellung der Wasserstoffkonzentration versus Zeit, normiert auf 1% Metall. Die Steigung der Kurven gibt die Geschwindigkeitskonstante k an. C : H_2 -Konzentration, C_s : H_2 -Sättigungskonzentration nach 3000 Stunden

Als Hauptfaktor der abiotischen Wasserstoffbildung ist daher die Hydratation von Aluminium zu sehen. Die Untersuchungen zeigten weiter, dass die Hydratation von Aluminium von den Faktoren Menge, Korngröße und damit Reaktionsoberfläche des Metalls, pH, Chloridgehalt, Wasseranteil im System und Temperatur abhängt (UNZEITIG et al., 2002).

3.2 Deponiematerialien

Alle Experimente zeigen einen exponentiellen Verlauf. Nach mehr als 2000 Stunden pendelt sich die Wasserstoffkonzentration auf einen Plateauwert ein. Bei Frischschlacke liegt dieser Plateauwert bei 1.2 mL/g Feststoff. Die fünf Proben aus der Altdeponie unterscheiden sich deutlich. Die MV-Schlacken aus dem Überhöhungskörper zeigen deutlich höhere Wasserstoffkonzentrationen als die Proben aus dem Deponiekörper.

Um die experimentellen Versuchsergebnisse besser miteinander vergleichen zu können, wurden die Daten auf 1 Gew.-% Metallanteil normiert. Die halblogarithmische Darstellung der Wasserstoffkonzentration versus Zeit weist auf eine komplexe Beziehung hin. In der Anfangsphase kann bei allen Versuchsansätzen eine lineare Abhängigkeit festgestellt werden (Abbildung 3). Für Frischschlacke zum Beispiel lässt sich eine Geschwindigkeitskonstante $-k = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ ableiten. Bei den meisten Versuchen nimmt nach mehr als 100 Stunden die Wasserstoffkonzentration ab. Dieser Prozess ist als Folge der kontinuierlichen Gasentnahme zur Wasserstoffbestimmung zu sehen. Nach einer Verzögerungsphase setzt die Wasserstoffproduktion wieder ein. Die Geschwindigkeitskonstante, die nun ermittelt wurde, beträgt $-k = 3.0 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$. Der Ausreißer nach 5000 Stunden Reaktionszeit ist auf eine Erhöhung der Raumtemperatur um ca. 10° C zurückzuführen.

Die Proben der Altdeponie zeigen zu Beginn der Experimente teilweise ähnliche Geschwindigkeitskonstanten wie die Frischschlacke. Ein kleinerer Wert ($2.2 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$) wurde für Feinschlacke aus dem unteren Bereich des Überhöhungskörpers (Probe A12) bestimmt. Die Steigung der Kurve bleibt während der gesamten Versuchszeit von mehr als 6000 Stunden gleich. Eine im Vergleich deutlich größere Geschwindigkeitskonstante ($5.0 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$) wurde in der Anfangsphase für ein MV-Rückstand aus dem oberen Bereich des Deponiekörpers (Probe A15) bestimmt. Bei dieser Probe wurde bereits nach ca. 900 Stunden ein Reaktionsstillstand erreicht. Die Wasserstoffproduktion setzte jedoch nach 3500 Stunden wieder ein. Die Steigung der Kurve betrug nun $3.1 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ und korrespondierte sehr gut mit der der Probe A12.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich für verschiedene Zeitabschnitte unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten errechnen lassen. Die Untersuchung der Gefügebilder in den deponierten Materialien zeigt, dass die Reaktionsvorgänge komplexer Natur sind. Verschiedene, zum Teil konkurrierende, Prozesse sind zu berücksichtigen. Bei Reaktionsschritten, die seriell ablaufen, sind die langsamsten Reaktionsschritte bestimmend. Bei parallel ablaufenden Reaktionsstufen wirkt der schnellste Reaktionsschritt entscheidend. Die im Experiment ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind daher als Summe dieser einzelnen Beiträge zu sehen. Die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten, die bei den meisten Materialien zu beobachten ist, lässt daher auf einen Wechsel des Reaktionsmechanismus schließen.

Die großen Geschwindigkeitskonstanten im Bereich 10^{-3} h^{-1} wurden bei Frischschlacke und in der Anfangsphase bei den gealterten MVB-Rückstände festgestellt. Da in diesen Materialien Gefügetypen mit isolierten Aluminiumpartikeln verbreitet sind, ist zu folgern, dass Korrosionsprozesse, die unmittelbar zwischen Metalloberfläche und wässriger Lösung wirksam sind, hier primär zum Tragen kommen. Kleinere Geschwindigkeitskonstanten im Bereich 10^{-4} h^{-1} bis 10^{-5} h^{-1} hingegen weisen Frischschlacken in der Folgezeit und die meisten gealterten MV-Schlacken auf. Es ist anzunehmen, dass die Diffusion der Spezies durch die Schichten, die sich als Korrosionsprodukt um die Aluminiumpartikel gebildet haben, hier die bestimmende Größe ist. Die generelle Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten mit Reaktionsfortschritt ist daher vermutlich auf den Beitrag der Alumininhydrat-Salze wie Ettringit und Hydrocalumit als weitere Reaktionsprodukte in den Multiphasensäumen neben Aluminiumhydroxid zu sehen.

4 Verfüllabschnitt 2 der Monodeponie

Der Verfüllabschnitt 2 (VA2) der Monodeponie Waldering wurde 1986 in Betrieb genommen. Der Deponiekörper besteht aus Rauchgasreinigungsrückständen (RGR), die nach dem Quasitrocken-Verfahren mit MV-Schlacke im Verhältnis 3:1 in Wechsellagen eingebracht wurden.

Die Ergebnisse der mineralogischen, chemischen und experimentellen Untersuchungen zu den Proben aus VA2 können wie folgt zusammengefasst werden (MAGEL, 2003): Calcium und Chlor sind die Hauptkomponenten der RGR. Die deponierten Reststoffe weisen bis zu 6 Gew.-% Chlor auf und es können Salze wie Halit NaCl, Sylvin KCl oder CaClOH in diesen Proben beobachtet werden. Im Eluat der gealterten Proben wurden in der Regel pH-Werte zwischen 11 und 12.5 festgestellt. Auf Grund der hohen Chloridkonzentrationen im Bereich von 300 und 5000 mg/L ist die Leitfähigkeit mit 2.5 – 15.5 mS/cm ebenfalls sehr hoch. Der Metallanteil in den MV-Schlacken liegt im Bereich von 1 bis 5 Gew.-%. Der Anteil in den RGR ist mit maximal 1 Gew.-% deutlich geringer.

Die Wasserstoffmenge, die bei den MV-Rückständen der VA2 freigesetzt werden, ist höher als bei den Proben der Altdeponie (Abbildung 3 A). Die Auswertung der Experimente ergibt lediglich für eine MV-Schlacke aus dem oberen Bereich des Deponieabschnittes große Geschwindigkeitskonstanten $-k = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ (Abbildung 3b). Generell liegen die Werte sowohl für MV-Schlacke als auch für RGR im Bereich von $1.0 \cdot 10^{-4}$ bis $5.6 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$.

Die zwei RGR-Proben sowie eine MV-Schlacke Probe (Nr. 1-18) zeigen ähnliche Geschwindigkeitskonstanten. Alle drei Proben zeichnen sich durch hohe Chlorkonzentrationen aus. Die geringe Wasserstoffkonzentration für die zwei RGR-Proben ist auf die geringen Metallgehalte in diesen Proben zurückzuführen. Die Endkonzentration der Probe 1-18 ist im Vergleich jedoch sehr hoch, obwohl die Geschwindigkeitskonstante

dieser Probe kleiner und der Metallanteil mit 2 Gew.-% viel geringer ist als bei den anderen Schlackeproben mit ca. 5 Gew.-%. Dieser Effekt ist auf die hohen Chloridgehalte in der Probe zurückzuführen.

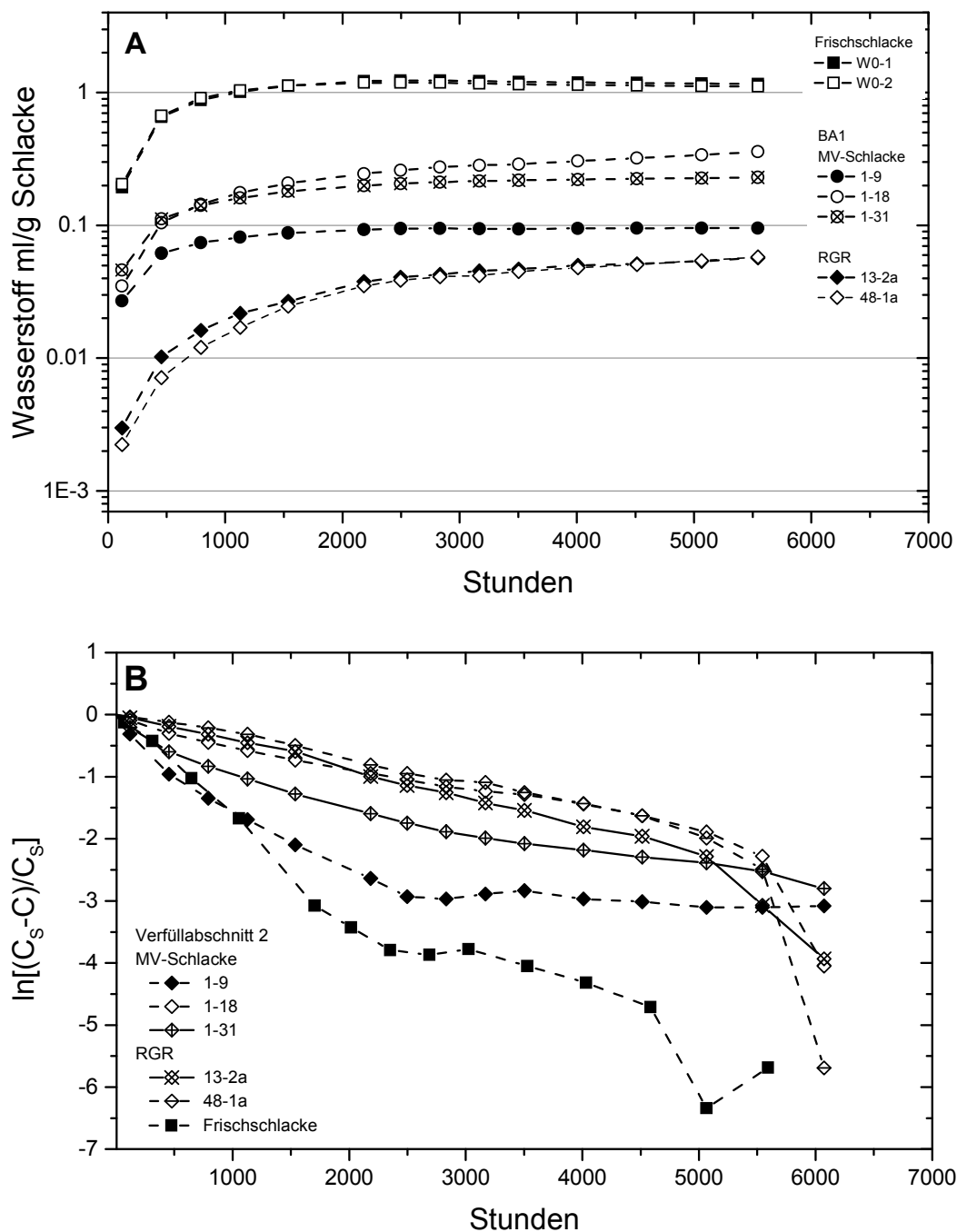


Abbildung 3 A) Änderung der Wasserstoffkonzentration der MV-Rückstände aus Verfüllabschnitt VA2, BA1 im Vergleich zur Frühschlacke W0, B) Halblogarithmischer Auftrag der Wasserstoffkonzentration versus Zeit, normiert auf 1% Metall

Gefügeuntersuchungen haben gezeigt, dass in den Proben vier verschiedene Reaktionsstrukturen vorkommen können (Abbildung 4): Die Metalle können von einem Aluminiumhydroxidsaum oder von Multiphasensäuren umgeben sein. Bei den anderen zwei

Gefügetypen sind die eisenreichen Entmischungsprodukte innerhalb des Aluminiums von Bedeutung: Bei der selektiven Korrosion von Aluminium wird der Bereich um den Entmischungskörper nicht angegriffen. Bei der linienförmigen Korrosion hingegen wird speziell Aluminium entlang dieser Zone umgewandelt. Offensichtlich wird in Anwesenheit von Chlorid in der Porenlösung die Korrosion von Aluminium durch den elektrochemischen Potentialunterschied zwischen Aluminium und den eisenreichen Entmischungsprodukten begünstigt und diese Bereiche bevorzugt angegriffen. Infolge dessen wird die Reaktionsoberfläche von Aluminium vergrößert, so dass für die Hydratationsreaktion verstärkt einsetzen kann, ohne dass die Geschwindigkeitskonstante sich geändert hat.

Gefügeuntersuchungen zeigten weiter, dass Aluminium nicht nur als freie Körner vorliegen, sondern auch in Schlackeschmelzprodukten eingeschlossen sein kann. In diesem Fall wird Aluminium verzögert, erst nach dem Auflösen der Schlackeschmelzprodukte angegriffen.

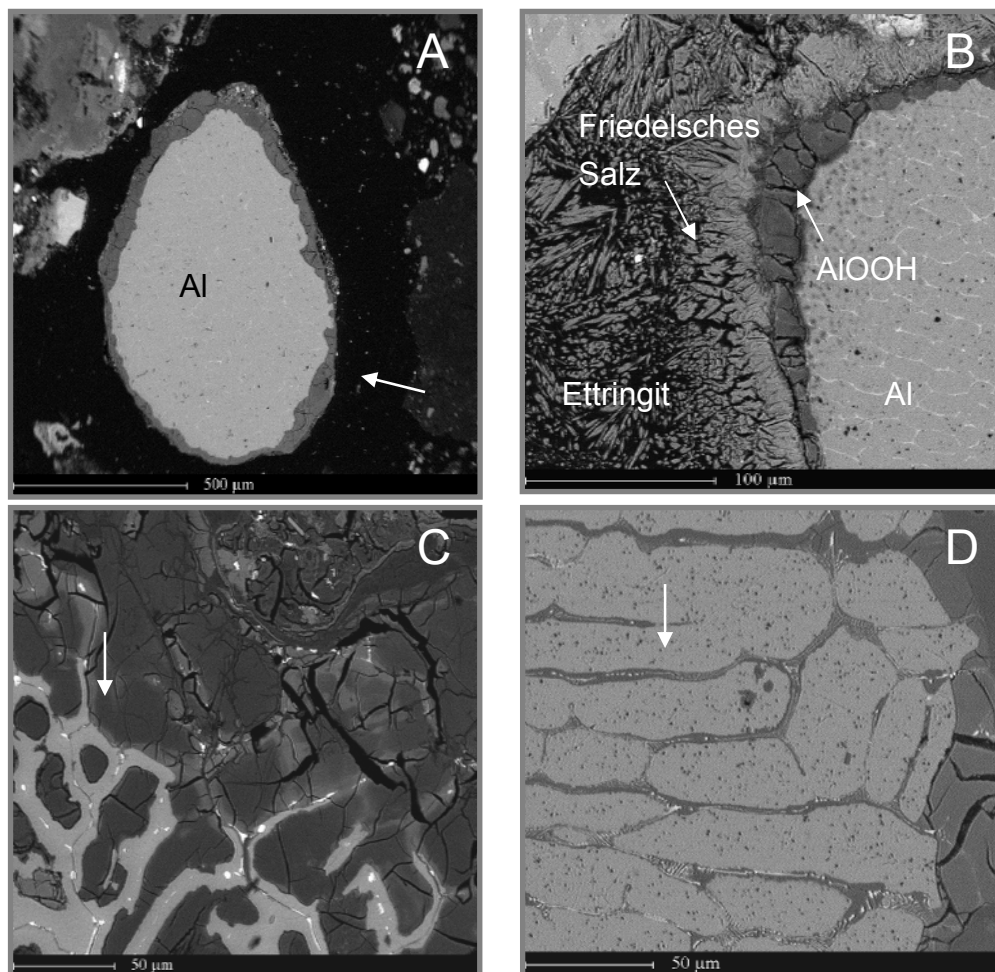


Abbildung 4 Gefügebilder in gealterten MV-Schlacken: A) Aluminium mit Al-Hydroxidsaum, B) Multiphasensaum, C) selektive Korrosion von Aluminium, D) linienförmige Korrosion von Aluminium entlang der eisenreicheren Entmischungsphasen (hell) (MAGEL et al., 2003)

5 Bilanzierung

Basierend auf den experimentellen Daten wurde die Wasserstoffmenge pro Stunde für die verschiedenen Deponien berechnet. Es wurden die Geschwindigkeitskonstanten verwendet, die sich nach mehr als 100 Stunden eingestellt haben. Die Beiträge der Reaktionsbedingungen zum Reaktionsumsatz, wie Größe der Metalloberfläche oder Zusammensetzung der Porenlösung, bestimmen maßgebend den Plateauwert, der sich nach ca. 6000 Stunden in den Behältern einstellt. In einem einfachen Ansatz wurde angenommen, dass der Deponiekörper zu je 1/3 aus den untersuchten Deponie-Feststoffen und der Überhöhungskörper je zur Hälfte der untersuchten Schlackeproben entspricht.

Für Altdeponie VA1 errechnet sich eine Gesamtmenge von 2.4 m³ Wasserstoff pro Stunde. Diese Wasserstoffmenge stimmt sehr gut mit der realen für die Altdeponie festgestellten Wasserstoffmenge von 2.3 m³/h überein. Die MV-Schlacken des Überhöhungskörpers sind hierbei maßgeblich für die H₂-Produktion verantwortlich.

In Bauabschnitt 1 des Verfüllabschnitts 2 der Monodeponie wurden von 1986 bis 1993 pro Jahr 4000 t Schlacke und 6000 t RGR deponiert. Dies entspricht einer Gesamtmenge von ca. 28.000 t Schlacke und 42.000 t RGR. Bei der Berechnung wurden die kinetischen Parameter der untersuchten MV-Schlacken zu je 1/3 für die Schlackeproben verwendet. Die Datensätze der zwei RGR-Proben wurden je zur Hälfte für RGR angesetzt. Insgesamt betrachtet ist für MV-Rückstände von diesem Bauabschnitt (ohne Überhöhungskörper) eine H₂-Produktion von 3 m³/h zu erwarten.

Bei frischen MV-Rückständen errechnet sich pro Tsd. Tonnen Material eine Wasserstoffmenge zwischen 0.1 bis 0.3 m³/h. Mit zunehmendem Alter nimmt die Menge auf 0.01 bis 0.1 m³/h ab. Der Beitrag der RGR beträgt auf Tsd. Tonnen Material bezogen weniger als 0.01 m³/h. Die Untersuchungen zeigen weiter, dass mit zunehmendem Alter des deponierten Materials zwar der pH-Wert des Sickerwassers abnimmt, der pH-Wert des Feststoffes dennoch im Bereich größer 9.5 bleibt. Bei gleichbleibender Wasserstoffbildungsrate ist zu erwarten, dass mehrere Jahrzehnte bis Jahrhunderte vergehen, bis das Wasserstoffbildungspotential vollständig umgesetzt worden ist.

6 Fazit

Folgende Schlüsse können gezogen werden:

- Die wasserstoffbildende Reaktion ist in den verschiedenen MV-Rückständen auch nach 6000 Stunden Reaktionszeit wirksam.
- Mit der Normierung der Proben auf 1% Metallgehalt kann der Unterschied zwischen den verschiedenen MV-Rückständen erfasst werden. Es ist kein Unter-

schied zwischen den Geschwindigkeitskonstanten (k-Wert) der RGR und MV-Schlacke festzustellen.

- Hohe Geschwindigkeitskonstanten ($4 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$) wurden im Modellsystem mit Aluminiumzylinder beobachtet. Bei Frischschlacke liegt der k-Wert etwas niedriger zwischen $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ bis $2.2 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. Bei den MV-Schlacken aus dem oberen Bereich der Deponieabschnitte wurden Werte im Bereich von $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ bestimmt.
- Bei Frischschlacke findet nach ca. 2000 Stunden ein Mechanismuswechsel statt, der k-Wert liegt nunmehr bei $7.4 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$. Bei den MV-Rückständen der Deponien wurden in der Anfangsphase korrespondierende Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von $7.0 \cdot 10^{-4}$ bis $8.5 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ bestimmt.
- Im Allgemeinen liegen die k-Werte der gealterten MV-Rückstände zwischen $1 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ bis $5.6 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$. Diese Werte wurden langfristig für alle deponierten MV-Rückstände (RGR, MV-Schlacke) unabhängig von der Zusammensetzung festgestellt.
- Die zur Verfügung stehende Reaktionsoberfläche ist entscheidend für den Reaktionsablauf: Partikel, die z.B. in silikatischen Schmelzprodukten eingeschlossen sind, können nur verzögert zum Reaktionsumsatz beitragen. Mit Reaktionsfortschritt nimmt die zur Verfügung stehende Reaktionsoberfläche ab. Randparameter wie pH, Temperatur oder Zusammensetzung der Porenlösung bestimmen ebenfalls maßgebend den Reaktionsumsatz. Der Beitrag dieser Faktoren ist nicht linear. Dies hat zur Folge, dass bei den verschiedenen Proben die Höhe des Sättigungswertes (Plateaukonzentration) für Wasserstoff unterschiedlich ausfällt, obwohl die Geschwindigkeitskonstanten ähnlich sind. So begünstigen z.B. erhöhte Chloridgehalte in der Lösung die Korrosionsprozesse. Aufgrund des elektrochemischen Potentialunterschiedes zwischen Aluminium und den eisenreichen Entmischungsprodukten werden diese Bereiche bevorzugt angegriffen. Hierdurch wird die Reaktionsoberfläche für die Hydratationsreaktion vergrößert.

7 Literatur

- | | | |
|--|------|--|
| Magel, G. | 2003 | Dissertation: Mineralogische und chemische Untersuchungen zur abiotischen Wasserstoffentwicklung in Müllverbrennungsrückständen. Universität München |
| Magel, G.; Unzeitig, H.; Heuss-Aßbichler, S.; Fehr, K.T.; Gerthner, F. | 2002 | Müll & Abfall 6: Wasserstoffproduktion auf einer Deponie für MV-Rückstände, pp.338-343 |

Unzeitig, H.; Heuss-
Aßbichler, S.; Fehr, K.T. 2002 R'02 – 6th World Congress on Integrated Re-
sources Management: Experimental investigations
of hydrogen generation in MSWI-residues in
monofills. pp.5, Geneva.

8 Danksagung

Das Vorhaben wurde im Rahmen des Bayerischen Forschungsverbundes für Abfallforschung und Reststoffverwertung (Projekt F188) vom Bayerischen Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz gefördert. Mein besonderer Dank gilt Dr. G. Magel, Dr. H. Unzeitig und A. Wimmer, die maßgebend zum Gelingen des Projekts beigetragen haben.

Mein Dank gilt auch den Stadtwerken Rosenheim für ihre Kooperation.

Anschrift der Verfasserin

PD Dr. Dipl.-Min. Soraya Heuss-Aßbichler
Department für Geo- und Umweltwissenschaften
Bereich Mineralogie, Petrologie und Geochemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Theresienstr. 41
D-80333 München
Telefon +49 89 2180 4252
Email soraya@min.uni-muenchen.de