

Bestimmung der NE-Metallgehalte von KVA-Schlacken im Kanton Zürich

Methodenentwicklung und Messkampagnen im November 2021 und September 2022

im Auftrag des

**AWEL, Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft, Baudirektion Kanton Zürich und der
ZAV, Zürcher Abfallverwertungs AG**

Endbericht, 23. Juni 2023

Stefan Skutan

Ingenieurbüro Stefan Skutan e.U.

Sachbearbeitung:

Ingenieurbüro Stefan Skutan e.U. (IBS)

Fritz-Weigl-Gasse 1a

3423 St. Andrä-Wördern

Österreich

KURZFASSUNG

Ausgangslage und Ziel

Die unsichere Datenlage über die NE-Metallgehalte in den rohen Schlacken der fünf KVA im ZAV gab in der Vergangenheit Raum für Diskussionen. Daher entschlossen sich der ZAV und das AWEL, gemeinsam mit den Betreibern der fünf KVA zu diesem Projekt, die "typischen" NE-Metallgehalte der rohen Schlacken zu ermitteln. Die Gehalte sollten in zwei Kampagnen gemessen werden, wobei die Streubreite (Standardabweichung) je Bestimmung ca. 0,3 %-Punkte nicht übersteigen sollte. Damit lassen sich unter den gegebenen Rahmenbedingungen Unterschiede zwischen den KVA, oder Schwankungen über die Zeit von ca. 0,5 %-Punkten als signifikant (90 % Konfidenzniveau) erkennen.

Ein wichtiges Ziel des Projekts war es auch, eine verlässliche Bestimmungsmethode von der Probenahme bis zur Analyse zusammenzustellen und zu sichern, dass Trocken- und Nassschlacken gleich gut gemessen werden und die Analysen uneingeschränkt miteinander verglichen werden können. Im Vorfeld des Projekts wurde entschieden, dass die bei ZAR (Stiftung Zentrum für nachhaltige Abfall- und Ressourcennutzung, Hinwil) entwickelte Analysenmethode auf Basis Wirbelstromabscheidung benutzt werden soll, um den Messbereich NE-Metall 0,2-16 mm abzudecken, ergänzt durch Parallelmessungen mit der klassischen Laboranalyse für das NE-Metall 1-16 mm ("Bachema-Methode").

Untersuchungskonzept

Die Untersuchung wurde in zwei Probenahmekampagnen mit je drei Wochen Dauer durchgeführt. In der ersten Kampagne im November 2021 wurde die ganze Bestimmungsprozedur ab Probenahme doppelt ausgeführt, um die Wiederholstreuung zu testen. Gestützt auf eine niedrige Wiederholstreuung wurde in der zweiten Kampagne im September 2022 der Umfang der Probenahmen reduziert und die Bestimmungsprozedur jeweils nur mehr einfach ausgeführt. Eine Beprobung wie im November 2021 wurde bei den Schlacken von ERZ und KEZO durchgeführt. Diese Ergebnisse werden in einem separaten Bericht aufgeführt.

Probenahme

Zur Gewinnung von Probenmaterial wurden von den Nassschlacken der Limeco und KVA Winterthur ganze Schübe der Stösselentschlacker als 'Inkrement' aufgefangen. Die Trockenschlacken von ERZ, KVA Horgen und KEZO wurden an der Probenahmestation der ZAV Recycling AG beprobt. Dort kann an einer Band-zu-Band-Übergabestelle am Anlageneingang definiert Material für ein 'Inkrement' aufgefangen werden. Beide Entnahmetechniken entsprechen den Prinzipien der 'korrekten' Probenahme gemäß Probenahmetheorie. In der ersten Kampagne wurden je 30 in der zweiten 10 Inkremente für eine Probe zusammengeführt resultierend in Probenmassen von 2 500 - 12 000 kg bzw. 370 - 1 800 kg.

Analysenmethodik

Zur Bestimmung der NE-Metallgehalte wurde in der ersten Stufe der Analyse für die Körnung >16 mm die klassische Methode des selektiven Zerkleinerns der Schlacke mit Aussieben und Sortieren der Metalle >16 mm angewendet. Die NE-Metalle 0,2-16 mm wurden in der zweiten Analysenstufe aus den dermaßen auf <16 mm vorzerkleinerten Proben in der Technikumsanlage des ZAR mittels Wirbelstromtechnik abgeschieden, gereinigt und gewogen. Aus den Nassschlackenproben <16 mm wurde der Feinanteil <0,2 mm zuvor ausgewaschen und die Proben getrocknet, um das Material für die ZAR-Analyse zu konditionieren. Die Kombination aus klassischer Analyse für das NE-Metall >16mm und der Wirbelstromabscheidung für das NE-Metall 0,2-16 mm bildete die "Basisanalyse" der Untersuchung.

Auf der zweiten Analysenstufe wurde das Probenmaterial <16 mm parallel zur ZAR-Analyse auch mit der klassischen Labormethode auf NE-Metalle 1-16 mm untersucht ("Bachema-Methode"). Um die Analysenmethoden besser vergleichen zu können und möglichst gute Näherungen für die NE-Metallgesamtgehalte zu bestimmen, wurden in einer dritten Stufe noch die Probenrestmengen ("magnetische Schlacke" und entmetallisierte "aufbereitete Schlacke") aus der ZAR-Analyse auf verbliebene Restmengen an NE-Metallen 1-16 mm (in Schlacken eingeschlossene Metalle) untersucht. Dazu wurde die klassische Labormethode durch Brechen, Aussieben und Sortieren ("Bachema-Methode") benutzt. In dieser dritten Stufe der Rückstandsanalysen wurde in allen feinen Probenrestfraktionen <1 mm mit der Wasserstoffmethode das metallische Aluminium noch indirekt gemessen.

NE-Metallgehalte

In der Basisanalyse wurden in den beiden Untersuchungskampagnen die folgenden NE-Metallgehalte gemessen (Werte in % TS der rohen Schlacken).

Tabelle 1: Ergebnisse für die NE-Metallgehalte aus den Basisanalysen der beiden Messkampagnen (Basisanalyse entspricht "klassischer" Analyse für NE-Metall >16 mm und ZAR-Analyse für NE-Metall 0,2-16 mm).

Kampagne / NE-Fraktion		ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO
November 2021, Basisanalyse						
NE-Metall >16 mm	[% TS]	1,2	0,9	1,0	1,0	0,6
NE-Metall 1-16 mm	[% TS]	3,4	2,9	2,7	2,2	2,0
NE Metall 0,2-1 mm	[% TS]	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
Σ NE-Metall >1 mm	[% TS]	4,6	3,8	3,7	3,2	2,7
Σ NE-Metall >0,2 mm	[% TS]	4,8	4,0	3,8	3,3	2,8
September 2022, Basisanalyse						
NE-Metall >16 mm	[% TS]	1,2	0,8	0,7	0,8	0,5
NE-Metall 1-16 mm	[% TS]	4,3	4,0	2,9	2,4	2,4
NE-Metall 0,2-1 mm	[% TS]	0,3	0,2	n.b.	n.b.	0,1
Σ NE-Metall >1 mm	[% TS]	5,5	4,8	3,7	3,2	2,9
Σ NE-Metall >0,2 mm	[% TS]	5,8	5,0	n.b.	n.b.	3,0

Die Werte der Basisanalyse entsprechen den mit Wirbelstromabscheidern maximal abscheidbaren NE-Metallen, wenn die Schlacken auf <16 mm gebrochen sind. Im Vergleich der beiden Termine sind die Gehalte bei ERZ und KVA Horgen im September 2022 deutlich höher als in der ersten Kampagne. Trotz dieser zeitlichen Schwankungen lässt sich ein typisches Muster unter den fünf KVA feststellen. Die Rangfolge der Gehalte ist zu beiden Terminen gleich, die Unterschiede zwischen den KVA sind so verteilt, dass alle in der Tabelle nicht benachbarten Schlacken als signifikant verschieden gelten (bei 95 % Signifikanzniveau).

Inklusiver der NE-Metalle, die im Nachgang der Basisanalyse in den Probenrückständen noch bestimmt wurden, ergeben sich folgende Werte für Gesamtgehalte an NE-Metall >1 mm und Näherungswerte für NE-Metall-Gesamtgehalte über alle Korngrößenklassen.

Tabelle II: Ergebnisse für die Gesamtgehalte an NE-Metallen >1 mm und Näherungswerte für die Gesamtgehalte über alle Korngrößenklassen (d.h., inkl. NE-Metall 0-1 mm).

Kampagne / NE-Fraktion	ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO
November 2021, Basisanalyse zuzüglich Rückstandsanalysen					
Σ NE-Metall >1 mm	4,9	4,1	4,1	3,5	3,0
Näherung NE-Metall gesamt	5,5	5,0	4,5	4,0	3,5
September 2022, Basisanalyse zuzüglich Rückstandsanalysen					
Σ NE-Metall >1 mm	5,7	5,0	3,9	3,4	3,1
Näherung NE-Metall gesamt	6,6	5,9	4,5	3,9	3,7

In den Näherungswerten für die NE-Metallgesamtgehalte ist auch sehr feines, wahrscheinlich nicht rückgewinnbares Aluminium-Metall enthalten, das mit der Wasserstoff-Methode erfasst wurde. Näherungswerte der Gesamtgehalte sind es deshalb, weil geringe Anteile schwerer NE-Metalle <1 mm vom Analysenprogramm nicht abgedeckt waren.

Vergleich Wirbelstrommethode (ZAR-Methode) zu klassischer Laboranalyse (Bachema-Methode) plus Aussortieren des VA-Stahls

Parallel zur Analyse mit der Wirbelstrommethode in der Basisanalyse wurden für die vorzerkleinerten Proben <16 mm auch klassische Laboranalysen über Brechen, Aussieben und Sortieren der NE-Metalle 1-16 mm durchgeführt ("Bachema-Methode"). Bei der klassischen Bachema-Analyse wird üblicherweise der VA-Stahl zu den NE-Metallen gezählt. Um die Vergleichbarkeit herzustellen, wurde im Nachgang zur Bachema-Analyse der VA-Stahl aus den Metallfraktionen aussortiert. Diese Analysen ergaben im Vergleich zur Wirbelstrommethode niedrigere Werte (hier die Ergebnisse aus der Kampagne September 2022).

Tabelle III: Methodenvergleich an Hand der NE-Metallgehalte in den vorzerkleinerten Probenfraktionen <16 mm aus der Kampagne September 2022: Ergebnisse der Parallelmessungen. Werte bezogen auf TS Schlacke, roh.

NE-Metall 1-16 mm in zerkleinerten Proben <16 mm		ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO
Wirbelstrom-Methode (WS)	[% TS]	4,3	4,0	2,8	2,4	2,4
WS zuzgl. Rückstandsanalysen	[% TS]	4,5	4,2	3,2	2,6	2,6
klassische Analyse, Bachema plus Aussortieren VA-Stahl	[% TS]	3,6	3,2	2,1	1,8	1,8

Im Mittel über alle fünf Schlacken gibt die klassische Analyse nach Aussortieren des VA-Stahls ca. 78 % der Messwerte aus der Wirbelstrom-Methode und 72 %, wenn der Gesamtgehalt an NE-Metallen 1-16 mm (Wirbelstrom- und Rückstandsanalyse) als Bezugsgröße verwendet wird. Die Unterschiede können zum Teil dem Kornbruch an Metallen bei der klassischen Analyse zugeschrieben werden. Circa 15 % des NE-Metalls 1-16 mm geht als Aluminium-Bruchkorn bei der Analyse der Schlacken-Körnung 0-16 mm verloren. Bei der Wirbelstrommethode ist dagegen wegen geringer Verschmutzung der abgetrennten NE-Metalle mit einer leichten Überschätzung der NE-Metallgehalte zu rechnen.

Vergleich zum Schlackenmonitoring

Im Kanton Zürich werden die rohen Schlacken dreimal jährlich im "Schlackenmonitoring" mit der klassischen Laboranalyse ("Bachema-Methode") untersucht. Die Mittelwerte aus dem Schlackenmonitoring seit 2017 stimmen mit den im Schlackenprojekt gemessenen Werten für das NE-Metall 1-40 mm bzw. NE-Metall zuzüglich VA-Stahl 1-40 mm von KVA zu KVA verschieden gut überein.

Tabelle IV: Vergleich der Ergebnisse aus dem Schlackenmonitoring seit 2017 mit den Ergebnissen aus dieser Untersuchung.

		ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO
Schlackenmonitoring ab 2017, Mittelwert						
"NE" >1 mm *	[% TS]	6,0	4,4	2,9	2,6	2,7
NE-Metall (gesamt) + VA-Stahl, beides 1-40 mm						
Kampagne November 2021	[% TS]	4,8	4,2	4,0	3,6	3,0
<i>in % von Mittelwert Schlackenmonitoring</i>	<i>[%]</i>	<i>81</i>	<i>95</i>	<i>134</i>	<i>137</i>	<i>112</i>
Kampagne September 2022	[% TS]	5,8	5,2	3,9	3,6	3,3
<i>in % von Mittelwert Schlackenmonitoring</i>	<i>[%]</i>	<i>97</i>	<i>118</i>	<i>133</i>	<i>139</i>	<i>122</i>
NE-Metall (gesamt) 1-40 mm						
Kampagne November 2021	[% TS]	4,6	4,0	3,8	3,4	2,9
<i>in % von Mittelwert Schlackenmonitoring</i>	<i>[%]</i>	<i>78</i>	<i>91</i>	<i>130</i>	<i>130</i>	<i>107</i>
Kampagne September 2022	[% TS]	5,5	5,0	3,5	3,1	2,8
<i>in % von Mittelwert Schlackenmonitoring</i>	<i>[%]</i>	<i>92</i>	<i>112</i>	<i>119</i>	<i>119</i>	<i>104</i>

* "NE-Metall" aus der klassischen Analyse inklusive VA-Stahl; große Metallteile durch die Probenahme unterproportional erfasst

Bei der Probenahme zum Schlackenmonitoring werden bedingt durch Vereinfachungen große Metallteile unterproportional erfasst. Daher sind zum Vergleich aus den Messkampagnen die Ergebnisse für das Metall 1-40 mm, ohne grobes Metall >40 mm herangezogen worden. Außerdem wird die Summe aus NE-Metall und VA-Stahl zum Vergleich verwendet, weil im Schlackenmonitoring der VA-Stahl zum NE-Metall gezählt wird. Bei Limeco und KVA Winterthur sind in den Messkampagnen ca. 35 % höhere Werte gemessen worden als jeweils im Schnitt für diese Anlagen beim Schlackenmonitoring seit 2017. Die Mittelwerte aus den Kampagnen liegen bei diesen beiden KVA jeweils statistisch signifikant über den Monitoring-Zeitreihen. Wahrscheinlich besteht eine systematische Ursache bei der Bestimmung als Grund für diese Abweichungen. Bei den anderen KVA liegen die Kampagne-Daten im Schwankungsbereich der Monitoring-Daten. In den Monitoring-Daten ist das Muster aus niedrigen und hohen NE-Metallgehalten hinsichtlich der Einordnung von Limeco und KVA Winterthur anders als in den Messkampagnen. Im Schlackenmonitoring bilden Limeco, KVA Winterthur und KEZO eine Gruppe niedriger NE-Metallgehalte. In den Kampagne-Messungen liegen Limeco und die KVA Winterthur deutlich höher und es entsteht eine Abstufung zwischen KVA Horgen, Limeco, KVA Winterthur und KEZO jeweils in beiden Kampagnen in der gleichen Reihenfolge.

Vorversuche zur Absicherung der Analysemethoden

Beim Planen der Untersuchung war unbekannt, ob (1) die Nassschlacken während der Passage des Nassaustrags bzw. (2) die Nassschlackenproben in der Zeit von der Probenahme bis zur Trocknung Aluminium-Metall durch Korrosion verlieren würden. Außerdem bestand keine erprobte Probenvorbereitungsmethode für die Nassschlackenproben zur Analyse mit der Wirbelstrommethode. Um die Vergleichbarkeit der Analyseergebnisse unter den Schlacken sicherzustellen, sollte das

Probenmaterial unverklebt und rieselfähig sein, die Metalle darin sauber. Vor der ersten Untersuchungskampagne wurden die methodischen Fragen in Vorversuchen geklärt.

In Korrosionsversuchen wurde Aluminium-Granulat aus der Trockenschlackenaufbereitung dem Angriff von Entschlacker-Wasser und Nassschlacken selbst ausgesetzt. Die Korrosion wurde über die Wasserstoffbildung indirekt gemessen. Die Korrosivität der Entschlackerwässer und der Schlacken schwankte in einem sehr weiten Bereich, auch innerhalb eines Tages an einer KVA. Hochgerechnet auf die Durchlaufzeit im Nassentschlacker ergaben sich Korrosionsverluste von fast Null bis 0,1 %-Punkte Gehalt Aluminium-Metall. Im Durchschnitt ist die Korrosion im Entschlacker nicht relevant für die NE-Metall-Messungen.

Die Korrosion folgt einem degressiven Reaktionsverlauf, wodurch nach Stunden die Korrosionsraten so weit zurückgehen, dass für die Lagerung von frischen Proben über einige Tage keine relevanten Verluste an Aluminium auftreten. Allerdings bilden sich auf den Aluminium-Körnern in der nassen Schlacke ab ca. 48 Stunden zunehmend widerstandsfähige Anhaftungen. Aus diesem Grund wurden die Nassschlacken-Proben als Vorbereitung auf die Wirbelstrom-Analyse immer frisch bei 0,2 mm nass gesiebt, der ausgewaschene Schlamm verworfen und das Material >0,2 mm getrocknet. Auf diese Weise konnten rieselfähige Proben erzeugt werden, deren Alu-Körner bis auf einen leichten Grauschleier nicht von jenen aus den Trockenschlackenproben unterscheidbar waren. In der zweiten Kampagne wurden testweise Probenaliquote sofort getrocknet, ohne sie nass zu sieben. Diese Vorbehandlung ergab im geprüften Körnungsbereich >1 mm eine gleich gute Eignung zur Analyse wie die Nasssiebung.

Inhalt

1	Ausgangslage	13
2	Zielsetzung	15
2.1	<i>Methodenentwicklung und -absicherung</i>	15
2.1.1	Untersuchungskonzept	15
2.1.2	Untersuchungsmethode	15
2.2	<i>Messkampagnen zur Bestimmung der NE-Metallgehalte im November 2021 und September 2022</i>	15
2.3	<i>Vergleiche mit der klassischen Laboranalyse</i>	16
3	Methodik	17
3.1	<i>Erstellen des Untersuchungskonzepts</i>	17
3.2	<i>Grundlagen der Untersuchungspläne für die Analysenkampagnen November 2021 und September 2022</i>	17
3.2.1	Analysenmethode: "Basisanalyse" mit ZAR-Analysenmethode zur Bestimmung der NE-Metallgehalte	17
3.2.2	Prüfen der Wiederholstreuung von Probenahme und Basisanalyse	18
3.2.3	Vergleich ZAR-Analyse mit Bachema-Analyse	19
3.3	<i>Untersuchungskonzept der Analysenkampagne November 2021</i>	19
3.4	<i>Probenahme in der Analysenkampagne November 2021</i>	20
3.4.1	Zeitspanne der Probenahmekampagne	20
3.4.2	Probenzahlen, Probenahmekonzepte	20
3.4.3	Probenmassen und Anzahl an Inkrementen je Probe	21
3.4.4	Zentrale Probenahmestelle für die Trockenschlacken von ERZ Hagenholz, KVA Horgen und KEZO bei ZAV Recycling AG	23
3.4.4.1	Vorgaben aus dem Anlagenbetrieb für die Probenahme	23
3.4.4.2	Probenahmestelle und Entnahmetechnik	23
3.4.4.3	Containerschlacke: Beprobung von Containersequenzen	24
3.4.4.4	Abschätzung von Staubverlusten	25
3.4.4.5	Berücksichtigung der abgeschiedenen Menge an Fe-Schrott grob	27
3.4.4.6	Abschätzung der Verluste von NE-Metallen durch die Grobteilabscheidung	28
3.4.5	Probenahme Schlacke, ERZ Hagenholz	30
3.4.6	Probenahme Schlacke, KVA Horgen	32
3.4.7	Probenahme Schlacke, KEZO	33
3.4.8	Probenahme Schlacke, Limeco	33
3.4.9	Probenahme Schlacke, KVA Winterthur	34
3.4.10	Mengenübersicht Probenahme	35
3.5	<i>Probenaufbereitung und Analyse in der Kampagne November 2021</i>	35
3.5.1	Analysenkonzept	36
3.5.2	Bestimmung der NE-Metalle >16 mm und Vorbereitung der Proben für die ZAR-Methode	38
3.5.2.1	Bestimmung der NE-Metalle >16 mm in den Trockenschlackenproben	38
3.5.2.2	Bestimmung der Metalle >16 mm in den Nassschlackenproben und spezielle Vorbereitung für die ZAR-Analyse	41
3.5.3	NE-Metallbestimmung nach der ZAR-Methode	46
3.5.4	Restmetallbestimmungen in den Rückständen aus der Analyse mit der ZAR-Methode (Rückstandsanalysen mit Bachema-Methode)	52
3.5.5	Bestimmung von metallischem Aluminium (Al met) mit der Wasserstoff-Methode	54

3.6	<i>Grundkonzept des Untersuchungsplans für die zweite Messkampagne September 2022</i>	54
3.7	<i>Probenahme für die Analysenkampagne September 2022</i>	57
3.7.1	Probenzahlen, Probenmassen und Inkrementzahlen	57
3.7.1.1	Probenahme ERZ	57
3.7.1.2	Probenahme KVA Horgen	58
3.7.1.3	Probenahme KEZO	58
3.7.1.4	Probenahme Limeco	58
3.7.1.5	Probenahme KVA Winterthur	58
3.8	<i>Probenaufbereitung und Analyse in der Kampagne September 2022</i>	58
3.8.1	Einzelinkrementanalysen zur Abschätzung der Probenahmestreuung bei Limeco und KVA Winterthur	59
3.8.2	Aufbereitung und Analyse der Nassschlackenproben	59
3.8.3	Aufbereitung und Analyse der Trockenschlackenproben	61
3.8.4	Probenteilung allgemein	62
3.8.5	Bachema-Methode modifiziert zur Bestimmung der "NE"-Metalle 1-16 mm	63
3.8.6	NE-Metallbestimmung mit der ZAR-Methode in der Kampagne September 2022	65
4	Ergebnisse	67
4.1	<i>Massen verbrannter Abfälle und angefallener Schlacken Kampagne November 2021 und September 2022</i>	67
4.2	<i>NE-Metallgehalte</i>	68
4.2.1	Übersicht über die NE-Metallgehalte aus beiden Kampagnen und Vergleich zwischen den KVA	68
4.2.1.1	Ergebnisse aus den beiden Kampagnen	69
4.2.1.2	Konfidenzintervalle und Mittelwertvergleiche zwischen den Schlacken	71
4.2.1.3	Verteilung der NE-Metalle auf Korngrößenklassen und Probenfraktionen	74
4.2.1.4	Vergleiche mit den Ergebnissen des „Schlackenmonitorings“	75
4.2.1.5	Rückrechnung auf die NE-Metallgehalte der verbrannten Abfälle	79
4.2.2	Einzelergebnisse aus der Untersuchungskampagne November 2021	80
4.2.2.1	Einzelergebnisse der Parallelproben	80
4.2.2.2	Wiederholstreuung und Konfidenzintervalle	81
4.2.2.3	Mittelwertvergleiche	82
4.2.2.4	Betrachtung der NE-Metallmengen in den Rückständen der ZAR-Analysen	85
4.2.3	Einzelergebnisse aus der Untersuchungskampagne September 2022	94
4.2.3.1	Basisanalyse NE-Metalle samt Rückstandsanalysen	94
4.2.3.2	Evaluierung der "kleinen" Probennahmen bei Limeco und KVA Winterthur	95
4.3	<i>Methodenvergleich ZAR-Analyse / Bachema-Analyse</i>	98
4.3.1	Vorbemerkung zum Anwendungszweck der Methoden	98
4.3.2	Direkter Vergleich der Messwerte	98
4.3.3	Vergleich auf Basis der Gehalte reiner NE-Metalle 1-16 mm	100
4.3.4	Vergleich auf Basis der bei den Analysen abgetrennten NE-Metalle 1-16 mm	103
4.3.5	Vergleich auf Basis aller messbaren NE-Metalle - Verbleib der Metalle bei den Analysen	106
4.3.6	Relation der Unterschiede zwischen Bachema- und ZAR-Methode in Bezug auf die Gesamtgehalte an NE-Metallen über alle Korngrößenklassen	111
4.4	<i>Methodenvergleich Nasssiebung und Trocknung als Vorbereitung der Proben für die ZAR-Analyse</i>	115
4.4.1	Mengenverteilung	116
4.4.2	Vergleich der Ergebnisse NE-Metallgehalte	117
4.5	<i>Gehalt an elektrischen Wicklungen (meat balls), Kampagne November 2021</i>	121
4.6	<i>Gehalte an VA-Stahl, beide Kampagnen</i>	121

4.7	<i>Gehalte an Fe-Metall, Kampagne November 2021</i>	122
4.8	<i>Gehalte an Unverbranntem und TOC, Kampagne November 2021</i>	123
5	Diskussion der Untersuchungsmethode	125
5.1	<i>Messkonzept der Basisanalyse</i>	125
5.2	<i>Genauigkeit</i>	126
5.3	<i>Probenahme</i>	126
5.3.1	Probenahmepunkte und Probenahmetechniken	126
5.3.2	Inkrementen von Nassschlacken und primäre Probenmassen	127
5.3.3	Praktische Durchführung der Probenahmen	129
5.4	<i>Analysenstufe >16 mm</i>	129
5.4.1	Massenerfassung während der praktischen Durchführung	129
5.4.2	Waschen der Metallkonzentrate >16 mm	129
5.4.3	Intensität der selektiven Zerkleinerung	130
5.4.4	Probenteilung bei <16 mm mittels Riffelteiler	130
5.5	<i>Analysenstufe <16 mm (ZAR-Methode)</i>	131
5.6	<i>Wiederholstreuung bei den Bestimmungen nach Bachema-Methode</i>	131
6	Einordnung der Messwerte aus den Untersuchungskampagnen in die historischen Messreihen des Schlackenmonitorings	133
6.1	<i>Ziel und Zweck der Auswertung</i>	133
6.2	<i>Verwendete Daten</i>	133
6.2.1	Schlackenmonitoring	133
6.2.2	Vergleichswerte aus den Untersuchungskampagnen November 2021 und September 2022	133
6.3	<i>Beschreibende Statistik über die Messdaten des Schlackenmonitorings</i>	134
6.3.1	ERZ	134
6.3.2	KVA Horgen	136
6.3.3	Limeco	137
6.3.4	KVA Winterthur	139
6.3.5	KEZO	141
6.3.6	Zusammenfassung der Vergleichswerte	142
6.3.7	Muster der Metallgehalte auf Basis der Schlackenmonitoring-Daten und der Messkampagnen	143
6.3.7.1	Übersicht	143
6.3.7.2	Schlackenmonitoring	144
6.3.7.3	Kampagne vom November 2021	145
6.3.7.4	Mittelwerten aus beiden Kampagnen	145
6.4	<i>Fazit aus der Auswertung der Schlackenmonitoring-Daten und der Einordnung der Kampagne-Werte</i>	146
7	Voruntersuchung zur Aluminiumkorrosion im Nassaustrag	149
7.1	<i>Einleitung</i>	149
7.2	<i>Ziel der Voruntersuchung</i>	149
7.2.1	Vorgangsweise	150
7.2.1.1	Zusammenstellen der Methodik	150
7.2.1.2	Durchführung der Versuche mit Entschlackerwasser	152
7.2.1.3	Durchführung der Versuche mit Entschlackerwasser und Quarzsand oder Schlacke als Feststoffmatrix	155

7.2.1.4	Durchführung der Versuche mit Entschlackwasser und Schlacke mit Simulation der Entschlackpassage (Spezial-Reaktionsgefäß)	155
7.3	<i>Ergebnisse</i>	156
7.3.1	Prüfen der Wiederfindung durch Totalersetzung des Aluminiums mit Natronlauge	156
7.3.2	Prüfen auf Erschöpfung der Korrosivität des Entschlackwassers	158
7.3.3	Verlauf der Gasbildung – Reaktionskinetik	160
7.3.3.1	Reaktionsverlauf im freien Entschlackwasser	160
7.3.3.2	Reaktionsverlauf im Ansatz mit Quarzsand als künstlicher Feststoffmatrix	166
7.3.3.3	Reaktionsverlauf im Ansatz mit feiner Schlacke als Feststoffmatrix	168
7.3.4	Zusammenfassung der Messdaten	177
7.3.5	Chemische Analysen von Entschlackwässern	178
7.3.6	Abschätzung der Korrosionsverluste im Nassentschlacker	180
7.4	<i>Fazit aus den Messungen zur Bestimmung der Korrosionsverluste</i>	182
8	Voruntersuchung zur Bestimmung des NE-Metalls in Nassschlackenproben	185
8.1	<i>Einleitung</i>	185
8.2	<i>Ziel der Voruntersuchung</i>	185
8.3	<i>Methodik</i>	185
8.4	<i>Ergebnisse</i>	188
8.4.1	Beschaffenheit des Probenmaterials	188
8.4.2	Abscheidbarkeit der NE-Metalle mit der Wirbelstromtechnik	188
8.4.3	Alu-Korrosion während der Probenlagerung	190
8.5	<i>Fazit aus den Vorversuchen zur Bestimmung von Alu-Metall in Nassschlackenproben</i>	192
9	Zitierte Quellen	195
10	Begriffsbestimmungen	197
11	Anhang I Untersuchungskonzept für die vergleichende Analyse der fünf KVA-Schlacken	199
11.1	<i>Anforderungen an das Untersuchungskonzept und Vorgehen zur Entwicklung des Konzepts</i>	199
11.2	<i>Auswahl des statistischen Auswerteverfahrens, erforderliche Datenstruktur und daraus abgeleitetes Untersuchungsschema</i>	199
11.3	<i>Prüfen und Überarbeiten der Bestimmungsmethode</i>	202
11.4	<i>Mittelwertvergleich auf Basis normalverteilter Einzelwerte</i>	203
11.4.1	Erste Probenahmekampagne: Mittelwertvergleich mit „bekanntere“ Standardabweichung - Verwenden von Vorinformation	203
11.4.2	Zweite Probenahmekampagne und weitere Probenahmekampagnen	205
11.5	<i>Datenumfang und erforderliche Genauigkeit der Einzelwerte</i>	206
11.6	<i>Planung der Probenahmekampagnen</i>	207
11.6.1	Dauer einer Probenahmekampagne	207
11.6.2	Mischprobenkonzept zum Ausgleichen zeitlicher Schwankungen und zum Minimieren der Anzahl an Analysenproben	208
11.6.3	Anzahl an Inkrementen für eine Mischprobe	208
12	Anhang II Theoretische Grundlagen zu der Bestimmung der Probenahmestellen und -techniken	211
12.1	<i>Anforderungen gemäß Probenahmetheorie - "Korrekte Entnahme"</i>	211
12.2	<i>Häufig eingesetzte Techniken zur Entnahme von Inkrementen aus Materialströmen</i>	211

12.2.1	Abräumen von Bandabschnitten	211
12.2.2	Sammeln aus frei fallenden Materialströmen	213
12.2.3	Umlenken des Materialstroms	216
13	Anhang III Evaluierung der Probenahmemöglichkeiten je KVA	217
13.1	<i>Limeco</i>	217
13.2	<i>KVA Horgen</i>	217
13.3	<i>ERZ</i>	219
13.4	<i>KEZO</i>	222
13.5	<i>KVA Winterthur</i>	223

1 Ausgangslage

Die NE-Metallrückgewinnung aus KVA-Schlacken ist ein wichtiger Faktor in der ökologischen Bewertung der thermischen Abfallverwertung. Über die Mengen an NE-Metallen in den Schlacken der einzelnen KVA im Kanton Zürich bestand allerdings seit Jahren eine Kontroverse. Belastbare Daten über die potentiell rückgewinnbaren NE-Metallmengen lagen nicht vor. Der ZAV und das AWEL haben sich deshalb dazu entschlossen, die Gehalte an NE-Metallen in den rohen Schlacken der fünf KVA im ZAV zu bestimmen.

Von den Schlacken der fünf KVA liegen Daten über die NE-Metallgehalte aus den routinemäßigen Analysen des „Schlackenmonitorings“ vor. Diese Daten wurden von allen Beteiligten als zu ungenau angesehen. Die Methodik, die im Schlackenmonitoring angewendet wird, wurde nicht für die genauen Bestimmung der NE-Metallgehalte ausgelegt. Bei der Probenahme für das Schlackenmonitoring sind Vereinfachungen gegenüber 'korrekten' Entnahmen gemäß Probenahetheorie möglich und es werden kleine Probenmassen eingesetzt. Ungewissheit bestand auch bezüglich möglicher Korrosionsverluste an Aluminium-Metall in den Nassschlacken, einerseits noch vor der Probenahme während des Austrags andererseits in der Zeit ab Probenahme bis zur Analyse.

Die bisherige, "klassische" Bestimmungsmethode für NE-Metalle basiert auf dem Prinzip der selektiven Zerkleinerung der mineralischen Schlackenbestandteile im Backenbrecher und der Widerstandskraft der metallischen Komponenten gegen die Zerkleinerung. Die Metalle werden als nicht zerkleinerbare Komponenten ausgesiebt und mit einem Magneten in Eisen und Nichteisen-Metalle sortiert. Die "Bachema-Methode", eine Abwandlung der "BAFU-Methode" (Methode F-23 im Methodenband, BAFU, 2019) wird für diese Bestimmung eingesetzt. Bei der Bachema-Methode wird im Unterschied zur BAFU-Methode die gesamte Probe inklusive Grobkorn >16 mm verwendet und es werden die Metalle ab 1 mm Korngröße, statt 2 mm erfasst. Bei der Bachema-Methode wird die Schlacke auf <1 mm gebrochen, es werden alle in Schlacken eingeschlossenen Metalle >1 mm freigebrochen. Bereits im Vorfeld des Projektes wurde von allen Beteiligten beschlossen, eine alternative Bestimmungsmethode auf Basis Wirbelstromabscheidung einzusetzen. Die Idee dieser Wirbelstrom-Analyse ist, die Schlacken standardisiert auf eine Körnung <16 mm aufzubrechen und die NE-Metalle 0,2-16 mm sauber mittels Wirbelstromabscheidung aus dem Probenmaterial zu gewinnen. Die groben Metalle >16 mm werden "klassisch", durch selektives Zerkleinern, Aussieben und Sortieren bestimmt. Diese Analyse kommt der gängigen, großtechnischen Schlackenaufbereitung mit Vorzerkleinerung und Wirbelstromabscheidung der NE-Metalle näher als die Bachema-Methode, bei der die Schlacke sandfein gebrochen wird und vollständiger mechanischer Aufschluss für die Metall >1 mm hergestellt wird. Die Stiftung ZAR, Zentrum für nachhaltige Abfall- und Ressourcennutzung hat die Wirbelstrom-Methode entwickelt und verfügt über eine eigens gebaute Technikumsanlage, um die NE-Metalle aus dem Probenmaterial zu gewinnen und zu reinigen. Mit der "ZAR-Methode" werden alle NE-Metalle erfasst, die im jeweiligen (Zerkleinerungs-) Zustand der Probe mit der Wirbelstrom-Technik potentiell abtrennbar sind. Die Methode bedarf keiner Nachsortierung der NE-Metalle. Anders als bei der Bachema- oder BAFU-Methode wird der VA-Stahl nicht zum NE-Metall gezählt und es besteht keine Unschärfe bezüglich der Zuordnung magnetischer NE-Metallteilchen (Verschmelzungsprodukten aus NE- und Fe-Metallen), da sich diese so wie in der großtechnischen Aufbereitung verteilen. Die Metallkörner bleiben auch mechanisch unbeschädigt. Es kommt weder zu Verformung (Plattdrücken) noch Kornbruch.

Die Methodik zur vergleichenden Analyse der fünf Schlacken sollte von der Probenahme, Probenvorbereitung bis zur Analyse im Zuge des Projekts zusammengestellt und geprüft werden. Die Frage von Korrosionsverlusten von Aluminium in den Nassschlacken beim Austrag bzw. der

Probenlagerung und die adäquate Probenvorbereitung wurden als wichtige Punkte identifiziert, die in Voruntersuchungen noch vor der ersten Analysenkampagne angesetzt wurden.

2 Zielsetzung

Das eigentliche Ziel des Analysenprojekts war die Bestimmung der typischen NE-Metallgehalte in den Schlacken der fünf KVA im ZAV und der Vergleich der Schlacken untereinander. Die Ausarbeitung und Absicherung der Untersuchungsmethodik wurde explizit als weiteres Ziel definiert und damit die Möglichkeit geschaffen, Fragestellungen der Methodik eigens zu bearbeiten. Die Ausarbeitung und Absicherung der Untersuchungsmethodik als Grundlage der Arbeit wird daher im Folgenden zuerst genannt

2.1 Methodenentwicklung und -absicherung

2.1.1 Untersuchungskonzept

Als erstes war ein Konzept für die Untersuchung insgesamt zu erstellen, um zu bestimmen, mit welchen und mit wie vielen Messungen die „typischen“ NE-Metallgehalte je KVA ermittelt und verglichen werden können. Die erste Fragestellung betraf also die erforderliche Datenstruktur und die Werkzeuge der beschreibenden und schließenden Statistik zum Zweck des Vergleichs der Schlacken untereinander.

2.1.2 Untersuchungsmethode

Die 'Untersuchungsmethode' umfasst alle Schritte von der Probenahme bis zur fertigen Analyse. Von Anfang an festgesetzt war lediglich die Art der Analyse im Körnungsbereich 0,2-16 mm mittels Wirbelstromtechnik ("ZAR-Analyse"). Zu bestimmen waren daher sämtliche Schritte ab der Probenahme bis zur ZAR-Analyse in der technischen Ausführung und den quantitativen Angaben (z.B. Probenmassen) sowie die Vorgangsweise zur Absicherung. Konkret waren an Fragestellungen zu klären:

- die Länge des Probenahmezeitraumes für einen Messpunkt je KVA, sowie die Anzahl der Inkremente für eine Probe und die minimalen Probenmassen,
- die Zugriffspunkte und Entnahmetechniken für die Probenahmen,
- die Art der Behandlung der Proben vor der ZAR-Analyse gemeinsam mit der Analyse auf NE-Metalle >16 mm, inklusive technischer Umsetzung und Mengenangaben,
- die spezielle Vorbehandlung der Nassschlackenproben, um diese für die ZAR-Analyse so zu konditionieren, dass Nass- und Trockenschlackenproben vergleichbar gemessen werden,
- die Art und Weise, wie die Bestimmungsmethode empirisch geprüft werden sollte, entweder durch Wiederholungen im Zuge der Analysentätigkeit oder durch zusätzliche Tests.

Um die Relevanz der Aluminium-Korrosion in Nassschlacken im Hinblick auf die NE-Metallbestimmung zu klären, wurden Voruntersuchungen durchgeführt. Die Voruntersuchungen sind in den eigenen Kapiteln 7 (Korrosion im Nassaustrag) und 8 (NE-Metallbestimmung in Nassschlackenproben, insbesondere 8.4.3 Korrosion während der Probenlagerung) beschrieben. Die Fragestellungen der Voruntersuchungen im Detail sind in diesen Kapiteln beschrieben.

2.2 Messkampagnen zur Bestimmung der NE-Metallgehalte im November 2021 und September 2022

Im November 2021 sollte die erste Messkampagne zur Bestimmung der NE-Metallgehalte durchgeführt werden mit der Zielsetzung, innerhalb dieser Kampagne Unterschiede ab 0,5 %-Punkten NE-Metallgehalt von KVA zu KVA noch als signifikant erkennen zu können auf einen Signifikanzniveau von mindestens 90 %. Zur Absicherung der Methodik wurde auch entschieden, in der ersten Messkampagne die Wiederholstreuung der Bestimmung insgesamt zu prüfen. In der

Untersuchungsplanung wurde ein Zielbereich von $<8,5\%$ rsd für die Wiederholstreuung der ganzen Bestimmungsprozedur festgesetzt. Auf Grund der detaillierten Planung wurde der Bereich als mit hoher Wahrscheinlichkeit realisierbar eingeschätzt. Daher wurde die ganze Prozedur 'in einem Stück' geprüft durch zweimaliges Ausführen je KVA. Eine genaue empirische Bestimmung der Wiederholstreuung wurde nicht angestrebt. Die Fragestellung der Prüfung beschränkte sich darauf, ob der Zielbereich der Streuung getroffen werden würde.

Die zweite Kampagne im September 2022 war ursprünglich als Wiederholung zur ersten Kampagne gedacht mit den Zielen (1) je KVA einen zweiten Messpunkt zu erzeugen und (2) eine mit den Erfahrungen der ersten Kampagne optimierte Bestimmung zur Anwendung zu bringen. Als dezidierte Fragestellung zur Optimierung wurde die rasche Trocknung der Nassschlackenproben gegenüber der Nasssiebung geprüft.

Die zweite Kampagne wurde zwischenzeitlich zu einem Testlauf einer stark reduzierten Probenahme mit 10 statt 30 Inkrementen je Probe umgeplant. Die stark reduzierte Variante sollte vergleichend, parallel zu der Wiederholung einer Bestimmung wie im November 2021 durchgeführt werden. Schlussendlich wurde entschieden, die zweite Kampagne mit der stark reduzierten Probenahme auszuführen, aber ohne die 'Referenzbestimmung' nach der Vorgangsweise von November 2021. Stattdessen sollten flankierend Probenahmestreuungen durch Einzelinkrementanalysen abgeschätzt werden, um die Fragestellung nach der Tauglichkeit der reduzierten Beprobung zu beantworten.

2.3 Vergleiche mit der klassischen Laboranalyse

Die klassische Bachema-Methode und die ZAR-Methode erfassen nicht die gleichen Metallfrachten der Schlacken. Es war das Ziel, im Zuge der Analysen durch Parallelmessungen Ergebnisse aus beiden Messmethoden zu vergleichen. Durch ergänzende Arbeiten, wie das Aussortieren von VA-Stahl aus den Bachema-Metallfraktionen, Alu-Metall-Bestimmungen mit der Wasserstoffmethode in feinkörnigen Probenresten oder die Restmetallbestimmung in den Rückständen aus der ZAR-Analyse sollten die Vergleiche auf Basis angenäherter Gesamtgehalte abgesichert werden.

3 Methodik

3.1 Erstellen des Untersuchungskonzepts

Wie der grundlegende Aufbau der Untersuchung festgelegt wurde, ist im Anhang in Abschnitt 11 beschrieben und begründet. Darin enthalten sind auch die Bestimmung wesentlicher Kenngrößen der Untersuchung wie Probenzahlen oder die Dauer der Probenahmekampagne.

3.2 Grundlagen der Untersuchungspläne für die Analysenkampagnen November 2021 und September 2022

In den folgenden Punkten 3.2.1 bis 3.2.3 sind grundlegende Merkmale der Untersuchungen beschreiben.

3.2.1 Analysenmethode: "Basisanalyse" mit ZAR-Analysenmethode zur Bestimmung der NE-Metallgehalte

Dass die bei ZAR entwickelte Methode auf Basis Wirbelstromtechnik in dieser Untersuchung zum Einsatz kommen soll, wurde früh bei der Entwicklung des Projekts von allen Beteiligten beschlossen. Gleichzeitig sollten Vergleichsmessungen mit der etablierten Bachema-Methode durchgeführt werden.

Sowohl bei der ZAR- als auch der Bachema-Analyse ist eine Voraufbereitung der Proben notwendig, um verarbeitbare Korngrößen und Mengen vorzulegen. Nachdem 16 mm eine häufig verwendete Korngrößengrenze ist, sowohl bei den etablierten Schlackenanalysen als auch generell im Bereich mineralischer Schüttgüter, wurde eine Vorzerkleinerung auf <16 mm inklusive der Abtrennung und Analyse von Metallen und Unverbranntem >16 mm vorgesehen. Die Vorzerkleinerung erfolgte dabei abhängig von der Probenmasse einstufig oder zweistufig (Zwischenstufe 40 mm). In jedem Fall wurden die Metalle 16-40 mm und >40 mm getrennt und durch Sortierungen die NE-Metallanteile bestimmt. Die Basisanalyse liefert also Gehalte für folgenden Metallfraktionen:

- NE-Metall >40 mm (auch VA-Stahl, Fe-Metall, Unverbranntes, Wicklungen bei Bedarf)
- NE-Metall 16-40 mm (auch weitere Komponenten wie bei >40 mm bei Bedarf)
- NE-Metall 5-16 mm (ZAR-Analyse)
- NE-Metall 1-5 mm (ZAR-Analyse) und
- NE-Metall 0,2-1 mm (ZAR-Analyse).

Die Basisanalyse misst keine Gesamtgehalte an NE-Metallen, weil das Metall, das in den Schlackenkörnern eingeschlossen ist, nicht abgeschieden wird. Nicht erfasst wird außerdem das NE-Metall, das im Staub <0,2 mm vorliegt (etwaige Drahtlitzen oder feinstes Aluminium aus Folienbruch).

Die Vorzerkleinerung des Probenmaterials in der Basisanalyse soll möglichst für alle Schlacken, egal wie diese beschaffen sind, die gleichen Körnungen vor der ZAR-Analyse einstellen. So entstehen vergleichbare Werte für den NE-Metallgehalt als Parameter **"NE-Metall, dass aus auf <16 mm zerkleinerter Schlacke als Überkorn >16 mm ausgesiebt, oder als NE-Metall 0,2-16 mm über Wirbelstromtechnik abgeschieden werden kann"**.

Wenn die Probenrückstände aus der Basisanalyse auf ihre "Restmetalle" untersucht werden, können näherungsweise NE-Metallgesamtgehalte gemessen werden. Vom gesamten Analysenumfang werden die feinen NE-schwer-Metalle und zwar <0,2 mm generell und 0,2-1 mm eingeschlossenes Metall nicht erfasst. "Gesamtgehalt" wird daher immer unter Anführungszeichen gesetzt.

Der prinzipielle Aufbau der Basisanalyse mitsamt etwaiger Rückstandsanalysen zur Bestimmung der "Gesamtgehalte" ist wie folgt.

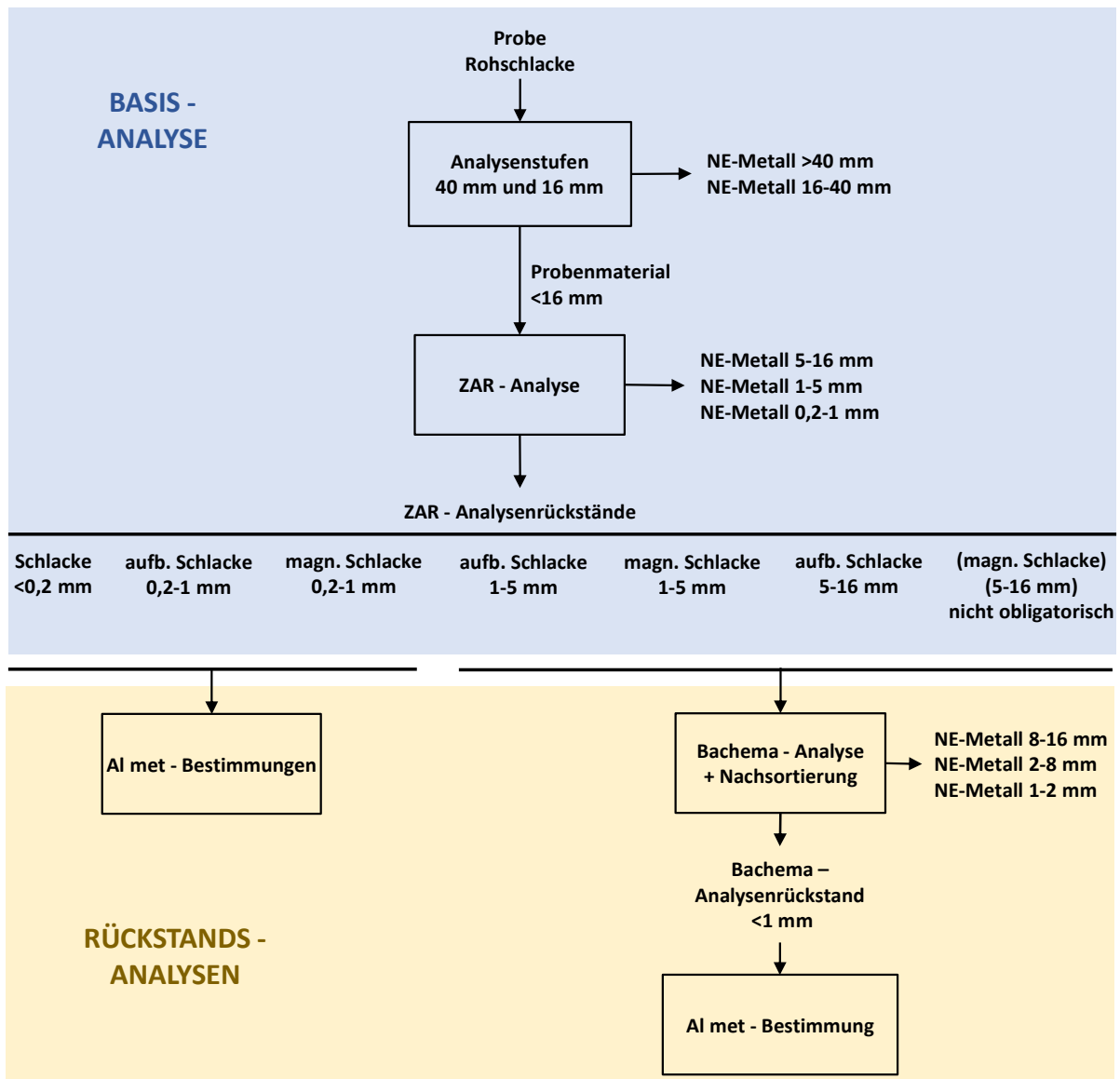


Abb. 1: Aufbau der Analysen von NE-Metallgehalte in dieser Arbeit. Basisanalyse zur Bestimmung der NE-Metalle, die unter Zerkleinerung der Schlacke auf <16 mm abtrennbar sind und Rückstandsanalysen nach Restmetallen zur Erfassung der "Gesamtgehalte".

3.2.2 Prüfen der Wiederholstreuung von Probenahme und Basisanalyse

Die Untersuchungsprozedur wurde detailliert geplant, um die Streuungen aus einzelnen Schritten abschätzen und steuern zu können. Die Einhaltung des Zielwerts von 8,5 % rsd für die Wiederholstreuung der Bestimmungsprozedur wurde daher auch als sehr wahrscheinlich eingestuft. Aus diesem Grund wurde von Anfang an darauf verzichtet, einzelne 'kritische' Schritte der Bestimmung separat als Streuungsquellen zu untersuchen. Stattdessen wurde die Wiederholstreuung der ganzen Prozedur 'in einem Stück' getestet, indem in der ersten Kampagne die Bestimmung ab Probenahme je KVA doppelt ausgeführt wurde. Das heißt, die Wiederholstreuung wurde an Hand der Streuungen innerhalb von fünf Doppelbestimmungs-Ergebnissen geprüft.

Der Umfang von fünf Wertepaaren ist für eine genaue empirische Bestimmung der Streuung nicht ausreichend, besonders wenn die Probenahmen von KVA zu KVA verschieden sind. (Die

Probenahmen wurden je KVA zumindest auf das gleiche Streuungsausmaß geplant.) Allerdings war auf Grund der in der Planung zahlreich verwendeten Vorinformation über die Streuungen eine 'neue' Bestimmung der Wiederholstreuung nicht erforderlich, sondern es würde reichen, zu prüfen, ob die Planung zutreffend war und die Streuung im erwarteten Bereich lag. Mit dem Ansatz von fünf Wertepaaren wäre es wahrscheinlich, eine zu hohe Streuung festzustellen. Zumindest ein oder zwei Wertepaare würden höhere Streuungen als geplant aufweisen, wenn die Bestimmungsmethode nicht so genau ist, wie angestrebt.

Eine getrennte Erfassung der Streuungen von Probenahme und Basisanalyse ist in diesem Prüfsystem nicht möglich. Wenn die Gesamtstreuung den Zielwert einhält, bedeutet das, dass beide Schritte in Kombination ausreichend genau sind. Ist die Genauigkeit nicht gut genug, müssen Probenahme und Analyse getrennt voneinander auf ihren Beitrag zur Gesamtstreuung untersucht werden.

3.2.3 Vergleich ZAR-Analyse mit Bachema-Analyse

Der Vergleich von Ergebnissen aus beiden Methoden wurde bei allen Schlacken in beiden Kampagnen angestellt. Es wurden jeweils von den Proben im Zustand <16 mm parallele Messungen durchgeführt. Das heißt, dass insgesamt 15 Parallelmessungen vorliegen (in der ersten Kampagne je Probe A und B je KVA, daher davon zehn und je eine pro KVA in der zweiten Kampagne). In der ersten Kampagne wurden vergleichsweise hohe Streuungen zwischen den Bachema-Analysen der Proben A und B je KVA festgestellt. Daher wurde darauf verzichtet, die detaillierte Nachsortierung nach VA-Stahl vorzunehmen. Außerdem ist nicht geklärt, ob die Streuungen von der Probenteilung vor der Analyse stammten oder aus der Analyse.

In der zweiten Kampagne wurden je KVA zwei Bachema-Analysen durchgeführt, um die Analysenstreuungen nach Änderungen in der Vorgangsweise bei der Probenteilung vor und während der Analyse nochmals zu prüfen. Die Wiederholstreuungen fielen niedrig aus, sodass aus der zweiten Kampagne sehr gut vergleichbare Ergebnisse zwischen Bachema- und ZAR-Methode vorliegen. Bei diesen Analysen wurden auch die Metalle aus der Bachema-Analyse nachsortiert und die Probenrückstände <1 mm auf metallisches Aluminium mittels Wasserstoffmethode untersucht.

3.3 Untersuchungskonzept der Analysenkampagne November 2021

Im Abschnitt 11 ist beschrieben, wie das Konzept erstellt wurde. Die Grundzüge davon sind in der Abb. 2 dargestellt. Je KVA werden zwei gleichwertige Proben über die dreiwöchige Untersuchungskampagne zusammengestellt, die Proben A und B. Die rohen Proben A und B sind 'gleich', sie unterschieden sich nur durch den zufälligen Probenahmefehler. Im Zuge des ersten Schritts der Basisanalyse (beschrieben oben in 3.2.1) werden die Gehalte an NE-Metallen (und anderen) >16 mm bestimmt und die Schlackenproben auf <16 mm zerkleinert. Die Proben <16 mm werden zu Vergleichszwecken parallel mit ZAR-Methode und der klassischen Bachema-Methode gemessen. Von den Probenrückständen >1 mm aus der ZAR-Analyse werden die Restmetallgehalte mittels Bachema-Analyse und Nachsortierung (Separation von VA-Stahl aus dem rohen "NE-Metall") bestimmt ("Rückstandsanalysen").

Durch die Parallelführung der Proben A und B wird die Wiederholstreuung der gesamten Bestimmungsprozedur ab der Probenahme geprüft. Die ZAR-Analyse eingeschränkt auf den Körnungsbereich 1-16 mm samt der Rückstandsanalysen lässt sich mit den am gleichen Probenmaterial <16 mm durchgeführten Bachema-Analyse 1-16 mm vergleichen. Die Wiederholstreuungen der ZAR- bzw. Bachema-Analysen lassen sich in diesem Aufbau zwar nicht isoliert bestimmen, sondern jeweils nur in Kombination mit der Probenahmestreuung, die Probenahmestreuung beeinflusst aber die Ergebnisse aus A und B der ZAR- und Bachema-Analysen

gleichermaßen. Das heißt, die Wiederholstreuungen der beiden Methoden können wenigstens halbquantitativ miteinander verglichen werden. Im Zuge der Rückstandsanalysen sind innerhalb der Proben A oder B einzelne Doppelbestimmungen mit der Bachema-Analyse durchgeführt worden, um abermals die Wiederholstreuung dieser Methode zu prüfen.

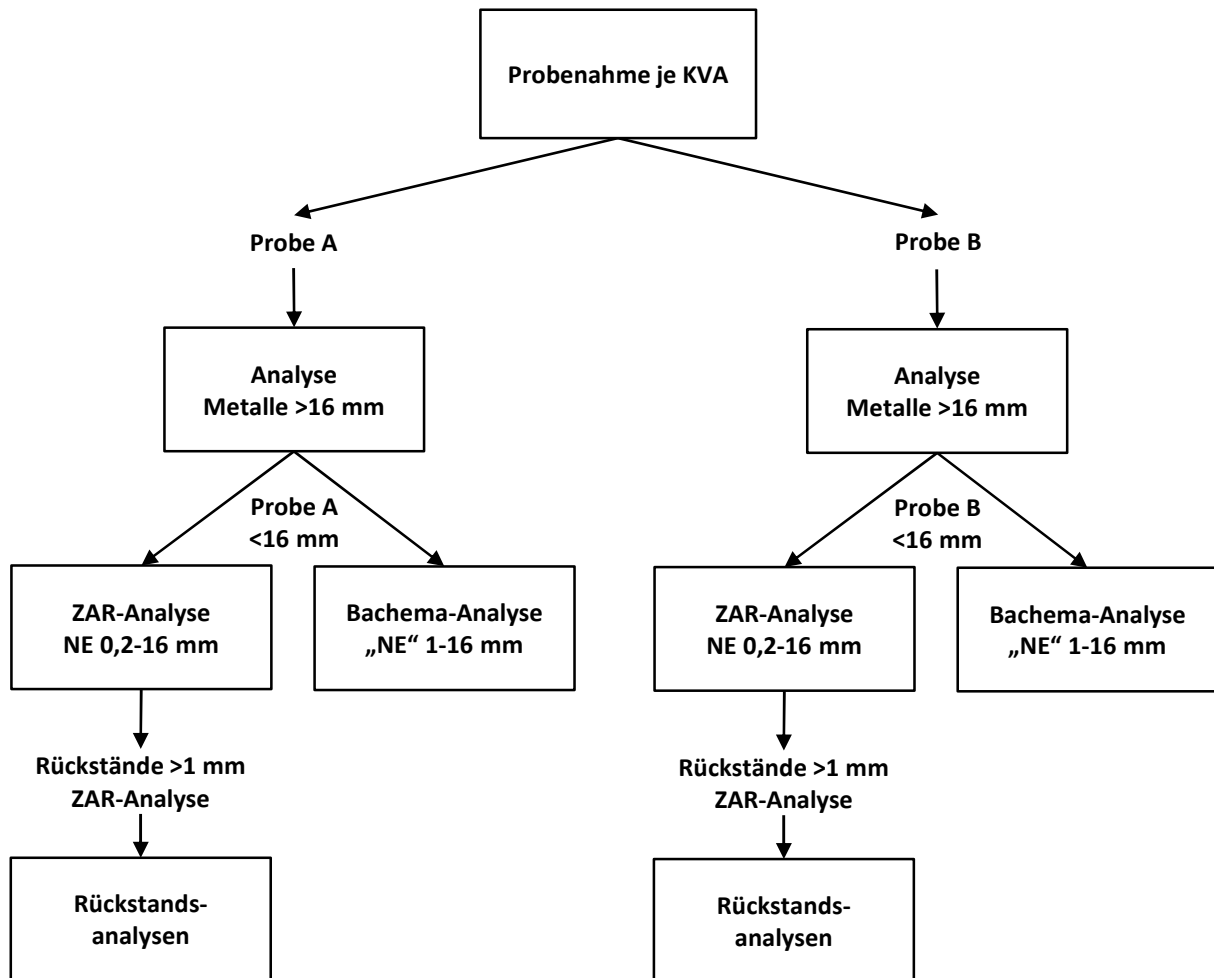


Abb. 2: Schema des Aufbaus der Untersuchung je KVA mit den beiden Parallelproben A und B und den daran durchgeführten Analysen.

3.4 Probenahme in der Analysenkampagne November 2021

3.4.1 Zeitspanne der Probenahmekampagne

Die dreiwöchige Probenahmekampagne startete am Sonntag, 31. Oktober 2021 und wurde am Samstag, 20. November beendet. Der Beginn am Sonntag wurde gewählt, um mit der arbeitsintensiven Aufbereitung der Nassschlackenproben am Montag Früh beginnen zu können. Die Dauer von drei Wochen wurde wie unter 11.6.1 beschrieben festgelegt.

3.4.2 Probenzahlen, Probenahmekonzepte

Für alle fünf KVA wurde die Anzahl an Proben zur Analyse auf das Minimum von zwei Proben festgelegt (zur Begründung dieser Entscheidung siehe 11.5). Alle Proben sind Mischproben über die Zeit, die jeweils repräsentativ für die „durchschnittliche“ Schlacke einer KVA des ganzen Probenahmezeitraums sind.

Die Möglichkeiten, an den KVA oder an nachgeschalteten Einrichtungen Proben von den Schlacken in korrekter Art und Weise zu nehmen, wurden im Vorfeld erhoben. Im Anhang, Kapitel 13 sind die Gegebenheiten zur Probenahme je KVA beschrieben und die Auswahl der Probenahmestellen und -techniken begründet. Im Anhang unter 12 findet sich auch eine Zusammenstellung der wichtigsten Grundlagen für eine korrekte Probenahme. Anhand dieser Kriterien sind die Probenahmestellen und -techniken bestimmt worden.

Bei KEZO, Limeco und KVA Winterthur wurden die Inkremente („Einzelproben“), aus denen die Mischproben zusammengesetzt sind, direkt bei den Fördereinrichtungen nach den Entschlackern aus dem laufenden Strom genommen. Die Zugriffszeiten wurden zufällig rund um die Uhr verteilt. Bei der Schlacke der KVA Horgen erfolgte die Entnahme der Inkremente beim Entleeren der Schlackentransportcontainer in der Schlackenaufbereitungsanlage der ZAV Recycling AG. Hier lag ebenfalls die Gesamtmenge an Schlacke aus den drei Wochen an der Probenahmestelle vor. Bei der Schlacke von ERZ wurde hingegen in der Container-Abfüllstation der KVA eine Mengenteilung von ca. 1:5 realisiert. Beprobt wurde das Fünftel „Vorprobenmaterial“ beim Entleeren der Container in der Aufbereitungsanlage der ZAV Recycling AG.

3.4.3 Probenmassen und Anzahl an Inkrementen je Probe

In der folgenden Tabelle sind die in der Planung festgelegten Probenmassen, Inkrementzahlen und die damit angestrebten Probenahmestreuungen angegeben. Unten ist erläutert, wie diese Zahlen bestimmt wurden.

Tab. 1: Planungszahlen: Probenmassen, Inkrementzahlen und angestrebte Probenahmestreuungen.

		ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO
Probenmasse (roh)	[kg]	5 000	3 750	6 100	8 960	5 000
Anzahl Inkremente je Probe	[1]	50	50	32	32	32
Inkrementmasse	[kg]	100	75	191	280	156
Probenahmestreuung (Zielwert)	[% rsd]	<6	<6	<6	<6	<6

Probenmassen

Grundsätzlich richten sich die Probenmassen in dieser Untersuchung nach der Stückigkeit der NE-Metalle. Nachdem NE-Metalle in der KVA meistens schmelzen, sind übergroße, schwere Stücke mit mehreren kg Masse selten. Der größte Teil der NE-Metallfracht könnte wegen der Kleinteiligkeit daher in Proben von 500-1 000 kg bestimmt werden. (vergl. dazu auch die Probenmassenangaben im „Methodenband“ des ZAR; ZAR, 2014) Einzelne, zufällig in den Proben enthaltene, große Teile würden dann allerdings zu Ausreißern führen. Für die gegenständliche Untersuchung wurde ein Kompromiss gewählt, die Proben so groß zu machen, dass der Beitrag einzelner, schwerer NE-Metallteile zum Gesamtgehalt zwar nicht sicher bestimmt werden kann, aber diese Teile mit hoher Wahrscheinlichkeit keine relevanten Streuungen auslösen würden. Die Überlegung und Rechnung zur Festlegung der ungefähren Probenmasse ist dabei sehr einfach:

Einzelne NE-Metallteile mit Stückmassen von 3-5 kg sollen die Werte für die NE-Metallgehalte der Proben nicht mehr als wenige Zehntel %-Punkte beeinflussen können. Bei einer Probenmasse von z.B. 5 to liefert ein NE-Metallstück mit 5 kg Masse einen Beitrag zum NE-Metallgehalt von 0,1 %-Punkten. Wenn nun per Zufall 1-3 solcher Stücke in einer Probe enthalten sind, nicht aber in der Parallelprobe, geben diese zufällig ungleich verteilten Stücke eine noch akzeptable Abweichung von 0,1-0,3 %-Punkten in den NE-Metallgehalten der beiden Proben. Diese Überlegung führt zu dem Bereich um 5 to für die Probenmassen roher Schlacken.

Bei der KVA Horgen ist nach visueller Beurteilung die Häufigkeit großer NE-Metalteile (wie auch großer Schlackenbrocken) kleiner als bei den anderen Trockenschlacken. Aus diesem Grund wurde für die Schlacke aus Horgen die tiefste Probenmasse an der Untergrenze der oben angeführten Abschätzung gewählt. Bei den Trockenschlacken konnten die Probenmasse sehr frei festgelegt werden, weil bei der Probenahme an der Probenahmestation bei ZAV Recycling AG (siehe dazu 3.4.4) die Masse der Inkremente (anders als bei der Nassschlackenbeprobung) nach Bedarf festgesetzt werden kann.

Bei den Nassschlacken stellte sich die Entnahme ganzer Schübe vom Entschlacker als einzige Möglichkeit zur korrekten Probenahme heraus, hier ist die Inkrementierung mit dem Umfang eines Entschlackerschubes allerdings vorgegeben. Das heißt, dass die Probenmasse nicht nur von der Stückigkeit der NE-Metalle bestimmt wird, sondern auch von den technischen Gegebenheiten zum Gewinnen „kleiner“ Inkremente. Bei der gegenständlichen Untersuchung sind die Nassschlackenproben auf Grund der Minimalzahl an Inkrementen in Kombination mit den technischen Gegebenheiten („zu großer“ Inkremente) größer als durch die Heterogenität des Materials gefordert.

Anzahl Inkremente

Die notwendige Zahl an Inkrementen kann nicht genau bestimmt werden. (Anmerkung: Das ist ein normaler Sachverhalt für jede derartige Untersuchung. Umfangreiche Voruntersuchungen wären erforderlich, um die Zahl genau zu bestimmen.) Die ungefähre Zahl wird in einer Abschätzung ermittelt (siehe dazu 11.6.3 im Anhang). Höhere Inkrementzahlen sind naturgemäß ‚besser‘. Die endgültige Festsetzung ist ein Kompromiss aus dem Bestreben nach hohen Anzahlen einerseits und dem Probenahmeaufwand bzw. zu großer Probenmassen andererseits, falls die Inkremente aus technischen Gründen nicht klein genug genommen werden können.

Bei den Nassschlacken wurde entschieden, je zwei aufeinanderfolgende Entschlackerstöße zu einem Inkrement zusammenzufassen. Diese Vorgangsweise wurde gewählt, damit die Inkrementgrößen nicht so stark schwanken. Einzelne Ausstöße können von null bis viele 100 kg schwer sein. Beim Zusammenfassen aufeinanderfolgender Stöße kommt es zu einem gewissen Ausgleich, d.h. zu einer Reduktion der Probenahmestreuung, ohne dass noch mehr Entnahmetermine bedient werden müssen. Aus diesem Grund wurde bei den Nassschlacken das Zusammenfassen von Schüben gewählt und nicht eine höhere Zahl an Inkrementen aus Einzelschüben.

Bei KEZO wurde die gleiche Zahl an Inkrementen gewählt wie bei den Nassschlacken, obwohl durch die Probenahme an der Probenahmeeinrichtung der ZAV Recycling AG technisch auch andere Konstellationen aus Anzahl und Inkrementmasse möglich gewesen wären. Aus Gründen der Personalplanung wäre es allerdings nicht möglich gewesen, eine größere Zahl von Entnahmen von der KEZO-Schlacke zu realisieren.

Bei den Containerschlacken von ERZ und KVA Horgen wurde als ‚Sicherheitspuffer‘ eine höhere Zahl an Inkrementen gewählt als bei der KEZO-Schlacke. Die höhere Zahl konnte deshalb festgesetzt werden, weil während der Beprobung einer Containersequenz ohnehin die ausführenden Personen durchgehend an die Probenahmetätigkeit gebunden sind. Es ist nicht bekannt, ob der Schlackenstrom direkt ab KVA oder jener von der Containerentleerung größeren Schwankungen im NE-Metallgehalt, der Korngrößenverteilung etc. unterworfen ist. Das Füllen und Entleeren der Container bewirkt zweifellos eine (günstige) Vermischung von Schlacke über die Zeit. Andererseits kommt es beim Füllen der Container bestimmt zu einer Entmischung des Materials je nach Korngröße, Kornform und Dichte. Insgesamt ist nicht bekannt, ob die Verteilungs-Heterogenität in der Schlacke durch Füllen, Containertransport und Entleerung ab- oder zunimmt.

3.4.4 Zentrale Probenahmestelle für die Trockenschlacken von ERZ Hagenholz, KVA Horgen und KEZO bei ZAV Recycling AG

In der Vorbereitungsphase wurde entschieden, für die Trockenschlacken von ERZ, der KVA Horgen und KEZO eine zentrale Probenahmestelle in der Schlackenaufbereitungsanlage der ZAV Recycling AG einzurichten. Gründe dafür waren vor allem die technisch sehr schwierigen Voraussetzungen für die Probenahme bei ERZ (siehe 13.3) als auch der große Aufwand einer technisch guten Lösung zur Probenahme der Schlacke von KEZO (siehe 13.4).

Alle Probenahmen an der zentralen Probenahmestelle wurden vom Personal der KEZO bzw. des ZAR und der ZAV Recycling AG ausgeführt. Die Durchführung der Probenahmen wurde einige Male unangekündigt durch AWEL, IBS und andere KVAs überprüft.

3.4.4.1 Vorgaben aus dem Anlagenbetrieb für die Probenahme

Alle Probenahmen sowohl der KEZO-Schlacke als auch von Container-Schlacken müssen im Anlagenbetrieb der Schlackenaufbereitung eingeplant und vorbereitet werden. Zur Entnahme von KEZO-Schlackenproben muss die Containerschlacken-Einspeisung gestoppt werden, für die Beprobung von Containerschlacke die Einspeisung der KEZO-Schlacke. Außerdem sind Wartezeiten vor der Probenahme einzuhalten, damit die jeweils andere Schlackenart gesichert nicht mehr an der Probenahmestelle anzutreffen ist. Für die Entnahme von KEZO-Schlacke sind das 10 min ab Stopp der Containerschlackeneinspeisung. Wenn Containerschlacke beprobt wird, muss zuerst das Dosierband bei der Containerentleerung und die anschließende Förderstrecke von der vorangegangenen Containerschlacke leergefahren werden. Dieser Vorgang dauert ca. 20 min, in dieser Zeit ist auch die KEZO-Schlacke sicher ausgefördert.

Für die Beprobung von Containerschlacken steht jeweils ein Zeitfenster von ca. 3,5 Stunden zur Verfügung. So lange kann die KEZO-Schlacke auf der Fördereinrichtung zwischen KEZO und Schlackenaufbereitungsanlage (auf einem Magaldi-Band) maximal zwischengepuffert werden. Nach der Beprobung einer Sequenz von Containern wird die KEZO-Schlacke bevorzugt abgearbeitet.

3.4.4.2 Probenahmestelle und Entnahmetechnik

Die Probenahmestelle bei der ZAV Recycling AG wurde in der Förderstrecke am Anlageneingang installiert, allerdings hinter der Grobeisenabscheidung. Eine Installation vor der Grobeisenabscheidung war technisch nicht umsetzbar. (Gründe dafür sind, dass KEZO-Schlacke und Containerschlacken über separate Magnetabscheider laufen, d.h. zwei Entnahmestationen notwendig gewesen wären und in keiner der beiden Äste eine geeignete Bandübergabestelle zum Sammeln von Probenmaterial besteht.) Die Probenahmestelle ist in der Förderstrecke zur Eingangssiebung, kommend vom Dosierpuffer für die KEZO-Schlacke und der Einmündung aus der Container-Entleerstation. Im Normalbetrieb läuft eine Mischung aus KEZO-Schlacke und Schlacke von der Containeranlieferung über die Probenahmestelle. Für die sortenreine Probenahme von KEZO- oder Containerschlacke ist die Einspeisung der jeweils anderen Schlacke anzuhalten.

Die Probenahmestelle befindet sich an einer Übergabestelle von Förderband zu Förderband. An dieser Stelle wurde die fixe Staubkapselung entfernt und durch eine verschiebbare Haube ersetzt. Wenn Probenahmen durchgeführt werden, wird diese Haube aufgeschoben. Die Probenahme selbst geschieht mit einem Sammelbehälter, der mittels Hallenkran an die Entnahmestelle gebracht wird. Der Sammelbehälter läuft beim Einführen in die Station in seitlichen Führungen, die die Position des Behälters unter der Abwurfstelle des zubringenden Förderbands genau vorgeben.



Abb. 3a und b: Probenahme an der Probenahmestation bei der ZAV Recycling AG. links (a): Entnahmevergung, rechts (b): Entleerung des Sammelgefäßes durch Öffnen an der Bodenklappe.

Die Probenahmestelle steht unter Staubabsaugung. Während einer Probenahme kommt es zu Staubverlusten, die aber als nicht relevant bei der Probenahme zur NE-Metall- und auch TOC-Bestimmung eingestuft werden (siehe weiter unten bei 3.4.4.4). Es besteht im gesamten Bereich der Probenahmeeinrichtung kein scharfer Luftzug, der sandiges Material mitreißen könnte. Verloren geht Schwebstaub, der sich im freien Fall vom Materialstrom löst oder beim Auftreffen im Sammelgefäß aufgewirbelt wird.

Für die Entnahme eines Inkrements wird zunächst das Sammelgefäß am Hallenkran hängend über der geöffneten Entnahmestelle positioniert. Dann wird das Band angehalten. (Damit bleiben auch alle vorgelagerten Fördereinrichtungen automatisch stehen.) Das Sammelgefäß wird abgesenkt, in die Führungen geleitet und darin bis in die fixe Sammelposition bewegt. Das Band wird daraufhin für die vorgegebene Zahl an Sekunden in Betrieb gesetzt, damit sich das Probenmaterial eines Inkrements im Gefäß sammelt (Abb. 3a). Falls die Schlacke große Brocken enthält, ist es wichtig, das Material während des Sammelvorgangs im Auffanggefäß mit einer Schaufel breit zu verteilen, damit es nicht zum Überlaufen kommt. Wenn das Band wieder abgestellt ist, wird das Sammelgefäß aus der Probenahmestation gehoben und zum Entleeren auf den Boden gebracht. Sobald das Sammelgefäß aus der Probenahmestation gehoben ist, wird das Band samt aller vorgelagerten Fördereinrichtungen wieder gestartet. Das Sammelgefäß hat einen Boden, der entriegelt und nach unten aufgeklappt werden kann. Der Riegel wird geöffnet, wenn das Gefäß am Boden aufsteht. Beim Anheben des Gefäßes klappt der Boden auf und das Gefäß entleert sich (Abb. 3b).

3.4.4.3 Containerschlacke: Beprobung von Containersequenzen

Für die Containerschlackenbeprobung stehen jeweils Zeitfenster von ca. 3,5 Stunden zur Verfügung, während dieser die KEZO-Schlacke gepuffert werden kann. In einem Zeitfenster können bis zu sechs Container in einer Sequenz entleert und dabei beprobt werden. Die Probenahme erfolgt so, als wären die Schlackenmenge aus allen Containern einer KVA (im Beispiel in der Abb. 4 unten 19 Container) eine Einheit, die als Strom an der Probenahmestelle durchfließt und dort beprobt wird. Die einzelnen Probenahmezeiten werden folgendermaßen bestimmt: Die gesamte Durchlaufzeit (hier im Beispiel aller 19 Container) wird abgeschätzt und die Entnahmezeiten für die Inkremente (deren Anzahl vorher festgelegt wurde) werden über diese Gesamtlaufzeit zunächst gleichmäßig verteilt. In einem zweiten Schritt wird jede Entnahmezeit innerhalb +/- der halben Intervalldauer zufällig

verschoben (um die fixen Intervalle zu brechen). Dass die Gesamtlaufzeit in Containersequenzen unterteilt ist, wird in der Verteilung der Probenahmezeiten gar nicht berücksichtigt. Die Zugriffszeiten werden aber konsequent als Laufzeit „ab Start Gesamtmenge“ verwendet. Das heißt: die erste Containersequenz startet bei Laufzeit null. Die Laufzeitmessung wird gestoppt, wenn die erste Containersequenz fertig ist. Von diesem Laufzeitwert wird die Zeitmessung wieder gestartet, wenn die zweite Containersequenz begonnen wird, usw. Eine Zuordnung oder Planung von Inkrementen je Container gibt es in diesem System nicht.

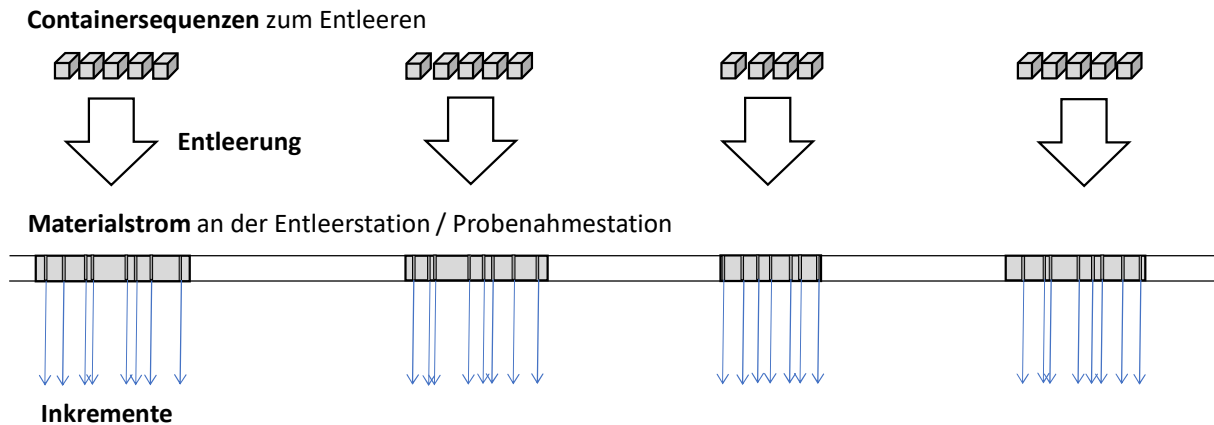


Abb. 4: Prinzip der Probenahme bei den Containerschlacken.

3.4.4.4 Abschätzung von Staubverlusten

Der Verlust von Staub ist bei den Trockenschlacken eine mögliche Fehlerquelle, die die Zusammensetzung der Proben verzerrt. Allerdings ist für die NE-Metalle der Staubanteil der Schlacke nur eine verdünnende Komponente. Der Einfluss auf den NE-Metallgehalt ist daher klein. Ein Staubverlust von 1 % der Schlackenmasse würde beispielsweise den NE-Metallgehalt um ca. 2 % relativ nach oben bewegen, d.h. bei einem Gehalt von z. B. 4,0 % um 0,04 %-Punkte.

Die Staubverluste sind wie im Folgenden beschrieben im Bereich um 0,5 % abgeschätzt worden. Verluste sind möglich generell durch die anlagenseitige Entstaubung, beim Kratzförderer im Steigband zur Probenahmestelle und bei der Probenahme selbst durch Aufwirbelung.

Entstaubungsanlagen

Die Relevanz von Materialverlusten in die Entstaubung war zu prüfen, weil dieser Staub an der Probenahmestelle vorbeigeschleust wird. Die Containerentleerstation und sämtliche Fördereinrichtungen bei der ZAV Recycling AG stehen unter Staubabsaugung. Die Absaugung ist auf konstanten Unterdruck geregelt, die Druckdifferenz zur Umgebung ist klein. An allen Stellen im System wird nur Schwebstaub erfasst, selbst wenn die Kapselung, wie das bei der Probenahme der Fall ist, geöffnet wird. Sandige Bestandteile oder Alu-Folien-Partikel werden nirgendwo durch einen Luftstrom erfasst und bewegt.

Für die Förderstrecken der KEZO- und Containerschlacken sind zwei Entstaubungsanlagen relevant, die der Containerentleerstation und die der Fe-Schrottaufbereitung, die auch den Teil der Förderstrecke bis zur Probenahmestelle absaugt. Die Fe-Schrottaufbereitung war allerdings während der Probenahmekampagne nicht in Betrieb, weshalb nur der Staub von den Fördereinrichtungen in diesem Entstauber anfiel. Die Staubmengen wurden nicht gewogen, sondern es wurden nur Abschätzungen über die Mengen getroffen aus den Entleerintervallen und Abschätzungen der

üblichen Füllmengen der Sendegefäße beim intervallmäßigen Leeren. Die Mengenabschätzung ist wie folgt:

Tab. 2: Abschätzung der Staubverluste über die Entstaubungsanlagen vor und im Bereich der Probenahmestelle.

Entstauberanlage	Sendegefäße je Woche [1]	geschätzte Füllmenge bei Entleerung [kg]	Menge pro Woche [kg]
Entstauber Fe-Aufbereitung, Zyklon	0,25	300	75
Entstauber Fe-Aufbereitung, Filter	14	250	3 500
Entstauber Containerstation, Zyklon	1	100	100
Entstauber Containerstation, Filter	1	250	250
SUMME			3 925

Bei einem wöchentlichen Durchsatz von rund 2 000 t Schlacke kommt der abgesaugte Staub größenordnungsmäßig auf einen Anteil von 0,2 %.

Kratzförderer in den Gehäusen der Förderbänder

Die Förderbänder sind alle gekapselt, wobei Kratzförderer jeweils die Böden der Kapselungsschächte in Förderrichtung der Bänder räumen. Der Abwurf eines Kratzförderers landet jeweils auf dem nächsten Förderband bzw. gemeinsam mit dem Bandabwurf im nächsten Anlagenteil. Das heißt, dass dieser Staub dem Schlackenstrom immer wieder zugeführt wird. Das gilt allerdings nicht für die Probenahmestelle. Das Sammelgefäß des Probennehmers erfasst nur den Bandabwurf, nicht aber das Material, das vom Kratzförderer aus dem Schacht ausgetragen wird. Allerdings zieht der Luftstrom an der Probenahmestation entgegen der Förderrichtung des Bandes retour. Das heißt, der Staub, der beim Abwurf an der Probenahmestelle aufgewirbelt wird, geht mit dem Luftstrom entgegen der Förderrichtung zurück. Wenn sich nun Staub am Band oder am Boden des Schachtes absetzt, ist das eigentlich rückgeführter Staub, der die Probenahmestelle schon passiert hatte und daher beim Beprobieren nicht erfasst werden sollte. Nach diesem Aspekt ist es sogar günstig, dass der Staub aus dem Kratzförderer des Steigbandes am Probenahmepunkt vorbeifließt.



Abb. 5: Bandabwurfstelle in der Probenahmestation. Staub löst sich vom Band noch vor dem Scheitelpunkt.

Der Fördergut des Steigbandes zur Probenahmestelle rieselt sich gut frei an der Abwurfstelle (siehe Abb. 5). Es gibt keine sichtbaren Anhaftungen, die auf dem Band „kopfüber“ zurücklaufen. Das Probenahmegefäß verfügt außerdem über einen Abstreifer, sodass selbst anhaftendes Material nicht verlorengeht. Der Abstreifer verhindert während der Probenahme auch einen Luftstrom von der Abwurfstelle weg nach hinten in den Schacht. Das heißt, es gibt keinen Grund, Staub aus dem

Schacht in die Proben aufzunehmen. Damit würde man eher zu viel Staub in die Proben bringen, anstatt Staubverluste auszugleichen.

Aufwirbelung beim Probenahmevergung

Dass sich am Bandabwurf Staub aus dem Material löst, kann nicht vermieden werden, auch nicht beim Auftreffen des Materials am Boden des Sammelgefäßes. Die Probenahmestation wurde so geplant, dass die Fallhöhe klein ist und nur ein minimaler Spalt zwischen Fördergurt und Sammelgefäß besteht. Am Sammelgefäß ist zusätzlich eine Dichtlippe aus weichem PU-Band angebracht, das diesen Spalt völlig abschließt und auch als Abstreifer dient. (Der Abstreifer aus braunem Kunststoff ist in der Abb. 3b auf der linken Seite des Sammelgefäßes sichtbar.) Der Staub, der aus der Probe verloren geht, ist daher hauptsächlich leichter Schwebstaub, der mit dem Luftzug des herabfallenden Materials weitergetragen wird. Es ist auszuschließen, dass sandiges Material oder kleinste Aluminium-Folienteilchen weggeblasen werden. Die Schwebstaubbelastung des Luftstroms, der aus dem Sammelgefäß Staub verfrachtet, kann anhand der Trübung auf einige g/m^3 geschätzt werden. Gemessen am Materialfluss ins Sammelgefäß in einer Größenordnung von $10 \text{ kg}/\text{sec}$ kann die mit der Luft maximal ausgetragene Menge von einigen g/sec als für die Bestimmung der NE-Metallgehalte vernachlässigbar angesehen werden.

3.4.4.5 Berücksichtigung der abgeschiedenen Menge an Fe-Schrott grob

In der Schlacke an der Probenahmestelle, also nach Separation des „Fe-Schrotts grob“ ist das NE-Metall gegenüber der rohen Schlacke aufkonzentriert. Um die in den Trockenschlackenproben gemessenen NE-Metallgehalte auf Gehalte in roher Schlacke umzurechnen, muss der Anteil des abgetrennten Fe-Schrotts bekannt sein. Allerdings konnten die entsprechenden Schrottmengen während der Probenahmekampagne weder für die KEZO-Schlacke noch für die beprobten Containerschlacken erfasst werden. Die Magnetschrotte werden von den beiden Abscheidern (je ein Abscheider für KEZO- und Containerschlacke) direkt in einen gemeinsamen Bunker abgeworfen. Es ist im normalen Anlagenbetrieb der ZAV Recycling AG nicht möglich, Schrottmengen zum Wägen oder für eine Beprobung zu separieren. Dies wäre nur im Einzelfall mit hohem Aufwand möglich, indem der Bunker geräumt und nur entweder KEZO- oder Containerschlacke verarbeitet wird. In der Häufigkeit, wie das für eine gute Mengenbestimmung in der gegenständlichen Untersuchung notwendig gewesen wäre, ist die Erfassung der Schrottmengen nicht realisierbar.

Die Umrechnung auf rohe Schlacke muss daher mit einer Abschätzung für den Anteil Fe-Schrott grob auskommen. Im Jahr 2020 wurden aus den gesamten bei ZAV Recycling AG aufbereiteten Schlacken 6,91 % grober Fe-Schrott abgeschieden, nach 6,66 % im Jahr 2019 (aus dem Geschäftsbericht 2020; ZAV Recycling AG, 2021). In der gegenständlichen Untersuchung wird pauschal der Wert 6,91 % von 2020 verwendet, um die NE-Metallgehalte der Trockenschlackenproben auf Bezug „rohe Schlacke“ umzurechnen. Die Umrechnung ist nicht sehr sensitiv auf Fehler des Fe-Schrottanteils. Sollten statt der rund 7 % Fe-Schrott die tatsächlichen Gehalte beispielsweise um 3 %-Punkte abweichen (also 4 % oder 10 % Fe-Schrott statt 7 %), würde das die Umrechnung um ca. 3 % (relativ) verfälschen, d.h. bei beispielsweise 4,0 % NE-Metallgehalt um 0,12 %-Punkte. Die geringe Unsicherheit aus der Umrechnung wird in den Streuungsangaben der Ergebnisse nicht berücksichtigt.

(Anmerkung: Bei KEZO wurden vergleichsweise tiefe NE-Metall- und VA-Stahlgehalte bestimmt. Falls die KEZO-Schlacke auch wesentlich weniger Fe-Metall enthält als die Schlacken von ERZ und KVA Horgen, könnte das tatsächlich einen Fehler im vorhin genannten Ausmaß von absolut etwa 0,1 %-Punkten Unterschätzung des NE-Metallgehalts der KEZO-Schlacke bedeuten.)

Der Fe-Schrott grob ist weitgehend frei von loser Schlacke, da er vom Bandabwurf separiert wird. Auch ist die Anlage so ausgelegt, dass stark verschmutzte Fe-Teile (Schlackenaufschmelzungen) oder schwere Verbunde (Wicklungen) eher nicht abgeschieden werden. Es ist daher unwahrscheinlich,

dass sich im Fe-Schrott grob relevante Mengen von NE-Metallen befinden. Sortieranalysen wurden nicht unternommen.

3.4.4.6 Abschätzung der Verluste von NE-Metallen durch die Grobteilabscheidung

Bei Limeco und KVA Winterthur sind keine Grobteilabscheider in den Förderstrecken zwischen Nassentschlacker und Schlackenbunker integriert, d.h., die Schlackenproben werden ohne vorherige Grobteilabscheidung gewonnen. Bei den KVA mit Trockenaustrag werden Grobteile entweder gleich beim Austrag (KEZO, KVA Horgen) oder auf der Förderstrecke zur Schlackenverladung (ERZ) aus dem Schlackenstrom abgeschieden, d.h., von der Schlackenprobenahme ausgeschlossen. Um sicherzustellen, dass dadurch keine relevanten NE-Metallmengen aus der Rohschlacken-Analyse ausgeklammert werden, wurden Grobteil-Mengen an allen drei KVA gesammelt und zumindest einer Sichtprüfung auf NE-Metallgrobteile unterzogen.

Es sind keine überproportionalen NE-Metallfrachten in den Grobteilen aller drei KVA gefunden worden. Der NE-Metallanteil in den Grobteilen ist schätzungsweise gleich oder geringer als in den Schlacken ohne Grobteile. Das in den Grobteilen enthaltene NE-Metall stammt von „normaler Schlacke“ oder Einschlüssen in Sinterschlackengrobteilen oder sperrigen Kupferteilen (Kabelresten). Grobteile aus Aluminium wurden nicht gefunden. Die Grobteile der drei KVA unterschieden sich sehr im Anteil Sinterschlackenbrocken und Buntmetall. Im Folgenden sind die Abschätzungen der NE-Metallanteile beschrieben.

ERZ

Bei ERZ wurden beide Grobteilebunker am 1. 11. 2022 am Vormittag geräumt (auf Restmengen, wie es im Routinebetrieb üblich ist) und das Material von genau drei Wochen, d.h. bis zum 22. 11. Vormittag gesammelt. Die Sammelperiode für die Grobteile war also ca. um 1 Tag zeitversetzt zum Zeitraum der Schlackenprobenahme. Bei der Räumung am 22. 11. wurden 13,52 to Grobteile abtransportiert. Bezogen auf die für KW 44-46 ausgewiesene Schlackenmenge von 2 411 to sind das 0,56 % an Masse. Bei der Räumung des Bunkers am 22. 11. wurde das Material gesichtet, um eine grobe Abschätzung des Anteils NE-Metalle zu treffen.



Abb. 6a und b: Greiferladung an Grobteilen beim Räumen des Bunkers (a links) und Drosselspule als NE-Metall-Träger (b rechts).

Das Material bestand hauptsächlich aus sehr sperrigen Metallteilen aus Fe-Metall und VA-Stahl neben „normaler“ Schlacke (siehe Abb. 6a). (Die Grobteile werden auf einem schrägen Stangenrost

mit einem Stangenabstand von ca. 350 mm abgeschieden.) Der Schlackenanteil rutscht vermutlich auf oder in großen Blechteilen in die Grobteile. Sinterschlackenbrocken als Grobteile kommen nur vereinzelt vor. Grobteile aus Leichtmetall wurden gar nicht gefunden. Aluminium-Nuggets befinden sich in üblicher Häufigkeit im Schlackenanteil des Materials. Die einzigen Grobteile aus NE-Metall waren Kupferdrähte von Kabeln, die in großen losen Knäueln vorlagen. Die in Abb. 6b gezeigte Drosselspule fällt wahrscheinlich unter selten anzutreffende Gegenstände, die zwar am Stück große NE-Metallmassen tragen, aber insgesamt keinen relevanten Frachtbeitrag in der Schlacke liefern. Insgesamt wurde die NE-Metallmenge bei ERZ mit einigen kg je Greiferladung (Greiferladung zu einigen 100 kg) geschätzt. Das heißt, dass mit einem NE-Metallgehalt im unteren einstelligen %-Bereich in den Grobteilen zu rechnen ist, eher unter dem NE-Metallgehalt der Schlacke am Probenahmepunkt. Das heißt, die Grobteile aus den Proben auszuschließen, bewirkt bei ERZ keine Unterschätzung der NE-Metallgehalte, eher eine geringfügige Überschätzung durch den Wegfall verdünnender Komponenten. Der systematische Fehler, der dadurch entstehen kann, liegt im Bereich von Hundertstel Prozentpunkten des NE-Metallgehalts der Rohschlacke.

KVA Horgen

Bei der KVA Horgen wurden die Grobteile genau im Zeitraum der Probenahmekampagne separat gesammelt und zu zwei Terminen vollständig nach NE-Metallen durchsortiert. Die Gesamtmenge Grobteile von 344 kg bestand aus ca. 10 % VA-Stahl und dem Rest aus Fe-Metall. NE-Metalle wurden nicht gefunden. Die Grobteile von der KVA Horgen sind praktisch frei von Schlacke. (Die Abscheidung der Grobteile erfolgt über einen Rost mit einer Öffnungsweite von ca. 360 x 260 mm.) Bezogen auf die Schlackenmenge aus KW 44-46 machen die Grobteile 0,11 % Massenanteil aus. Nachdem die Grobteile frei von NE-Metallen sind, erhöht die Grobteilabscheidung den NE-Metallgehalt am Probenahmepunkt ca. um diesen Prozentsatz, d.h. im bedeutungslosen Ausmaß (entsprechend absolut ca. 0,004 %-Punkte NE-Metallgehalt der Rohschlacke).



Abb. 7: Grobteile aus der Schlacke der KVA Horgen vom zweiten Sortiertermin am Ende der Probenahmekampagne.

KEZO

Bei KEZO wurde eine Einzelmenge an Grobteilen für die Abschätzung der NE-Metallanteile verwendet. Diese Menge von insgesamt 2 500 kg wurde von allen drei Ofenlinien über die Zeitspanne von 10. Nov., 18 Uhr bis 11. Nov., 11 Uhr gesammelt. (Die Grobteile werden im Austrag durch Stangen im Abstand von ca. 300 mm zurückgehalten.) Bezogen auf die gesamte in dieser Zeit angefallene Schlacke (berechnet zeitproportional aus der Menge KW 44-46) sind das ca. 3 %.



Abb. 8a und b: Metalle (a links) und Sinterschlackenbrocken (b rechts) aus den Grobteilen KEZO.

Das meiste davon sind Sinterschlackenbrocken (Abb. 8b; nur die großen Brocken gehören zum betreffenden Material), Metalle machten 71 kg aus, davon 0,4 kg VA-Stahl, der Rest war Fe-Metall. NE-Metall-Grobteile wurden nicht gefunden. Die Sinterschlackenbrocken enthalten NE-Metalle in einem unbestimmten Anteil. Der Umstand, dass diese Brocken an der Probenahmestelle vorbeigeschleust werden, bedeutet, dass ein Fehler entsteht, wenn der Metallgehalt der Brocken vom durchschnittlichen Metallgehalte der Schlacke abweicht. Allerdings müsste der Metallgehalt der Sinterschlackenbrocken sehr verschieden vom Durchschnitt sein, damit ein merklicher Fehler auftritt. Wäre der Metallgehalt der Brocken zum Beispiel im Extremfall null, so würde der Gehalt an der Probenahmestelle um ca. 3 % relativ überschätzt werden; wäre der Gehalt in den Brocken andererseits doppelt so hoch wie der Durchschnitt, wäre der Fehler eine Unterschätzung um relativ 3 %.

3.4.5 Probenahme Schlacke, ERZ Hagenholz

Bei ERZ werden im Normalbetrieb an der Schlackenverladestation jeden Tag 5-6 Container mit je ca. 19 Tonnen Trockenschlacke gefüllt. Die Schlacke wird zur Anlage der ZAV Recycling AG gebracht. Innerhalb der Probenahmekampagne war mit insgesamt ca. 115 Containern, d.h. etwa 39 Containern pro Woche zu rechnen. Für die Untersuchung war es nicht möglich, alle ERZ-Container in den Beprobungsplan aufzunehmen. Dazu wäre für die Beprobung aller Containerschlacken ein zu hoher Zeitbedarf entstanden, länger als die zur Verfügung stehenden Zeiten, KEZO-Schlacke zwischenzupuffern. Zuerst wurde überlegt, eine (Zufalls-) Auswahl an Containern für die Probenahme zu treffen. Das erforderliche Verhältnis von rund ein Container zur Beprobung von fünf gefüllten, hätte allerdings zu einer schwer abschätzbaren „Probenahmestreuung“ bei der Auswahl der Container geführt. Daher wurde entschieden, im ERZ eine Mengenteilung von ca. 1:5 bereits beim Befüllen der Container vorzunehmen. Bei dieser Art der Mengenteilung wird der Schlackenstrom in wesentlich kleineren Einheiten als ganzen Container geteilt, daher ist der Probenahmefehler kleiner. Endgültig beprobt wurden die Container, die im ERZ mit dem 1/5 Teilstrom befüllt worden waren („Vorprobenmaterial“). Das Konzept ist wie folgend dargestellt.

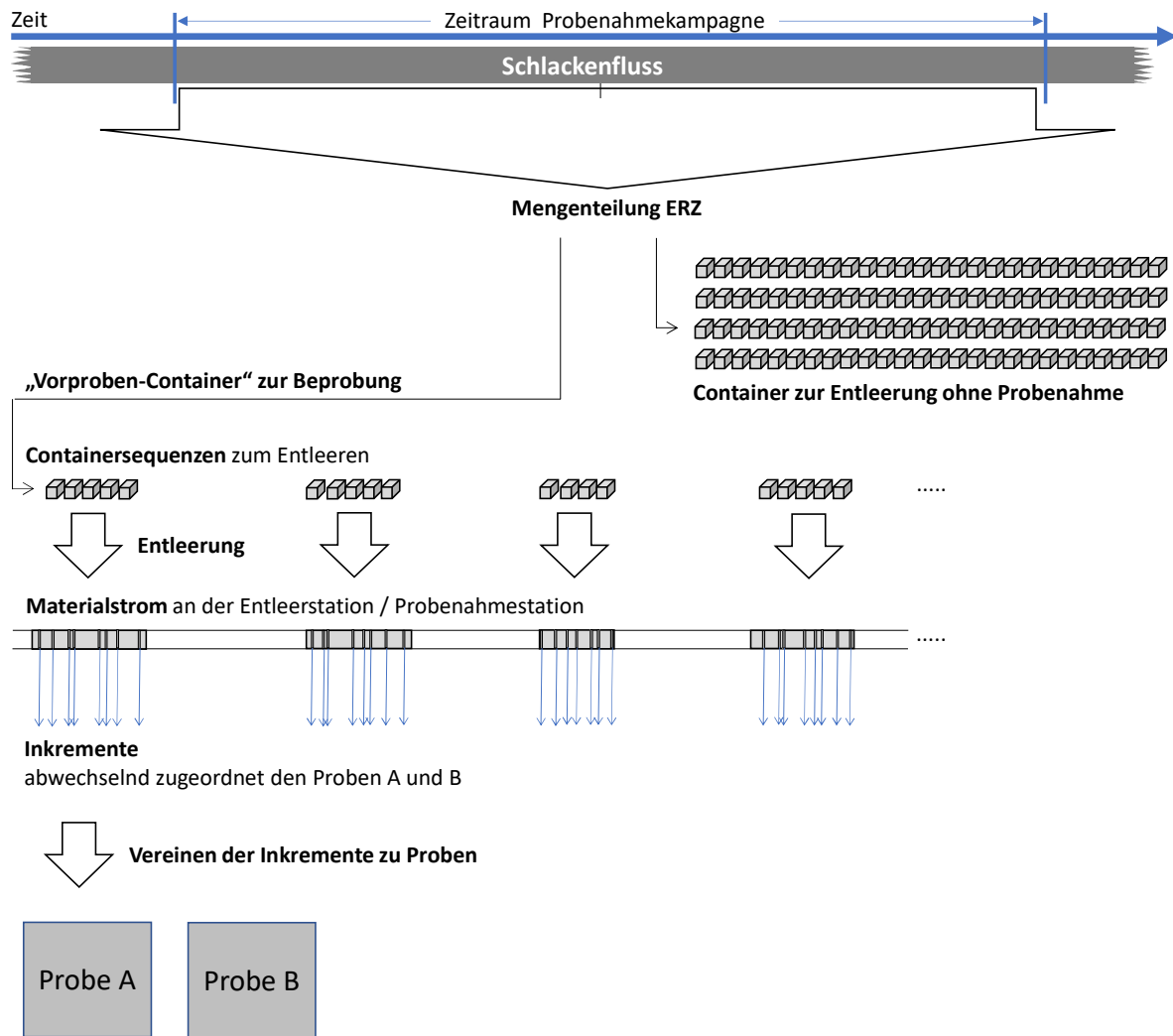


Abb. 9: Probenahmekonzept für die Schlacke von ERZ mit der Mengenteilung bei ERZ und der Beprobung der Containerschlacke bei ZAV Recycling AG in Hinwil.

Mengenteilung in der Container-Füllstation des ERZ Hagenholz

Technisch wurde die Mengenteilung so umgesetzt, dass der Schlackenfluss nach einem vorgegebenen Zeitplan zwischen den beiden Befüllstationen 11 und 12 geschaltet wurde. In die Befüllstation 11 wurde ein Container für das „Vorprobenmaterial“ eingestellt. Dieser Container in 11 wurde nach einem vorgegebenen Zeitplan befüllt, der Rest der Schlacke über die andere Station 12 abgeführt. Der Zeitplan sah vor, fünf Mal pro Tag über je 59 min die Schlacke im Container in 11 zu sammeln. Bei ERZ wurde dafür ein Programm im Prozessleitsystem eingerichtet, das diese „Vorprobenahme“ automatisch ausführte. Die „Vorproben“-Container von Station 11 wurden als Sondertransporte gekennzeichnet und so nach Hinwil gebracht. Auf diese Weise entstand ein Teilstrom der Gesamtschlacke, der sich aus geplant 105, tatsächlich 92 Einzelmengen (Containerfüllungen) zusammensetzte (Einschränkung wegen eines technischen Defekts an der Containerstation von 4. 11., Nachmittag bis 7. 11., Früh). Durch die hohe Zahl an Teilmengen ist mit einer „Probenahmestreuung“ für die Mengenteilung von maximal einigen % rsd zu rechnen.

Im Vorfeld wurde getestet, ob es bei angedockten Containern etwa zu einem Staubeintrag kommt, während die Schlacke über die jeweils andere Abfüllstation läuft. Dazu wurden vom ERZ je zwei Versuche an beiden Abfüllstationen durchgeführt. Es wurden 12 Stunden lang Container eingestellt, ohne diese zu befüllen. Die Container wurden vorher und nachher gewogen. An der Station 11 sammelten sich 47 kg bzw. 18 kg bei den beiden Versuchen, bei der Station 12 waren es 104 kg bzw.

208 kg. Im Durchschnitt und auf eine Standzeit eines „Vorprobencontainers“ von ca. einem Tag hochgerechnet ergibt das eine Verdünnung der Schlacke durch den falschen Staubeintrag von 1,6 % (Station 12) und 0,34 % (Station 11) bezogen auf 19 to Containerfüllung. Auf Grund der Versuche wurde die Station 11 mit dem geringeren Staubeintrag für die Vorprobencontainer ausgewählt. Die Staubeinträge wurden auf Grund der geringen Mengen von wahrscheinlich unter 1 % der Schlackenvorprobenmenge nicht weiter berücksichtigt.

Insgesamt wurden während der Probenahmekampagne in 21 Containern insgesamt 388 to Schlacke als „Vorprobenmaterial“ gewonnen.

Probenahme bei ZAV Recycling AG

Die Vorprobenmaterial-Container wurden in sieben Sequenzen beprobt. Es wurden 56 Inkremente sowohl für Probe A als auch für Probe B entnommen. Die Containerentleerung lief insgesamt über 17 Stunden 54 Minuten, das mittlere Intervall zwischen zwei Probenahmen betrug ca. 9 min. Als Zugriffsdauer für das Aufsammeln von Schlacke für ein Inkrement wurden 10 sec gewählt. Die Probenmassen, die insgesamt gesammelt wurden, beliefen sich auf 4 330 kg für Probe A und 4 532 kg für B.

3.4.6 Probenahme Schlacke, KVA Horgen

Von der KVA Horgen wurde im Probenahmezeitraum die gesamte Schlackenmenge der Beprobung an der zentralen Probenahmeeinrichtung bei der ZAV Recycling AG zugeführt. Die Schlacke wurde an der KVA im Normalbetrieb in die Transportcontainer abgefüllt und nach Hinwil transportiert. In der Abb. 10 ist die Vorgangsweise der Probenahme visualisiert.

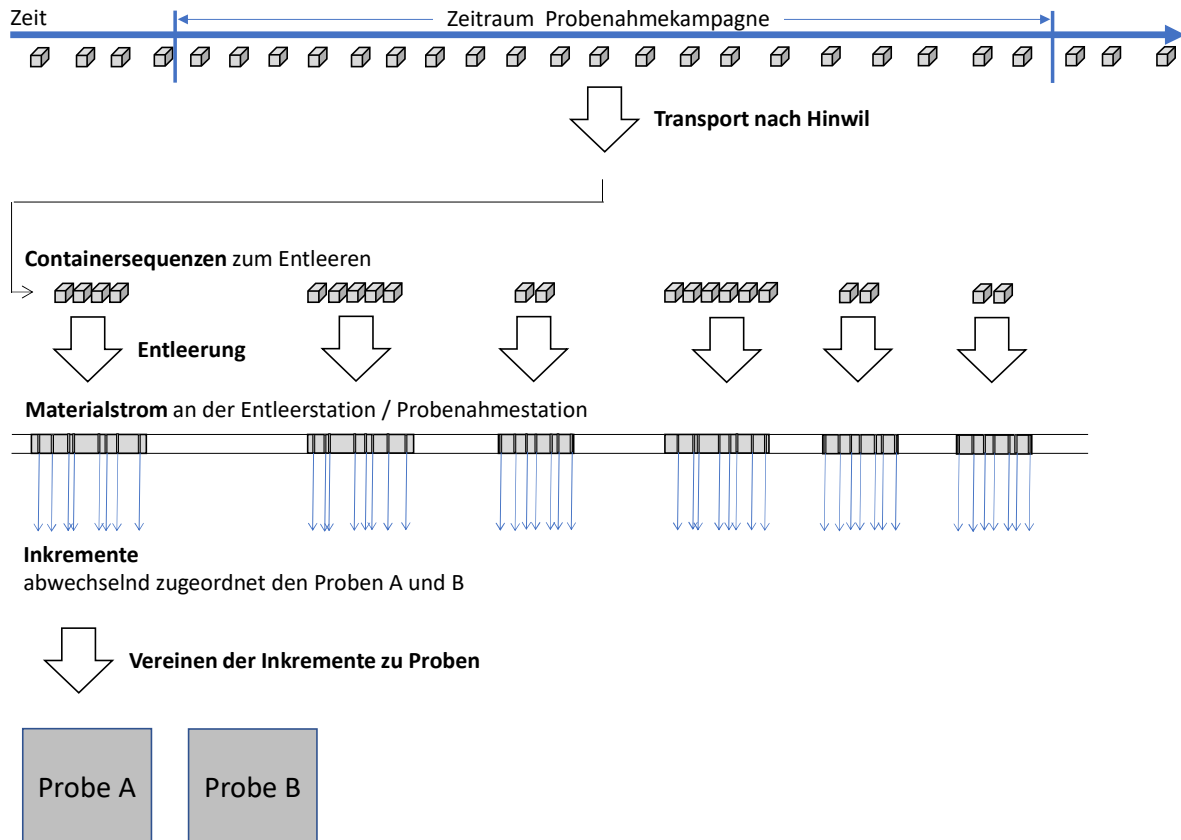


Abb. 10: Probenahme für die Schlacke der KVA Horgen. (reale Anzahl von Containern und Containersequenzen dargestellt; nicht aber reale Anzahl an Inkrementen)

Die Schlacke aus dem Probenahmezeitraum füllte insgesamt 20 Container. Diese Container wurden in sechs Sequenzen beprobt, wobei insgesamt 84 Inkremente gewonnen wurden, d.h. 42 für jede Probe. Die Sammeldauer je Inkrement beim Probenehmen betrug 8 sec. Die Laufzeit der Containerentladung über alle Sequenzen betrug 12 h, 21 min, das durchschnittliche Intervall zwischen den Probenahmen 8 min 50 sec. Das insgesamt gewonnene Probenmaterial belief sich auf 2 510 kg für Probe A und 2 690 kg für Probe B.

3.4.7 Probenahme Schlacke, KEZO

Die Probenahme der KEZO-Schlacke wurde vom Personal der KEZO bzw. des ZAR und der ZAV Recycling AG ausgeführt. AWEL und IBS haben diese Probenahmen unangekündigt, stichprobenartig überwacht.

Die KEZO-Schlacke wurde so wie die Container-Schlacken an der Probenahmeeinrichtung bei der ZAV Recycling AG beprobt. Die Probenahmetechnik ist unter 3.4.4.2 beschrieben. Die Entnahmezeitpunkte für die Insgesamt 64 Inkremente wurden über die Kampagnedauer so verteilt, dass zunächst alle Inkremente in gleichen Zeitabständen auf die 21 Tage verteilt wurden und in einem zweiten Schritt jeder Entnahmezeitpunkt um ein zufälliges Maß im Bereich +/- der halben Intervalllänge verschoben wurde. Als Sammeldauer für die Gewinnung eines Inkrements an der Beprobungsstation wurden 138 sec gewählt.

Die letzten beiden Probenahme-Termine am 20. 11. wurden nicht mehr wahrgenommen, weil zu der Zeit bereits die Ofenlinie 2 abgestellt war und Material von der Reinigung des Ofens in die Schlacke gelangte. Die Proben der KEZO-Schlacke bestanden daher aus je 31 statt 32 Inkrementen. Insgesamt wurden 4 920 kg als Probe A und 4 680 kg als Probe B gesammelt.

3.4.8 Probenahme Schlacke, Limeco

Für die Probenahme an der Limeco wurde im Vorfeld eine zwischen KVA und IBS abgestimmte Arbeitsanweisung erstellt. Die Probenahme selbst wurde vom Schichtpersonal der KVA durchgeführt und von AWEL und IBS stichprobenartig überprüft.

Entnahmestelle und -technik

Bei Limeco wurden die Schlacken-Austragsbänder beider Verbrennungslinien so umgebaut, dass (1) die Förderrichtung umgekehrt werden konnte und (2) jeweils über das Kopfende des Bandes im Ofenhaus die Schlacke in eine Paloxe befördert werden konnte. Auf diese Weise wurden Ausstöße von den Entschlackern in Paloxen als Probenmaterial gesammelt. Für ein Inkrement wurden jeweils zwei aufeinanderfolgende Ausschübe zusammengenommen.



Abb. 11: Probenahme vom Kopfende eines Austragsbandes in eine Paloxe im Ofenhaus der Limeco.

Entnahmezeiten

Die Zeiten für die Entnahme der insgesamt 64 Inkremente wurden so bestimmt, dass diese zuerst gleichmäßig auf die insgesamt 21 Tage Kampagnendauer verteilt wurden und zusätzlich jeweils mit einer Zufallskomponente verschoben wurden. So entstand ein Entnahmeplan mit zwei bis vier Entnahmen pro Tag zu zufälligen Uhrzeiten ohne Einschränkung in den Tageszeiten. Die Inkremente wurden abwechselnd den Proben A und B zugewiesen. Beprobte wurden an beiden Verbrennungslinien und zwar immer zweimal hintereinander bei Linie 1, dann zweimal bei Linie 2 usw. Der genaue Plan und das Entnahmeprotokoll liegen bei Limeco und dem IBS auf.

3.4.9 Probenahme Schlacke, KVA Winterthur

Die Probenahme an der KVA Winterthur wurde vom Schichtpersonal der KVA nach einer zwischen KVA Winterthur und IBS abgestimmten Arbeitsanweisung durchgeführt. AWEL und IBS haben die Probenahmen stichprobenartig, jeweils unangekündigt überprüft.

Entnahmestelle und -technik

Bei der KVA Winterthur wurden die Proben bei den Abwurfstellen der Schlackentransportbänder zum Schlackenbunker genommen. Für diese Art der Probenahme wurden von der KVA Winterthur Stahlblech-Container angeschafft und es wurde eine Vorrichtung gebaut, um diese Container mit dem Schlackenkran unter den Abwurfstellen der Schlackenbänder zu positionieren.



Abb. 12a und b: Probenahme am Abwurf des Schlackenbandes von Verbrennungslinie 1 der KVA Winterthur mit dem am Schlackenkran angehängten Probenahme-Container. links (a): Probenahmecontainer am Kran; rechts (b): während des Auffangens von Probenmaterial.

Außerdem wurden unter den Abwurfstellen Abweisbleche montiert, die die Schlacke von der Bunkerwand weggleiten.

Für einen Probenahmevergang wurde jeweils die Haltevorrichtung auf einen Container gespannt und der Container mittels Schlackenkran unter die nach Probenahmeplan zugewiesene Abwurfstelle geführt. Es wurde dann jeweils die Schlackenmenge zweier aufeinanderfolgender Entschlacker Schübe gesammelt. Die beiden Verbrennungslinien haben unterschiedliche Kapazitäten. Die Ausschubintervalle der beiden Entschlacker sind aber gleich, sodass sich bei gleichartiger Probenahme an Linie 1 und 2 von selbst die richtige Gewichtung der Schlacken aus beiden Linien einstellt.

Entnahmezeiten

Es wurde derselbe Zeitplan verwendet wie bei der Probenahme bei Limeco (zur Art der Festlegung der Entnahmezeiten siehe dort, Punkt 3.4.8). Am 5. 11. konnte wegen eines technischen Gebrechens ein Inkrement nicht genommen werden. Die Probe A umfasst daher nur 31 Inkremente. Das Entnahmeprotokoll liegt bei der KVA Winterthur und dem IBS auf.

3.4.10 Mengenübersicht Probenahme

In der folgenden Tabelle sind die Mengenangaben aus den Probenahmen zusammengefasst und den Soll-Werten aus dem Untersuchungsplan gegenübergestellt. Bei den Containerschlacken wurden die Inkrementmassen bzw. die Sammeldauern in Sekunden zum Sammeln der Inkremente in Abstimmung zum tatsächlichen Schlackenfluss und der Flussdauer nicht gut getroffen. Die Proben von der Horgener Schlacke sind um rund 1 000 kg zu klein. Auch die Proben von ERZ sind kleiner als geplant ausgefallen, obwohl um sieben Inkremente mehr genommen wurden als geplant. Nachdem der Probenahmefehler mit der Wurzel der Probenmasse abnimmt, ist der negative Einfluss kleinerer Probenmassen in diesem Ausmaß nicht groß. Außerdem wurden die Probenmassen mit „Sicherheitspolster“ festgesetzt.

Tab. 3: Mengenübersicht Probenahme in der Kampagne Nov. 2021.

		ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO
Schlackenmasse (Grundgesamtheiten) während Probenahmekampagne (KW 44-46)						
Masse roh	[t]	2 411	312	1 300	3 279	2 342
Probenmasse (roh)						
Soll	[kg]	5 000	3 750	6 100	8 960	5 000
Ist Probe A / B	[kg]	4 330 / 4 530	2 510 / 2 690	6 910 / 7 060	12 500 / 12 350	4 920 / 4 680
Anzahl Inkremente						
Soll	[1]	50	50	32	32	32
Ist Probe A / B	[1]	57 / 57	42 / 42	32 / 32	31 / 32	31 / 31

Bei den Nassschlacken wurde mehr Masse gesammelt als geplant, in Winterthur wesentlich mehr. In beiden Fällen wurde in der Planung der Schlackenanteil unterschätzt. Die Möglichkeiten, kleinere Proben zu ziehen, sind bei den Nassschlacken allerdings sehr eingeschränkt, weil die kleinste Einheit zum Sammeln von Probenmaterial durch die Entschlackerschübe vorgegeben ist. Durch die Entscheidung, immer zwei Schübe für ein Inkrement zu sammeln, um die Mengestreueung unter den Inkrementen zu senken, sind diese hohen Massen entstanden. Ob die Strategie, Doppelschübe zu sammeln, tatsächlich vorteilhaft war, steht in Zweifel (siehe dazu die Erläuterungen unter 5.3.2).

3.5 Probenaufbereitung und Analyse in der Kampagne November 2021

Wie in 3.2.1 erläutert ist, sollte für die gegenständliche Untersuchung im Korngrößenbereich 0,2-16 mm die „ZAR-Methode“ zum Einsatz kommen, zu Vergleichszwecken kombiniert mit Parallelmessungen mittels Bachema-Methode. Für eine genaue Rohschlackenuntersuchung brauchen beide Messmethoden eine vorgelagerte Bestimmung der groben NE-Metalle >16 mm und eine Voraufbereitung, die die großen primären Probenmassen auf handhabbare Mengen reduziert. Diese zweistufige Analyse aus Voraufbereitung samt Bestimmung der Metalle >16 mm und ZAR-Analyse wird als "Basisanalyse" bezeichnet und ist im Folgenden beschrieben.

3.5.1 Analysenkonzept

Die Bestimmung der NE-Metallgehalte in der Basisanalyse geschieht in zwei Stufen,

1. der Bestimmung der Metalle >16 mm bei gleichzeitiger Vorbereitung der Proben für die ZAR-Methode und
2. der Bestimmung der NE-Metalle 0,2-16 mm mit der ZAR-Methode.

Des Weiteren wurden ergänzende Analysen an den Rückständen von der Analyse mit der ZAR-Methode vorgenommen, um den Anteil der nicht erfassten, eingeschlossenen NE-Metalle 1-16 mm ebenfalls zu quantifizieren. Das Analysenkonzept ist auf der nächsten Seite mit den wesentlichen Bearbeitungsschritten veranschaulicht.

In der ersten Analysenstufe werden die Metalle >16 mm als gemischtes Metallkonzentrat aus der Schlacke separiert. Dazu wird die Schlacke gebrochen („selektive Zerkleinerung“) und die Metalle (auch Unverbranntes) als nicht oder schlecht zerkleinerbare Komponenten ausgesiebt. Das Metallkonzentrat wird sortiert, im Fall der Nassschlackenproben auch gewaschen. Die daraus resultierenden NE-Metalle werden gewogen (grün hinterlegt oben in Abb. 13). Das auf kleiner 16 mm zerkleinerte Probenmaterial wird geteilt, der größte Teil davon als Teilungsrest verworfen.

Die Nassschlackenproben werden nass gesiebt, um den Schlamm zu entfernen, der sonst beim Trocknen die Metallteilchen verschmutzen würde. Beim Trocknen entsteht so ein klumpenfreies, rieselfähiges Material.

Die Analyse im Körnungsbereich 0,2-16 mm mit der ZAR-Methode startet mit einer Siebfraktionierung. Es werden für die NE-Metallabscheidung geeignete Korngrößenklassen 0,2-1 mm, 1-5 mm und 5-16 mm gebildet. Diese drei Korngrößenklassen werden separat weiter behandelt. Die Behandlungsschritte sind aber jeweils identisch. Bevor das Probenmaterial über die Wirbelstrom-Analysenmaschine läuft, werden mit einem Trommelmagneten ferromagnetische Komponenten („magnetische Schlacke“) entfernt. In der ZAR-Analysenmaschine wird das Probenmaterial automatisch mehrere Male über den Wirbelstromabscheider gefahren und so ein NE-Metallkonzentrat gewonnen. Das Konzentrat wird danach händisch mit dem ZAR-Induktionsseparator nachgereinigt, d.h., Mineralstoffkörner werden entfernt. Die NE-Fraktion wird schließlich gewogen (grün hinterlegte Positionen in Abb. 13).

Von den Probenrückständen der Analyse also der magnetischen und der aufbereiteten Schlacke werden jeweils Proben mittels Bachema-Methode auf Restmetalle 1-16 mm untersucht ("Rückstandsanalysen").

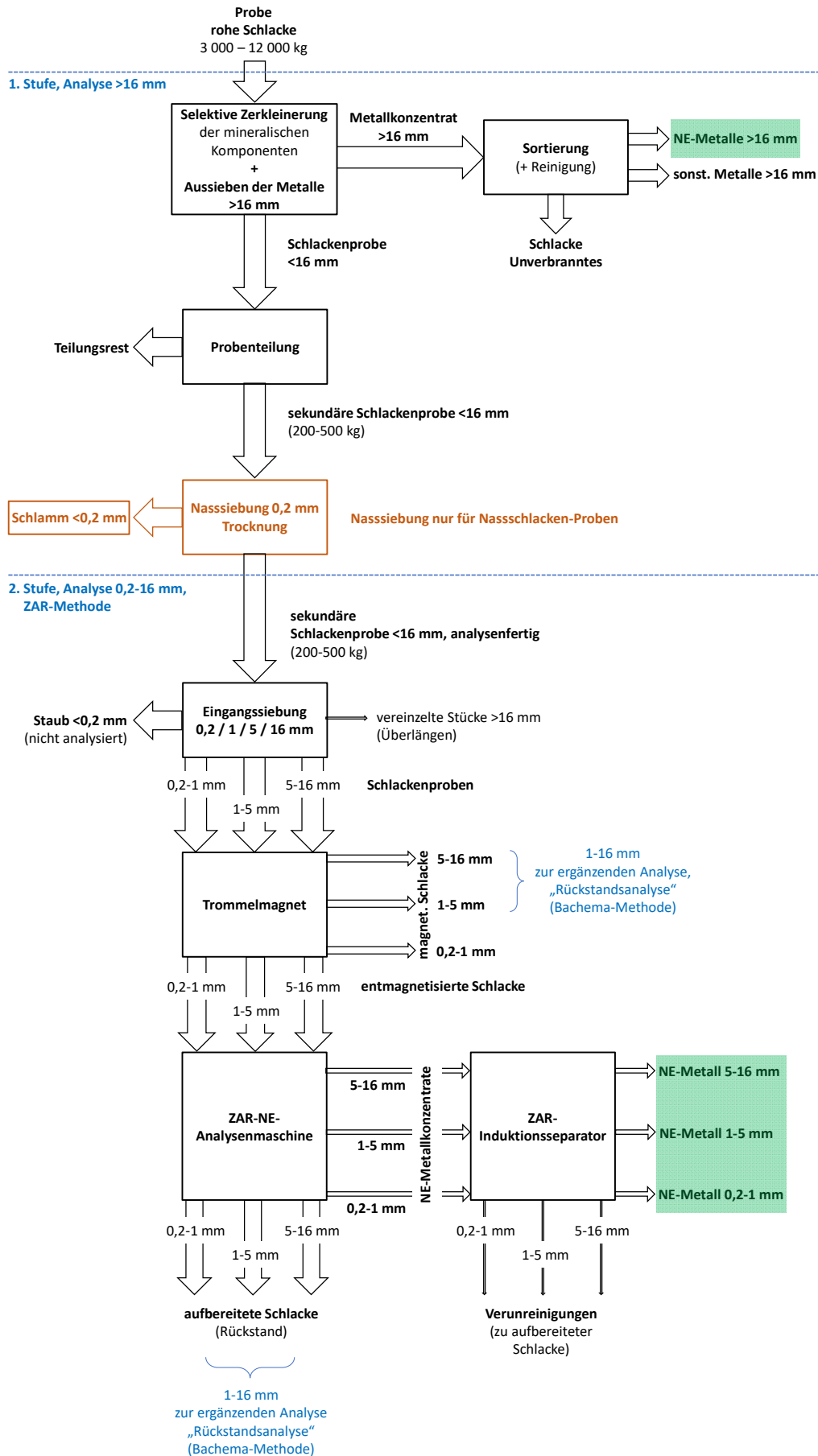


Abb. 13: Analysenkonzept zur Bestimmung der NE-Metall-Gehalte in den rohen KVA-Schlacken.

3.5.2 Bestimmung der NE-Metalle >16 mm und Vorbereitung der Proben für die ZAR-Methode

Das Prinzip der Bestimmung ist bei Nass- und Trockenschlackenproben gleich. Die konkrete Umsetzung unterscheidet sich aber. Beide Vorgangsweisen sind im Folgenden beschrieben. Bei den Nassschlackenproben wird im Anschluss an die erste Analysenstufe auch noch eine Nasssiegung als spezielle Probenvorbereitung durchgeführt.

3.5.2.1 Bestimmung der NE-Metalle >16 mm in den Trockenschlackenproben

Die Trockenschlackenproben wurden nach Abschluss der Probenahmekampagne eine nach der anderen bearbeitet, nicht wie die Nassschlackenproben bereits laufend während der Kampagne. Die Bearbeitung erfolgte in einem extra errichteten (Veranstaltungs-) Zelt am Gelände der KEZO von Mitarbeitern der KEZO und des ZAR. Die Ausführung der Arbeiten wurde von AWEL und IBS mehrmals unangekündigt überprüft.

Separation der Metalle aus den Schlackenproben

In der folgenden Abbildung ist der Ablauf ersichtlich. Die Proben wurden jeweils in den Mulden, in denen sie während der Probenahmekampagne gesammelt wurden, gewogen. Zur Siebung wurde das Material mit einem Löffelbagger auf das 16 mm Wurfgritter gebracht. Die Grobfraktion wurde auf Stahlplatten ausgebreitet, wobei große, saubere Metallteile bereits ausgeklaut wurden. Im Anschluss wurde das ausgebreitete Material mit einer Vibrationswalze überfahren bzw. mit Hilfe einer an den Bagger angebauten Vibro-Platte zerdrückt. Das so zerkleinerte Material wurde auf den Unterlagsplatten zusammengesoben und mit dem Löffelbagger wieder auf das Sieb gebracht. Nach dem ersten Walzen oder Zerdrücken befanden sich im Überkorn >16 mm noch zu viele mineralische Bestandteile, sodass die Behandlung ein oder zweimal wiederholt werden musste. Vor dem neuerlichen Walzen oder Zerdrücken werden auffällige (idealerweise alle hohen) Metallteile ausgeklaut. Am Ende bleibt ein gemischtes Metallkonzentrat, das auch unverbrannte Abfallbestandteile enthält, und der auf <16 mm zerkleinerte Probenrest.

Probenteilung des Probenmaterials <16 mm

Das Probenmaterial wurde über einen Riffelteiler mit acht Schächten bis auf eine Masse von rund 1 000 kg geteilt. Der Teiler wurde dabei auf ein Gestell montiert und über Schüttgutbehälter („Betonkübel“), die einen Auslass in passender Breite aufweisen beschickt. Die Behälter wurden mit einem Gabelstapler in die richtige Position über dem Teiler gehoben. Die Teilmengen wurden in Metallbehältern vom IBS übernommen und anonymisiert auf die Zielmassen für die Bestimmung nach ZAR-Methode gebracht. Bei dieser Probenteilung wurden auch Teilmengen für eine parallele Bestimmung mit der Bachema-Methode hergestellt. Bei der Probenteilung durch IBS wurden alle Schritte, in denen Mengeneinheiten mit weniger als 500 kg geteilt wurden, nicht mit dem Riffelteiler, sondern durch inkrementierendes Schaufeln geteilt. Große Mengen wurden mit Sandschaufeln geteilt, kleinere Mengen unter ca. 100 kg mit kleineren Handschaufeln. Die Proben für die Analyse nach ZAR-Methode wurden in Bigbags mit Nummern codiert dem Sachbearbeiter des ZAR zur Analyse übergeben.

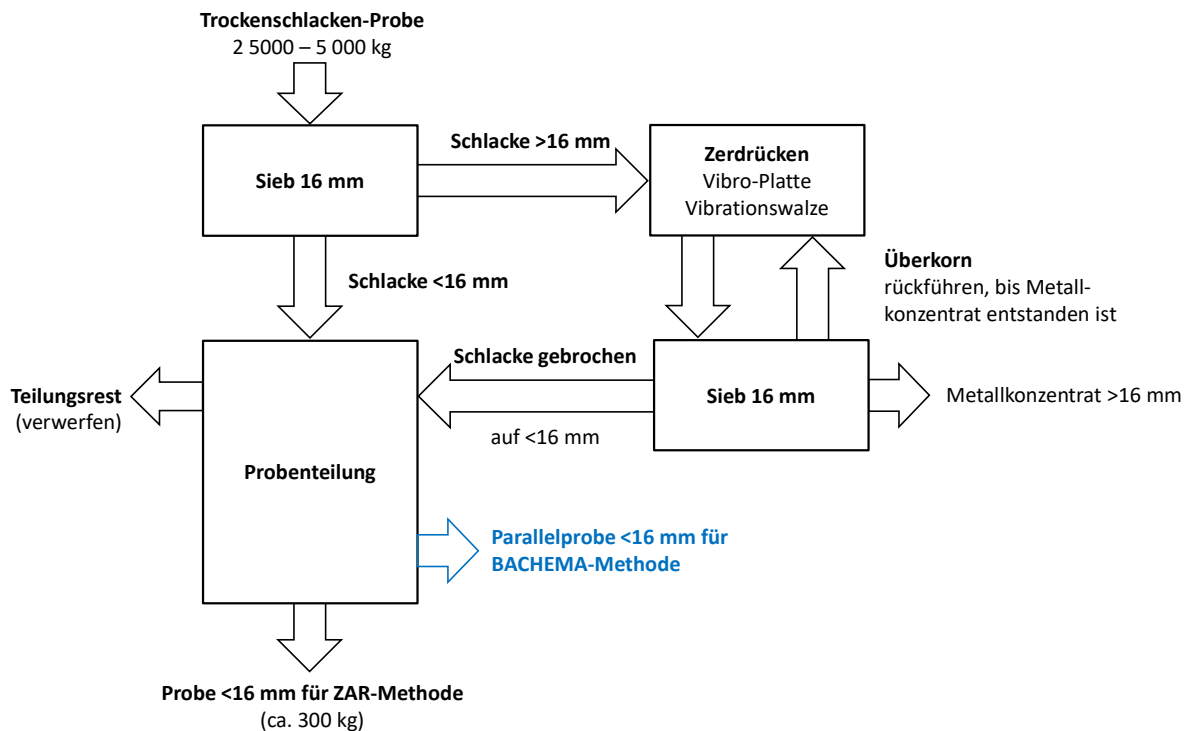


Abb. 14: Arbeitsschritte für die Bestimmung der NE-Metallgehalte >16 mm in rohen Trockenschlackenproben und Bereitstellung der Proben <16 mm für die folgenden Analysen.

Aussortieren der NE-Metalle aus den Metallkonzentraten >16 mm

Die Metallkonzentrate wurden zuerst bei 40 mm über ein Wurfgitter gesiebt. Die Siebung diente dem Zweck, die Menge der Fraktion 16-40 mm zur Sortierung reduzieren zu können. Diese Siebfractionen 16-40 mm wurden mittels inkrementierender Schaufeln auf ein Viertel geteilt (zweimal halbiert). Die Siebfractionen >40 mm wurden jeweils vollständig sortiert.

Die Konzentrate >40 mm und 16-40 mm wurden in folgende Fraktionen sortiert:

- NE-Metall sauber
- NE-Metall verschmutzt (nur bei 16-40 mm)
- VA-Stahl
- Fe-Metall
- Wicklungen
- Unverbranntes
- Metall-Schlacke-Verbunde und Schlacke

Die Fe-Metalle wurden jeweils mit einem Handmagneten separiert, alle übrigen Fraktionen wurden überwiegend nach optischen Kriterien, d.h., Farbe und Form gebildet. VA-Stahlteile sind im Gegensatz zu NE-Teilen meistens nicht umgeschmolzen. Außerdem sind sie meist leicht ferromagnetisch. Im Zweifel wurden Teile auch mit dem Winkelschleifer angeschliffen, um das Funkenbild zu prüfen. NE-Metalle, außer Sonderwerkstoffe wie z.B. Titan, geben keine Funken, die schwach magnetischen oder unmagnetischen Stahlsorten (Fraktion "VA-Stahl") wenig Funken in Orange oder Rot.



Abb. 15: NE-Metall >16 mm im Vergleich. links aus Trockenschlackenprobe (ERZ B), rechts aus Nassschlackenprobe (Winterthur A).

Die verschmutzten NE-Metalle und Metall-Schlacke-Verbunde 16-40 mm wurden in einer Abfolge von „Mahlen“ und Sieben aufgearbeitet. Das Material wurde jeweils 20 sec in einer ESSA LM5 Scheibenschwingmühle „gemahlen“. Diese Behandlung trennt Schlacke von Metall und zerkleinert die Schlackenbestandteile. Allerdings werden brüchige Metallteile (vor allem dünne, filigrane Alu-Teile) auch zum Teil zerbrochen. Nach dem Lauf in der Mühle kann der Schmutz und Metallbruch durch Absieben bei 4 mm vom sauberen Metall getrennt werden. Aus der Fraktion 1-4 mm wurde der Feinanteil <1 mm abgesiebt und der Rest 1-4 mm noch einmal 20 sec gemahlen. Mit eine 2 mm Sieb konnte nach dem Mahlen wieder eine saubere Metallfraktion (2-4 mm) gewonnen werden und nach einem weiteren Mahlgang eine saubere Metallfraktion 1-2 mm. Aus allen Metallfraktionen wurde mit dem Handmagneten das Fe-Metall gezogen, außerdem wurden VA-Stahlteile und Unverbranntes aussortiert. Das restliche Metall wurde als NE-Metall gewogen. Der vorwiegend mineralische Rest <1 mm wurde mit der „Wasserstoff-Methode“ (siehe 3.5.5) auf metallisches Aluminium (Al-Bruchkorn und Abrieb) untersucht. Diese Al-Metallfracht wurde im NE-Metallgehalt ebenfalls berücksichtigt.

Mengenübersicht

In der folgenden Tabelle sind alle relevanten Massenangaben der Analysenstufe bei >16 mm angegeben. Für das NE-Metall 16-40 mm („NE-Metall Summe aus 16-40 mm“) ist angeführt, aus welchen Teilfraktionen bei der Analyse welche NE-Metallfrachten bestimmt wurden. Die als „sauber“ einsortierten Metalle („NE-Metall sauber 16-40 mm“, wie gezeigt in Abb. 15) machen den überwiegenden Anteil aus. NE-Metalle aus verschmutzten Metallteilen oder Metall-Schlacke-Verbunden, die in den Fraktionen „NE-Metall >1 mm aus #1 und #2“ und „Al met <1 mm aus #1 und #2“ erfasst wurden, machen vom NE-Metallgehalt der Konzentrate weniger als 10 % aus.

Tab. 4: Mengenübersicht Metallseparation >16 mm, Trockenschlackenproben.

		ERZ		KVA Horgen		KEZO	
		A	B	A	B	A	B
prim. Probenmasse	[kg]	4 325	4 525	2 513	2 688	4 921	4 675
Metallkonzentrat >16 mm gesiebt 40 mm	[kg]	153	201	122	114	112	93
sortiert >40 mm:	[kg]	55	53	24	23	30	31
Unverbranntes >40 mm	[kg]	5,0	3,9	0,08	0,05	0,64	0,57
Fe-Metall >40 mm	[kg]	12,5	11,6	6,3	9,7	11,2	17,4
VA-Stahl >40 mm	[kg]	24,7	22,85	10,5	10	15,5	9,9
Wicklungen >40 mm	[kg]	2,38	1,73	3,93	0,86	0	0,52
NE-Metall >40 mm	[kg]	10,0	12,6	2,6	2,4	2,5	2,4
<40 mm zur Teilung:							
Konzentrat 16-40 mm gesamt	[kg]	98,0	147,9	97,3	91,4	82,3	62,0
Konzentrat 16-40 mm geteilt	[kg]	24,5	37,6	24,8	22,4	20,8	16,2
Sortierung Teilmenge 16-40 mm:							
Unverbranntes 16-40 mm	[kg]	0,33	0,31	0,01	0,01	0,06	0,06
Fe-Metall 16-40 mm	[kg]	5,84	7,12	7,10	6,01	6,75	6,62
VA-Stahl 16-40 mm	[kg]	1,46	1,86	0,78	0,95	1,14	1,39
Wicklungen 16-40 mm	[kg]	0,20	0,12	0	0,11	0,08	0,09
#1 Verbunde/Schlacke 16-40 mm	[kg]	6,10	15,20	11,17	10,16	8,19	2,90
#2 NE-Metall verschmutzt 16-40 mm	[kg]	0,26	0,52	0,39	0,40	0,18	0,11
NE-Metall >1 mm aus #1 und #2	[kg]	0,19	0,44	0,46	0,37	0,15	0,08
Al met <1 mm aus #1 und #2	[kg]	0,08	0,19	0,19	0,15	0,08	0,04
NE-Metall sauber 16-40 mm	[kg]	10,24	12,45	5,32	4,72	4,35	5,00
NE-Metall SUMME aus 16-40 mm	[kg]	10,51	13,08	5,98	5,24	4,58	5,11

Ausgangs- und Endmassen der Probenteilung für die weitere Analyse des Probenmaterials <16 mm waren wie folgt.

Tab. 5: Mengenübersicht Probenteilung des Materials <16 mm von den Trockenschlackenproben.

		ERZ		KVA Horgen		KEZO	
		A	B	A	B	A	B
Masse <16 mm total	[kg]	4 172	4 324	2 400	2 580	4 820	4 580
Masse für ZAR-Analysenmethode	[kg]	308	286	339	341	296	305

3.5.2.2 Bestimmung der Metalle >16 mm in den Nassschlackenproben und spezielle Vorbereitung für die ZAR-Analyse

Die Nassschlackenproben von Limeco und KVA Winterthur wurden bereits im Laufe der Probenahmekampagne verarbeitet. Jeden Tag wurden die jeweils neu gezogenen Inkremente „frisch“ aufbereitet. Diese Arbeiten wurden bei Limeco durchgeführt. Das Probenmaterial aus Winterthur wurde jeden Tag in der Früh zu Limeco transportiert. Die Arbeiten wurden von Personal der KVA Winterthur, Leihpersonal der Fa. Spross, IBS und auch mit personeller Unterstützung des AWEL durchgeführt. Limeco stellte für die Vor-Ort-Aufbereitung die Rüttelwalze und Stahl-Unterlagsplatten zur Verfügung. Das Ablaufschema der wesentlichen Bearbeitungsschritte ist in der Abb. 16. wiedergegeben.

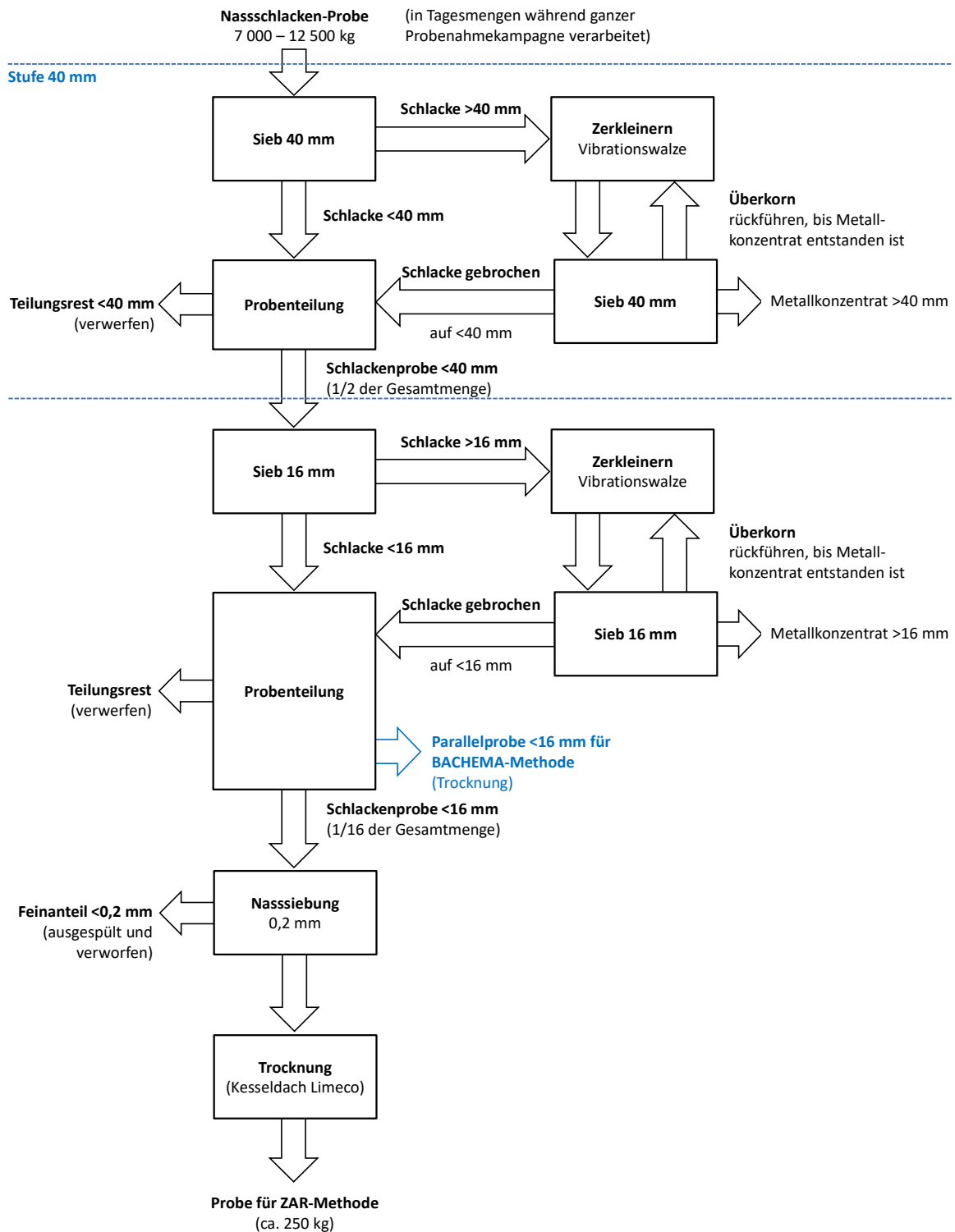


Abb. 16: Arbeitsschritte für die Bestimmung der NE-Metallgehalte >16 mm in rohen Nassschlackenproben und für die Vorbereitung der Proben für die ZAR-Analysenmethode.

Ein oder zweistufige Separation der Metalle aus den Schlackenproben und Probenteilung

Die täglich zu verarbeitenden Probenmengen wurden zuerst auf der Palettenwaage in der Anlieferhalle der Limeco gewogen. Die Metallseparation wurde entweder ein oder zweistufig ausgeführt. Bei großen Tagesmengen über 700 kg wurden die Proben der Winterthurer Schlacke zweistufig aufbereitet, so wie in der Abb. 16 gezeigt. Die Proben von Limeco waren tendenziell kleiner und wurden nie zweistufig aufbereitet. Bei der zweistufigen Aufbereitung wird eine erste

Metallseparation durch Zerkleinern und Sieben über ein 40 mm Sieb durchgeführt und die Probe <40 mm auf die Hälfte geteilt, bevor die Metallseparationsstufe bei 16 mm begonnen wird. Bei der einstufigen Aufbereitung startet die Metallseparation gleich mit Trennkorngröße 16 mm.

Zur Metallseparation wurden die Proben zunächst von Hand auf ein 40 mm bzw. 16 mm Wurfgerüst geschaufelt und das Überkorn auf der Stahlunterlagsplatte ausgebreitet. Beim Sieben und Verteilen des Materials wurden große, saubere Metallteile und Unverbranntes ausgeklaut. Das grobe Material wurde mit einer Rüttelwalze mehrfach überfahren, zwischendurch mit einem Rechen immer wieder aufgelockert und auffällige große Metallteile daraus ausgelesen. Das zerwalzte Material wurde zurück auf das 40 mm bzw. 16 mm Wurfgerüst gebracht. Walzen und Sieben wurden zwei bis dreimal wiederholt, bis ein sauberes Metallkonzentrat >40 mm bzw. ein Metallkonzentrat 16-40 mm (oder >16 mm bei der einstufigen Variante) mit geschätzt weniger als 50 % Schlackenanteil entstand.

Die Probenteilung wurde von Hand durch inkrementierendes Schaufeln bewerkstelligt, indem die Proben viermal halbiert, d.h. auf 1/16 reduziert wurden. Alle Teilungsreste wurden gewogen und dann verworfen. Die 1/16-Proben wurden für die Nasssiebung verwendet. Außerdem wurden noch 1/32 erzeugt, die ohne Nasssiebung am Kesseldach getrocknet wurden zur Parallelbestimmung mit der Bachema-Methode. Vor der Probenteilung wurden die Probenhaufen, die sichtlich entmischt unter dem Wurfgerüst lagen, mit der „Gärtnermethode“ durchmischt. Dabei wird so vorgegangen, dass der Haufen von der Mitte her auseinandergezogen wird und schließlich im Zentrum ein Loch ausgegraben wird. Dann wird Material ringsum von den Flanken ins Zentrum geschaufelt, bis ein neuer Kegel entsteht. Die Prozedur wird wiederholt. Durch diese Vorgangsweise verschwindet die sichtbare Entmischung, die nach dem Sieben im Material vorliegt.

Nasssiebung und Trocknung

Die 1/16-Proben des <16 mm Probenmaterials wurden gewogen und am gleichen Tag nass gesiebt. Dazu wurde ein Siebrüttler mit Siebturm aus Analysensieben von 400 mm Durchmesser verwendet. Der Siebturm bestand aus Sieben der Lochweite 8 mm, 4 mm, 2 mm, 1 mm und 0,5 mm. Es war nicht möglich, die Siebung im Siebturm bis 0,2 mm zu realisieren. Der sandige Feinanteil 0,2-0,5 mm auf dem untersten Siebboden in Kombination mit dem im Waschwasser flockig schwebenden Feinanteilen verlegte oftmals das 0,2 mm Sieb. Die Siebung mitsamt des 0,2 mm Siebes im Siebturm wurde bis zu den Tagesmengen vom 2. November betrieben. Bei den Tagesmengen der Limeco-Proben vom 3. Nov. wurde die Siebstufe 0,2-0,5 mm aufgegeben, weil die Siebung selbst mit kleinen Mengen nicht durchführbar war. Ab den Tagesmengen vom 4. Nov. wurde die Siebung bei 0,2 mm wieder aufgenommen, aber nicht im Siebturm, sondern separat händisch durchgeführt. Dazu wurde der Ablauf vom Siebturm in einen Kübel geleitet, der als ‚Absetzbecken‘ benutzt wurde. An den Kübel wurde knapp unter der Oberkante ein Schlauchanschluss montiert, durch den das Waschwasser mitsamt den flockigen Schwebstoffen abfließen konnte. Alle sandigen Bestandteile setzten sich im Kübel ab. Dieses abgesetzte Material wurde in einer mit Wasser gefüllten Wanne („Wildwanne“) händisch nassgesiebt und am Schluss mit Frischwasser reichlich gespült. Das nassgesiebte Probenmaterial 0,2-16 mm wurde auf Baumwoll-Leintüchern am Kesseldach bei ca. 40°C zum Trocknen ausgebreitet. Bei dieser Art der Trocknung ist das Material nach wenigen Stunden bereits staubtrocken. Es wurde einen Tag am Kesseldach belassen und dann gewogen und in Bigbags zur Lagerung gefüllt.

Aussortieren der NE-Metalle aus den Metallkonzentraten >16 mm

Direkt nach der Separation sollten die Metalle gleich magnetsortiert werden, um die Menge der NE-Metall-hältigen Konzentrate zu reduzieren. Allerdings konnte aus Zeitmangel nicht jeden Tag so verfahren werden. An manchen Tagen wurden die rohen Konzentrate feucht eingelagert. Diese Mengen wurden erst am Ende der Kampagne magnetsortiert, mit dem Nachteil, dass hartnäckige

Verunreinigungen entstanden waren. (Aus diesem Grund wurde die Reinigung mit Zementschleierentferner aufgenommen.) In jedem Fall wurden die aussortierten Fe-Metalle, aber auch Unverbranntes gewogen und verworfen. Die weitere Sortierung der Metallkonzentrate erfolgte in gleicher Weise wie bei den entsprechenden Metallkonzentraten aus den Trockenschlackenproben (siehe oben unter 3.5.2.1) mit der Ergänzung, dass die Proben vor dem Sortieren gewaschen wurden. (Anmerkung: in der Abb. 15 weiter oben unter 3.5.2.1 ist das NE-Metall aus einer Nassschlackenprobe zu sehen im Vergleich mit dem Metall aus einer Trockenschlackenprobe.) Zu diesem Zweck wurden die Metallkonzentrate in einem Betonmischer zuerst mit Wasser 3 min laufen lassen, dann wurde das Wasser ausgeschüttet und ein halber Liter handelsüblicher ‚Zementschleierentferner‘ mit drei Litern Wasser in die Maschine gegeben. Das Ganze wurde noch für 5 Minuten laufen gelassen, dann aus der Maschine genommen und mit reichlich Wasser gespült. Das Waschwasser wurde über ein 1 mm Sieb geleitet, um die Feststoffe >1 mm zu sammeln. Das darin enthaltene, nicht sortierbare sandig, körnige Material, wurde der Fraktion „Metall-Schlacke-Verbunde“ zugeschlagen, um auf diese Art die darin enthaltenen Metalle zu erfassen. Metallteilchen, die im Betonmischer durch Bruch oder Abrieb in einer Korngröße <1 mm entstanden waren, wurden nicht erfasst (mit dem Waschwasser entsorgt). Die sortierbaren, groben Bestandteile wurde noch nass sortiert (dabei ist die Farbe besser erkennbar) und dann im Trockenschrank bei 105°C getrocknet.

Mengenübersicht

In den anschließenden beiden Tabellen sind alle von der Bearbeitung dieser Stufe relevanten Proben- und Fraktionsmassen angegeben. Bei den NE-Metallmengen 16-40 mm in Tab. 6 ist ersichtlich, wieviel Metall nach dem Waschen bereits sauber war („NE-Metall 15-40 mm sauber“) und wieviel verschmutzte Metalle und Metall-Schlacke-Verbunde in den Konzentraten vorlagen. Die NE-Metallmengen aus verschmutzten Metallen und Verbunden, die nach dem Reinigungslauf in der Mühle sauber gewonnen werden konnten („NE-Metall >1 mm aus #1 und #2“) machen unter 10 % der gesamten erfassten NE-Metalle im Konzentrat aus. Das Aluminium, das beim Reinigungslauf durch Kornbruch und Abrieb in die Schmutzfraktion <1 mm gelangte, stellt größenordnungsmäßig 1 % der NE-Metallfracht in den Konzentraten dar („Al met <1 mm aus #1 und #2“).

Tab. 6: Mengenübersicht Metallseparation >16 mm, Nassschlackenproben.

		KVA			
		Limeco		Winterthur	
		A	B	A	B
prim. Probenmasse, frisch	[kg]	6 913	7 064	12 495	12 348
Metallkonzentrat >16 mm	[kg]	517	446	423	494
davon sofort aussortiert					
Fe-Metall verschmutzt >16 mm	[kg]	416	383	315	383
Unverbranntes >16 mm	[kg]	53	13	22	28
Eingang Siebung 40 mm	[kg]	629	579	485	420
sortiert >40 mm:					
Fe-Metall verschmutzt >40 mm	[kg]	1,7	3,0	9,5	7,3
VA-Stahl verschmutzt >40 mm	[kg]	26,2	27,5	47,9	45,5
Wicklungen >40 mm	[kg]	9,7	4,1	10,1	11,2
NE-Metall verschmutzt >40 mm	[kg]	10,8	15,5	19,1	18,8
NE-Metall gereinigt >40 mm	[kg]	10,3	14,7	18,2	17,8
<40 mm zur Teilung:					
Konzentrat 16-40 mm gesamt	[kg]	114,0	102,8	76,2	63,8
Konzentrat 16-40 mm geteilt	[kg]	28,8	26,2	19,5	16,6
Sortierung Teilmenge 16-40 mm:					
Unverbranntes 16-40 mm	[kg]	0,58	0,68	0,46	0,37
Fe-Metall 16-40 mm	[kg]	2,79	3,21	3,10	3,55
VA-Stahl 16-40 mm	[kg]	1,20	1,32	0,64	0,65
Wicklungen 16-40 mm	[kg]	0,06	0,01	0,03	0,00
#1 Verbunde/Schlacke 16-40 mm	[kg]	8,95	6,58	4,88	4,40
#2 NE-Metall verschmutzt 16-40 mm	[kg]	1,47	2,38	1,35	0,56
NE-Metall >1 mm aus #1 und #2	[kg]	0,96	1,40	0,49	0,23
Al met <1 mm aus #1 und #2	[kg]	0,15	0,16	0,08	0,08
NE-Metall sauber 16-40 mm	[kg]	11,82	10,17	6,95	5,71
NE-Metall SUMME aus 16-40 mm	[kg]	12,93	11,73	7,51	6,01
aus 2-stufiger Aufbereitung					
Konzentrat 16-40 mm gesamt	[kg]	---	---	107,5	111,5
Fe-Metall 16-40 mm aussort. vor Teilung	[kg]	---	---	46,7	48,7
Konzentrat vor Teilung	[kg]	---	---	60,8	62,8
Konzentrat 16-40 mm geteilt	[kg]	---	---	15,5	16,1
Sortierung Teilmenge 16-40 mm:					
Unverbranntes 16-40 mm	[kg]	---	---	0,62	0,62
Fe-Metall 16-40 mm	[kg]	---	---	0,58	0,68
VA-Stahl 16-40 mm	[kg]	---	---	1,49	1,66
Wicklungen 16-40 mm	[kg]	---	---	0,00	0,00
#1 Verbunde/Schlacke 16-40 mm	[kg]	---	---	3,70	3,95
#2 NE-Metall verschmutzt 16-40 mm	[kg]	---	---	0,76	0,60
NE-Metall >1 mm aus #1 und #2	[kg]	---	---	0,49	0,33
Al met <1 mm aus #1 und #2	[kg]	---	---	0,06	0,06
NE-Metall sauber 16-40 mm	[kg]	---	---	6,73	7,07
NE-Metall SUMME aus 16-40 mm	[kg]	---	---	7,28	7,47

Tab. 7: Mengenübersicht Probenaufbereitung und Probenteilung <16 mm, Nassschlackenproben.

		KVA			
		Limeco		Winterthur	
		A	B	A	B
Probe <16 mm, feucht	[kg]	6 076	6 364	11 212	11 389
Eingang <16 mm in Nasssiebung, feucht	[kg]	373	408	638	638
<i>berechneter TS-Verlust bei Nasssiebung</i>	<i>[% TS]</i>	<i>14,0</i>	<i>14,5</i>	<i>15,0</i>	<i>14,6</i>
Masse für ZAR-Analysenmethode, lufttrocken	[kg]	279	300	308	316

3.5.3 NE-Metallbestimmung nach der ZAR-Methode

Grundprinzip der Analysenmethode

Das Grundprinzip der ZAR-Analysenmethode ist es, die NE-Metalle ausschließlich mit Wirbelstromabscheidetechnik aus den Proben sauber darzustellen und dann zu wägen. Die NE-Metalle werden mit derselben Technik abgetrennt, wie das in den allermeisten Fällen auch in der großtechnischen Aufbereitung erfolgt (Anmerkung: Ausnahme NE-schwer Abscheidung mittels Dichtentrennung). Die Werte, die mit der ZAR-Methode gemessen werden, entsprechen daher dem Potential an mit der Wirbelstromabscheidetechnik gewinnbarem NE-Metall, immer bezogen auf den jeweiligen Zustand der Probe hinsichtlich Zerkleinerungszustand und mechanischem Aufschlussgrad.

Die charakteristischen Unterschiede der ZAR-Methode zu Methoden, bei denen das Probenmaterial selektiv zerkleinert und die Metalle ausgesiebt werden (z.B. Bachema-Methode), sind, dass

- die Metallkörner bei der ZAR-Methode nicht mechanisch beansprucht werden wie beim Durchlaufen eines Backenbrechers bei der Bachema-Methode, d.h., dass bei der ZAR-Methode kein Kornbruch von spröden oder filigranen Metallteilchen passiert (Anmerkung: bei der gegenständlichen Analysenmethode für die rohen Schlacken, der "Basisanalyse" werden in der Probenvorbereitung zur ZAR-Analyse die Metalle >16mm und alle in Schlackenkomponenten >16 mm enthaltenen Metalle stark mechanisch beansprucht und zum Teil zerbrochen),
- dadurch allerdings keine "Nivellierung" der Sauberkeit der abgetrennten Metallfraktionen eintritt, weil die harte mechanische Beanspruchung der Körner fehlt (Anmerkung: bei der Analyse roher Schlacken überwiegen saubere Metallkörner in den erzeugten NE-Metall-Fraktionen)
- eingeschlossene Metalle, d.h., Metallteilchen, die in größeren Schlackenkörnern eingeschlossen sind (z.B. NE-Metallkorn 3 mm in Sinterschlackenkorn 10 mm) bei der ZAR-Methode nicht erfasst werden im Gegensatz zur Bachema-Methode, bei der alle Metalle bis 1 mm freigebrochen werden,
- mit der ZAR-Methode auch NE-Metalle <1 mm erfasst werden können, bis minimal ca. 0,2 mm Korngröße,
- bei der ZAR-Methode Probengrößen von einigen 100 kg standardmäßig bearbeitet werden können,
- bei der ZAR-Methode keine Handsortierung roher Metallfraktionen in Fe- und NE-Metalle notwendig ist und VA-Stahl nicht in die NE-Fraktion gelangt.

Für die Bestimmung der NE-Metallgehalte von Schlackenproben <16 mm ist eine Vorbereitung der Proben durch Siebklassierung und Magnetabscheidung notwendig. Die NE-Metallfraktionen von der ZAR-Analysenmaschine werden ebenfalls mit Wirbelstromtechnik nachgereinigt. Der gesamte Ablauf der ZAR-Analyse ist im Schema Abb. 17 ersichtlich.

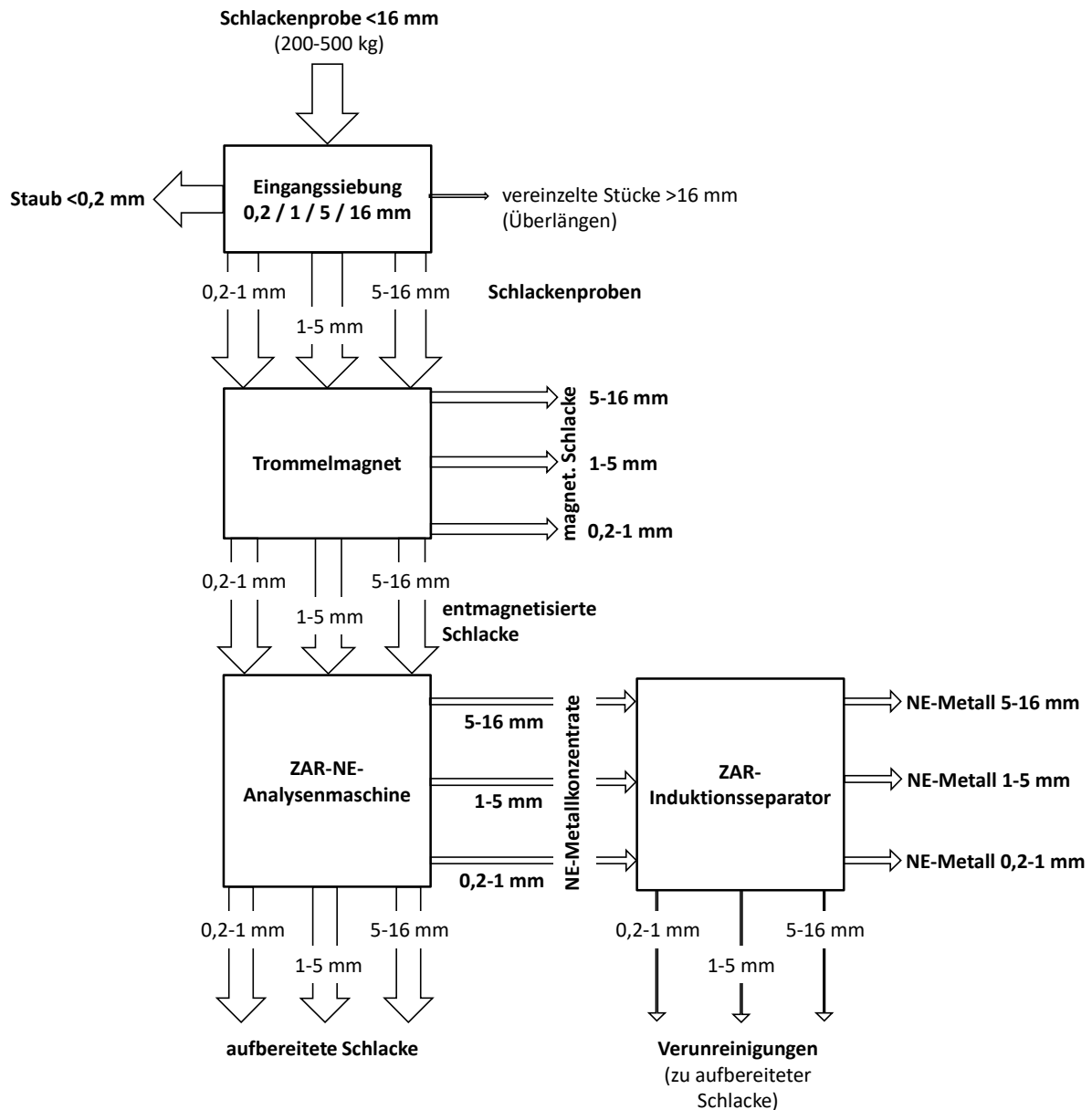


Abb. 17: Grundlegende Verfahrensschritte bei der Bestimmung der NE-Metall-Gehalte mit der ZAR-Methode.

Auf eine mechanische Reinigung der fertigen NE-Metallfraktionen wurde verzichtet. Vor dem Start der Untersuchung wurde unter allen Beteiligten vereinbart, dass die Reinheiten der fertigen Fraktionen und insbesondere mögliche Unterschiede zwischen Nass- und Trockenschlacken zuerst optisch beurteilt werden sollten, bevor aufwendige Analysen in Erwägung gezogen werden. Schließlich kamen alle Beteiligten bei einer Inaugenscheinnahme der fertigen NE-Metall-Fraktionen zu der gemeinsamen Beurteilung, dass die Anteile an Verunreinigungen insbesondere in den Fraktionen der Körnungen 5-16 mm und 1-5 mm gering seien und keine relevanten Unterschiede zwischen Nass- und Trockenschlackenherkunft erkennbar waren. Für die Auswertung wurden die Massen der NE-Fraktionen ohne Abschläge als 100 % NE-Metall gerechnet.

Vorbereitung der Proben durch Siebklassierung und Magnetabscheidung

Die Siebklassierung ist notwendig, weil die Korngrößenklassen bei der Behandlung am Wirbelstromabscheider nicht zu breit sein dürfen. Hier wurden drei Korngrößenklassen gebildet: 0,2-

1 mm, 1-5 mm und 5-16 mm, damit das Verhältnis zwischen Ober- und Untergrenze jeweils nicht weiter ist als fünf.

Die Siebung der Proben erfolgte mit einer Cuccolini Vibrationssiebmaschine mit den entsprechenden Siebböden 0,2 mm, 1 mm, 5 mm und 16 mm. Das Material >16 mm ist unbedeutend. Es handelt sich je Probe um einzelne Schlackenstücke in Übergröße, die durch Unachtsamkeit am Wurfgitter vorbeigegangen waren, oder längliche Teile (meist Fe-Metall, VA-Stahl oder Unverbranntes), die per Zufall das Wurfgitter längs ausgerichtet passierten. Die Siebfractionen 0,2-1 mm, 1-5 mm und 5-16 mm wurden alle ohne Probenteilung in die Magnetabscheidung und zur ZAR-Analysenmaschine weitergeführt.

Das Probenmaterial muss, bevor es auf den Wirbelstromabscheider geht, von ferromagnetischen Bestandteilen befreit werden (für Fotos der „magnetischen Schlacke“ siehe Abb. 23 unten). Stark ferromagnetische Teile wie Fe-Metalle erhitzen sich im Wechsellmagnetfeld des Abscheiders und können so zur Beschädigung des Förderbandes führen. Außerdem schwächen ferromagnetische Komponenten das Wechselfeld und verschlechtern damit die Wirksamkeit der NE-Metallabscheidung. Ferromagnetische Komponenten sind neben den Fe-Metallen auch „magnetische Schlacken“. Magnetische Schlackenkörner sind meist dunkle Verschmelzungsprodukte, die zum Teil Fe-Metalle enthalten, häufig aber auch ohne makroskopisch erkennbare Fe-Metalleinschlüsse ferromagnetisch sind. Die dunklen, magnetischen Schlacken können ihrerseits NE-Metalle eingeschlossen mitführen. Es treten auch NE-Metallkörner mit magnetischen Schlackenanhaftungen auf, die vom Trommelmagneten in die magnetische Schlacke gezogen werden. Häufig sind es Alu-Körner, die eine stark gefurchte Oberflächenstruktur aufweisen und deren Vertiefungen mit magnetischer Schlacke gefüllt sind. Die Intensität der Abscheidung ferro-magnetischer Komponenten vor der Wirbelstromabscheidung ist also ein Kompromiss zwischen der Entfernung störender, magnetischer Komponenten und dem nicht gewollten Abtrennen magnetischer NE-Metalle. Die Einstufung des Trommelmagnetabscheiders muss daher von einer erfahrenen Person vorgenommen werden, die die Auswirkung der Magnetabscheidung einschätzen kann und Bedingungen herstellt, die jenen in der großtechnischen Schlackenaufbereitung entsprechen.

Die Nassschlackenproben <16 mm wiesen höhere Fe-Metallgehalte auf als die Trockenschlackenproben, weil die Trockenschlacken bereits vor der Probenahme einer Fe-Abscheidung unterworfen waren (siehe 3.4.4.5). Die Vorbehandlung am Trommelmagneten hatte daher auch den Zweck, die Proben im Anteil magnetischer Komponenten anzugleichen, bevor sie auf den Wirbelstromabscheider gingen. Alle Proben der gleichen Korngrößenklasse wurden jeweils mit derselben Einstellung des Trommelmagnetabscheiders gefahren.

Abtrennung der NE-Metalle aus Schlackenproben mit der ZAR-Analysenmaschine

ZAR hat eine Technikmaschine im Einsatz, mit der NE-Metalle zu Analysenzwecken aus Probenmaterial abgetrennt werden können. Die Maschine ist aus einem Wirbelstromabscheider großtechnischer Bauart samt erforderlicher Peripherie und Steuerungstechnik aufgebaut. Der Aufbau erlaubt es, dass das Probenmaterial automatisiert den Wirbelstromabscheider wiederholt durchlaufen kann. Die Anzahl der Durchläufe (Zyklen) wird vorgegeben, die Maschine führt die Zyklen automatisch aus. Mit dem wiederholten Durchlauf werden ‚so gut wie alle‘ NE-Metalle, die mit der Wirbelstromtechnik potentiell erfassbar sind, aus dem Probenmaterial ausgebracht. In der Abb. 18 ist als Beispiel die Metallausbringung aus der Probe ERZ B 1-5 mm nach Zyklen dargestellt. (Die hier angegebenen Mengen sind reines NE-Metall bereits nach Induktionsseparator.) Es ist ersichtlich, dass nach den ersten drei Zyklen das meiste NE-Metall abgeschieden ist. Bei den Korngrößenklassen 1-5 mm und 5-16 mm wurden je sechs Zyklen gefahren beim Material 0,2-1 mm (das insgesamt einen wenig bedeutenden Massenanteil an NE-Metall trägt) je drei Zyklen. Die NE-Metallabtrennung mit

der ZAR-Maschine als auch die Nachreinigung am Induktionsseparator wurde für alle Proben (die anonymisiert vorlagen) von derselben Person durchgeführt, um beste Konstanz der Bearbeitung zu erreichen. Alle Maschineneinstellungen sind dokumentiert worden, die Angaben liegen in den Protokollen der Aufbereitung bei ZAR und IBS vor.

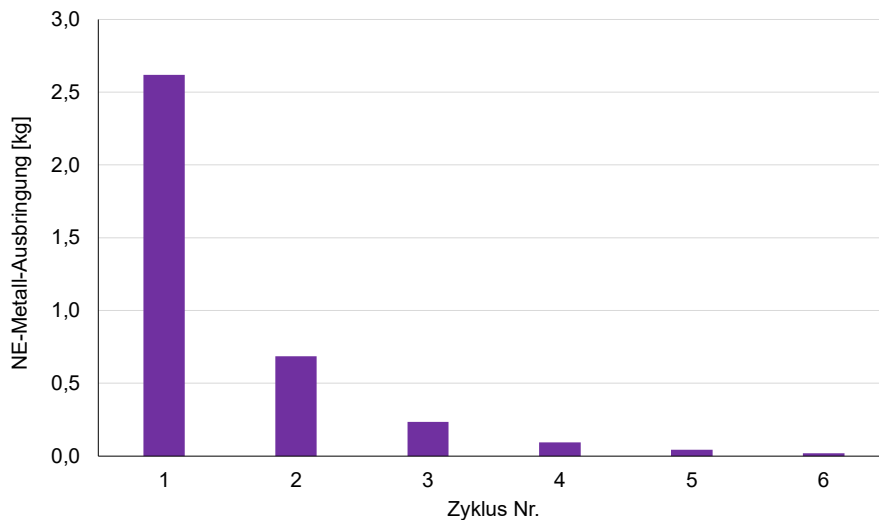


Abb. 18: Ausbringen der NE-Metalle aus der Probenfraktion 1-5 mm der Probe ERZ B (Beispiel).

Reinigung der NE-Metallkonzentrate auf dem Induktionsseparator

Beim Lauf der Proben über die ZAR-Analysenmaschine wird eine sehr hohe Ausbringung der NE-Metalle angestrebt. Naturgemäß werden bei dieser Fahrweise auch Fremdbestandteile in die NE-Metallfraktionen eingetragen. Vor allem kompakte Mineralstoffkörner, die auch ohne Beschleunigung im Wechsellmagnetfeld eine weite Flugbahn nehmen, gelangen in die NE-Metallfraktion. Diese reinen Mineralstoffkörner werden beim Reinigungsgang am ZAR-Induktionsseparator aus dem NE-Metallkonzentrat entfernt. Der Induktionsseparator ist ein nackter Wirbelstromabscheider ohne Fördergurt. Auf der Gurtrolle, die normalerweise den Fördergurt um die Magnettrommel führt, wird von Hand in einem durchsichtigen Plexiglas-Kasten die Trennung von NE-Metall und Mineralstoffkörnern durchgeführt. Die Vorgangsweise dabei ist so, dass das NE-Metall-Konzentrat in dünner Schicht (Einkornlage) im linken Teil des Plexiglas-Kastens verteilt wird. Der Kasten wird so auf dem Abscheider bewegt, dass alles NE-Metall (springend) auf die rechte Seite des Kastens getrieben wird. Die Mineralstoffkörner bleiben auf der linken Seite liegen. Es werden für die verschiedenen Körnungen Kästen mit verschiedene dicken Böden und verschieden hohen Stegen zwischen linker und rechter Kastenseite verwendet.

Die Fotos auf der nächsten Seite zeigen NE-Metalle nach der Aufreinigung. Es sind jeweils links Metalle aus Trockenschlackenproben und rechts Metalle aus Nassschlackenproben auf den Fotos zu sehen. Der Vergleich zeigt, dass bis auf die Färbung, kein Unterschied zu erkennen ist. Die Alu-Stücke bzw. Alu-Teilchen aus den Nassschlacken sind mehlig weiß angelauten, dadurch entsteht ein hellerer Eindruck. Anhaftungen von erhärtetem Schlacken-Feinanteil sind an den Metallen aus den Nassschlackenproben aber nicht vorhanden.



Abb. 19: NE-Metall 5-16 mm im Vergleich. links aus einer Trockenschlackenprobe (ERZ B), rechts aus einer Nassschlackenprobe (Winterthur A).



Abb. 20: NE-Metall 1-5 mm im Vergleich. links aus einer Trockenschlackenprobe (ERZ B), rechts aus einer Nassschlackenprobe (Winterthur A).

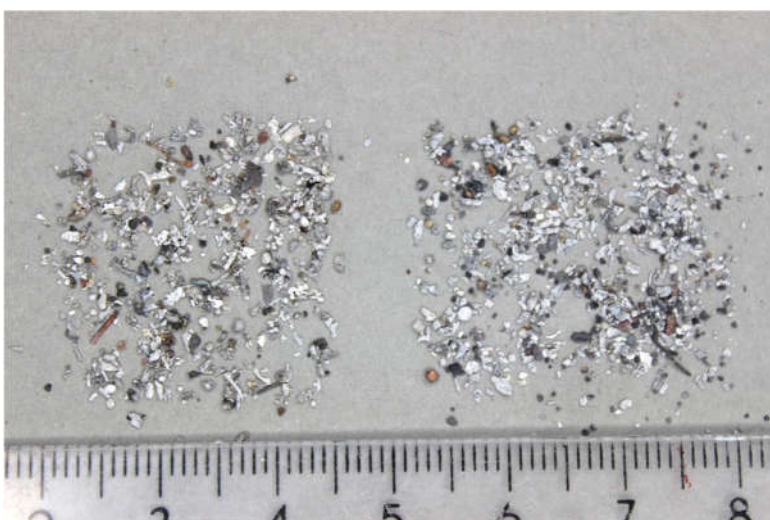


Abb. 21: NE-Metall 0,2-1 mm im Vergleich. links aus einer Trockenschlackenprobe (ERZ B), rechts aus einer Nassschlackenprobe (Winterthur A).

Metalle in den Rückständen der Analyseproben

Die Restfraktionen aus der Analyse mit der ZAR-Methode enthalten noch NE-Metalle, die in Schlackenkörnern eingeschlossen und daher nicht abtrennbar sind. Bilder der Probenrestfraktionen sind unten gezeigt, „aufbereitete Schlacke“ (Abb. 22) und „magnetische Schlacke“ (Abb. 23). (Anmerkung: Es ist bemerkenswert und ein Hinweis auf den Erfolg der Probenvorbehandlung, dass aus den Nassschlacken genauso „bunte“ aufbereitete Schlacken erhalten wurden wie aus den Trockenschlacken.) Die Restmetallbestimmung in den Probenrückständen ist dann notwendig, wenn der NE-Metall-Gesamtgehalt bestimmt werden soll. In der gegenständlichen Untersuchung wurde dieser zusätzliche Analysenschritt unternommen und dafür die Bachema-Methode gewählt. Die Bachema-Methode erfasst NE-Metalle ab 1 mm Korngröße. VA-Stahl wird allerdings miterfasst und als NE-Metall ausgewiesen.



Abb. 22: aufbereitete Schlacken 5-16 mm aus der Analyse mit der ZAR-Methode im Vergleich. links aus einer Trockenschlackenprobe (ERZ B), rechts aus einer Nassschlackenprobe (Winterthur A).



Abb. 23: magnetische Schlacken 5-16 mm aus der Analyse mit der ZAR-Methode im Vergleich. links aus Trockenschlackenprobe (ERZ B), rechts aus Nassschlackenprobe (Winterthur A).

(Anmerkung: Eine aufwendigere Option zur Bestimmung, die hier nicht gewählt wurde, wäre, das Probenmaterial in mehreren Stufen auf <1 mm zu brechen und nach jedem Brechen die NE-Metalle mit der ZAR-Analysenmaschine zu entfernen. Wahrscheinlich würden mit dieser Methode höhere Rest-NE-Metallmengen gefunden als mit der Bachema-Methode, nicht nur, weil die

Korngrößenuntergrenze bei 0,2 mm statt bei 1 mm läge, sondern weil außerdem weniger Metallkornbruch und Metallabrieb entstehen würde.)

Mengenübersicht

In der folgenden Tabelle sind die Massen der analysierten Proben 0-16 mm angegeben und die Massen aller Fraktionen von der Analyse mit der ZAR-Methode. Die Prozentangaben in der Tabelle sind immer Massenanteile innerhalb der jeweiligen Korngrößenklasse einer Probe.

Tab. 8: Mengenübersicht NE-Metallbestimmung mit der ZAR-Methode. (m. S. = magnetische Schlacke, a. S. = aufbereitete Schlacke)

		ERZ		KVA Horgen		Limeco		KVA Winterthur		KEZO	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
		Eingang 0-16 mm [kg]	308	286	339	341	279	300	308	316	296
>16 mm [kg]	0,3	0,2	0,2	0,3	0,5	0,4	0,5	0,6	0,3	0,3	
5-16 mm [kg]	127	105	155	156	121	131	138	145	141	150	
m. S. 5-16 mm [kg]	24	20	46	50	30	33	28	32	37	37	
[% von 5-16 mm]	19	19	30	32	25	25	20	22	26	25	
a. S. 5-16 mm [kg]	95	78	101	99	84	91	104	107	100	108	
[% von 5-16 mm]	75	75	65	64	70	70	76	74	71	72	
NE 5-16 mm [kg]	7,8	6,6	7,5	6,8	6,6	6,6	5,7	5,9	4,2	4,9	
[% von 5-16 mm]	6,2	6,3	4,9	4,4	5,4	5,1	4,1	4,1	3,0	3,2	
1-5 mm [kg]	95	89	106	110	101	106	107	111	84	88	
m. S. 1-5 mm [kg]	18	25	30	36	23	37	18	27	25	26	
[% von 1-5 mm]	19	28	28	33	23	35	17	24	30	30	
a. S. 1-5 mm [kg]	73	60	72	70	75	66	86	81	57	60	
[% von 1-5 mm]	77	68	68	64	74	63	81	73	68	68	
NE 1-5 mm [kg]	4,2	3,7	4,1	3,6	3,2	2,5	2,7	2,5	2,2	2,2	
[% von 1-5 mm]	4,4	4,2	3,9	3,3	3,1	2,4	2,5	2,3	2,7	2,5	
0,2-1 mm [kg]	51	54	46	45	45	49	49	47	41	39	
m. S. 0,2-1 mm [kg]	13	19	14	10	20	21	10	9	17	15	
[% von 0,2-1 mm]	25	35	30	22	44	43	20	19	41	38	
a. S. 0,2-1 mm [kg]	37	34	31	34	25	28	39	38	24	24	
[% von 0,2-1 mm]	73	63	69	76	55	56	79	80	58	60	
NE 0,2-1 mm [kg]	0,7	0,9	0,8	0,9	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	
[% von 0,2-1 mm]	1,3	1,6	1,7	1,9	0,9	0,8	0,8	0,9	0,9	1,1	
0-0,2 mm [kg]	35	37	33	30	12	13	14	13	29	27	

3.5.4 Restmetallbestimmungen in den Rückständen aus der Analyse mit der ZAR-Methode (Rückstandsanalysen mit Bachema-Methode)

Die Metallbestimmungen in den aufbereiteten und magnetischen Schlacken von der ZAR-Analyse wurden mit der Bachema-Methode durchgeführt. Die Bachema-Methode ist auch die Standard-Methode für die Bestimmung der Gehalte von Fe-Metall und NE-Metall beim Schlackenmonitoring-Programm des Kantons Zürich. Die Bachema-Methode ist eine Abwandlung der „BAFU-Methode“ zur Bestimmung der „partikulären Metalle in KVA-Schlacken“, die Methode F-23 im Methodenband des BAFU (BAFU, Hrsg., 2017). Anders als bei der BAFU-Methode, bei der nur die Probenfraktion 0-16 mm zur Analyse kommt, wird bei der Bachema-Methode die gesamte Probenmasse verarbeitet und die Metalle >16 mm werden mitbestimmt. Sämtliche Metallgehalte werden auf die Originalprobenmenge bezogen. Der Ablauf der Bestimmung ist wie folgt.

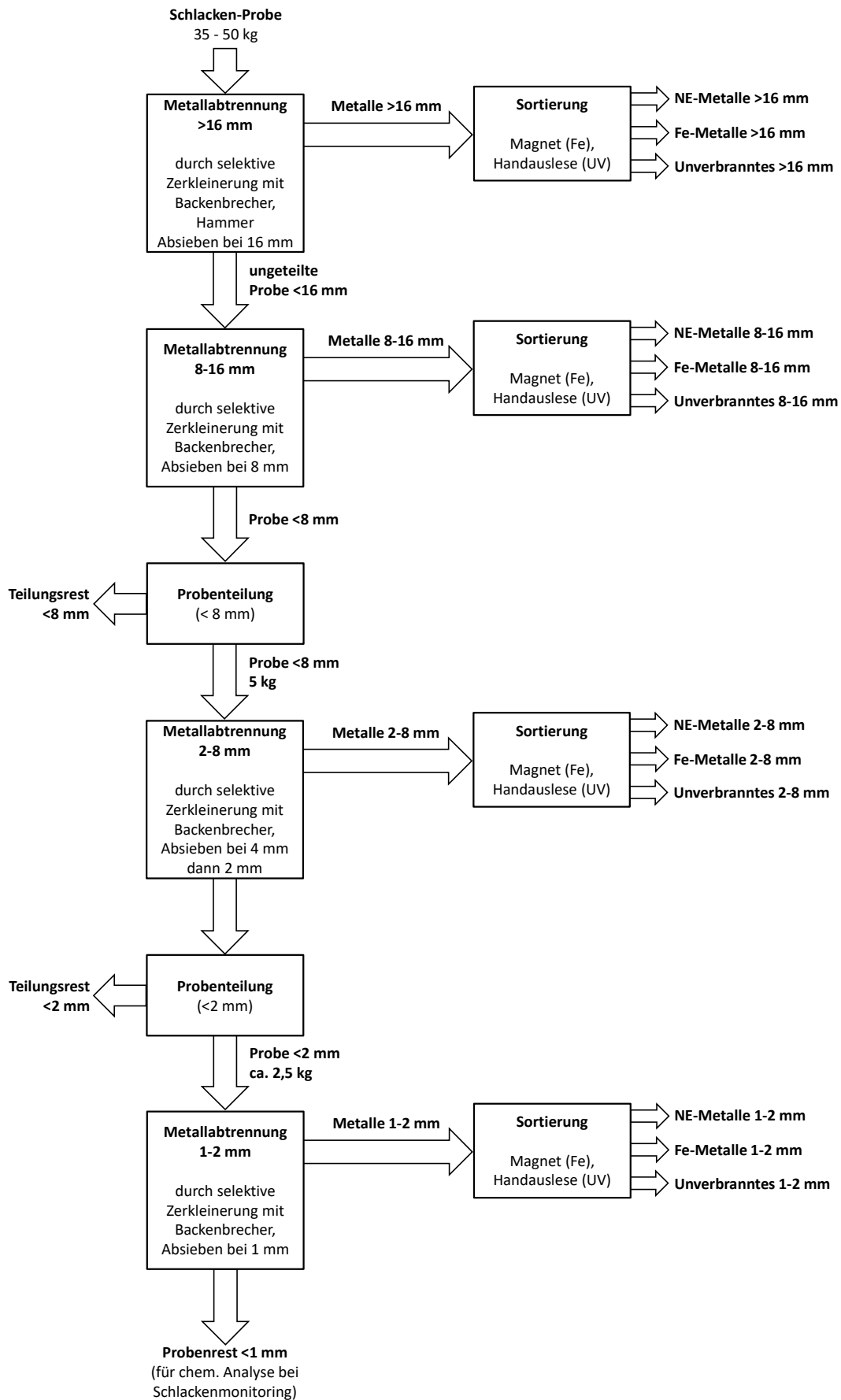


Abb. 24: Ablaufschema der Schlackenanalyse auf NE-Metall nach der Bachema-Methode.

Die Metallabtrennung erfolgt bei der Bachema-Methode in vier Stufen. Zuerst werden grobe Metallstücke >16 mm bereits aussortiert, wenn das Probenmaterial zum ersten Mal dem Backenbrecher zugeführt wird. Metall-Schlacke-Verbunde werden mit einem Hammer zerschlagen bzw. stark verschmutzte Metallteile damit abgeklopft. Das Material, das durch den Brecher gegangen ist, kommt wieder auf das 16 mm Sieb. Am Sieb werden große saubere Metallstücke >16 mm wieder ausgelesen, Schlackenbrocken noch einmal zum Brechen gegeben. Das wird so lange wiederholt, bis nur noch saubere Metalle >16 mm und gebrochene Schlacke <16 mm vorliegen.

Sämtliche auf <16 mm zerkleinerte Schlacke wird der zweiten Bearbeitungsstufe zur Abtrennung der Metalle 8-16 mm zugeführt. Die Arbeitsweise ist dieselbe. Das Material wird mehrmals gebrochen, auffällige große Metallstücke werden zwischendurch aussortiert. Die Bearbeitungsstufe ist abgeschlossen, wenn am 8 mm Sieb nach dem Brechen nur noch saubere Metallstücke verbleiben.

Nach der Bearbeitungsstufe bei 8 mm wird die Probe geteilt. Genau 5 kg werden für die Bearbeitungsstufe 2-8 mm verwendet. Die Teilung erfolgt mit einem Riffelteiler auf ungefähr 5 kg, der Rest wird ausgeglichen durch Ergänzen oder Entnahme. (Anmerkung: Diese Vorgangsweise ist kritisch, weil das Ergänzen oder Entnehmen auf genau 5 kg keiner ‚korrekten‘ Probenteilung im Sinn der Probenahmetheorie entspricht.) Die Separation der Metalle erfolgt in der Arbeitsweise aus Brechen und Sieben wie auf den Bearbeitungsstufen zuvor. Es wird allerdings ein 4 mm Sieb zusätzlich zur Hilfe genommen und die Stufe 2-8 mm eigentlich in zwei Schritten nämlich zuerst der Abtrennung der Metalle 4-8 mm, dann erst 2-4 mm ausgeführt. Diese Vorgangsweise schont die größeren Metallkörner, es gibt weniger Kornbruch.

Der Probenrest <2 mm wird auf die Hälfte geteilt. Es folgt die Metallabtrennung 1-2 mm nach demselben Prinzip wie zuvor. Benutzt wird gleich ein 1 mm Sieb. Der Backenbrecher wird auf minimale Spaltweite eingestellt. Bachema wechselt für die letzten, reinigenden Durchläufe auf dieser Bearbeitungsstufe auf einen kleinen Tischbackenbrecher.

Alle gewonnenen Metallfraktionen werden mit einem Handmagneten sortiert, um das Fe-Metall aus dem Metallgemenge zu separieren. Außerdem werden von Hand Teilchen unverbrannten Abfalls ausgelesen. Das restliche Metall wird als NE-Metall ausgewiesen. VA-Stahl bleibt zum größten Teil in der NE-Metallfraktion, dünne Stücke wie z.B. Blechstreifen können auch in die Fe-Fraktion gelangen.

3.5.5 Bestimmung von metallischem Aluminium (Al met) mit der Wasserstoff-Methode

Diese indirekte Bestimmung metallischen Aluminiums über die Wasserstoffbildung bei der Zersetzung des Metalls in Lauge erfolgte in Anlehnung an die Beschreibung im Methodenband des ZAR (ZAR, 2014).

Abweichend von der Beschreibung im ZAR-Methodenband wurde die Einwaage im Reaktionsgefäß jeweils mit ca. 15 ml Wasser aufgeschlämmt. Als Reagens wurden in jedem Ansatz 10 ml 20 %-iger Natronlauge verwendet. Die Lauge wurde in einen Kunststoffbecher gefüllt und dieser mit einer Pinzette in das Reaktionsgefäß gestellt. Die Volumsbestimmung des erzeugten Gases erfolgte in umgedrehten Messzylindern im Wasserbad. Verwendet wurden auf Inhalt kalibrierte Messzylinder mit 100 ml oder 500 ml Nennvolumen. In Ergänzung zur Methode im ZAR-Methodenband wurde außerdem der Wasserdampfdruck vom Luftdruck abgezogen.

3.6 Grundkonzept des Untersuchungsplans für die zweite Messkampagne September 2022

Neben der zweimaligen Bestimmung der NE-Metallgehalte sollten in der zweiten Kampagne auch Fragestellungen berücksichtigt werden. Die Aufstellung der zusätzlichen Fragestellungen ist wie folgt:

Tab. 9: Übersicht über die im Untersuchungsplan berücksichtigten Fragestellungen in der Kampagne September 2022.

	ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO
Vergleich ZAR- / Bachema-Methode inklusive Rückstandsanalysen	+	+	+	+	+
Testen der Wiederholstreuung Bachema-Methode samt vorgelagerter Probenteilung	+	+	+	+	+
Test Probenahmestreuung bei "kleiner" Probenahme - durch Vergleich mit einer "großen" Probenahme - durch Einzelinkrementanalysen	(+)	-	- +	- +	(+)
Test der Probenvorbereitung von Nassschlacken- proben für die ZAR-Analyse Trocknung versus Nasssiebung			+	+	

Für die "kleinen" Trockenschlackenproben von ERZ, KVA Horgen und KEZO wurde wie in der ersten Kampagne parallel Bachema- und ZAR-Analyse in der Korngrößenklasse <16 mm vorgesehen, um erneut Vergleichswerte zwischen den beiden Methoden zu erhalten. Die Bachema-Analyse wurde dabei doppelt ausgeführt, um die Wiederholstreuung dieser Methode inklusive vorgelagerter Probenteilung in der modifizierten Ausführung zu testen. (Änderungen betrafen Probenteilung durch inkrementierendes Schaufeln statt Riffelteiler, siehe 3.8.4 und die Ausführung der Bachema-Analyse selbst, siehe 3.8.5) Bei den Untersuchungen der Nassschlackenproben von Limeco und KVA Winterthur wurden noch zwei weitere Fragestellungen integriert, (1) separate NE-Metallbestimmungen von einzelnen Inkrementen zum Abschätzen der Probenahmestreuung und (2) der Test der Probentrocknung statt der Nasssiebung als Vorbehandlung für die ZAR-Analyse.

Für die "kleinen" Probenahmen der ERZ- und KEZO-Schlacke sah der ursprüngliche Untersuchungsplan einen Vergleich mit "großen" Probenahmen nach Art vom November 2021 als Evaluierung vor. Die Ergebnisse daraus stehen hier nicht zur Verfügung, da die "großen" Probenahmen nicht von allen Beteiligten als ausreichend überprüft anerkannt werden. Für die Schlacke der KVA Horgen war auch ursprünglich keine eigene Evaluierung der "kleinen" Probenahme vorgesehen, weil die Probenahme an der Probenahmestation bei ZAR Recycling AG bei der Container-Leerung weitgehend der Probenahme aus der ERZ-Schlacke entspricht.

In der nachfolgenden Graphik ist gezeigt, wie mit dem Probenmaterial der Nassschlacken von Limeco und KVA Winterthur jeweils verfahren wurde, um alle Untersuchungen unterzubringen. Dazu wurden die jeweils 10 Inkremente immer separat zuerst auf <40 mm zerkleinert und im Zustand <40 mm auf die verschiedenen Äste der Untersuchungen aufgeteilt. Hier wurden die Einzelinkrementproben abgezweigt zur Bestimmung der Probenahmestreuung (ganz rechts in der Abb.). Außerdem wurden je zwei Probeneinheiten für die Variante "Probentrocknung" und eine Einheit für die Variante "Nasssiebung" erzeugt. Die nassgesiebten (und danach getrockneten) und die getrockneten Proben wurden genau gleich weiterbehandelt durch Walzen und Sieben bei 16 mm. In dieser Stufe wurden in allen Proben die NE-Metalle 16-40 mm bestimmt. Die Proben für die Variante "Trocknung" wurden doppelt so groß angelegt wie die Proben zur Nasssiebung, sodass die getrockneten Proben im aufbereiteten Zustand <16 mm noch geteilt werden konnten für jeweils eine Bachema-Analyse und als Mischprobe aus A und B für eine ZAR-Analyse.

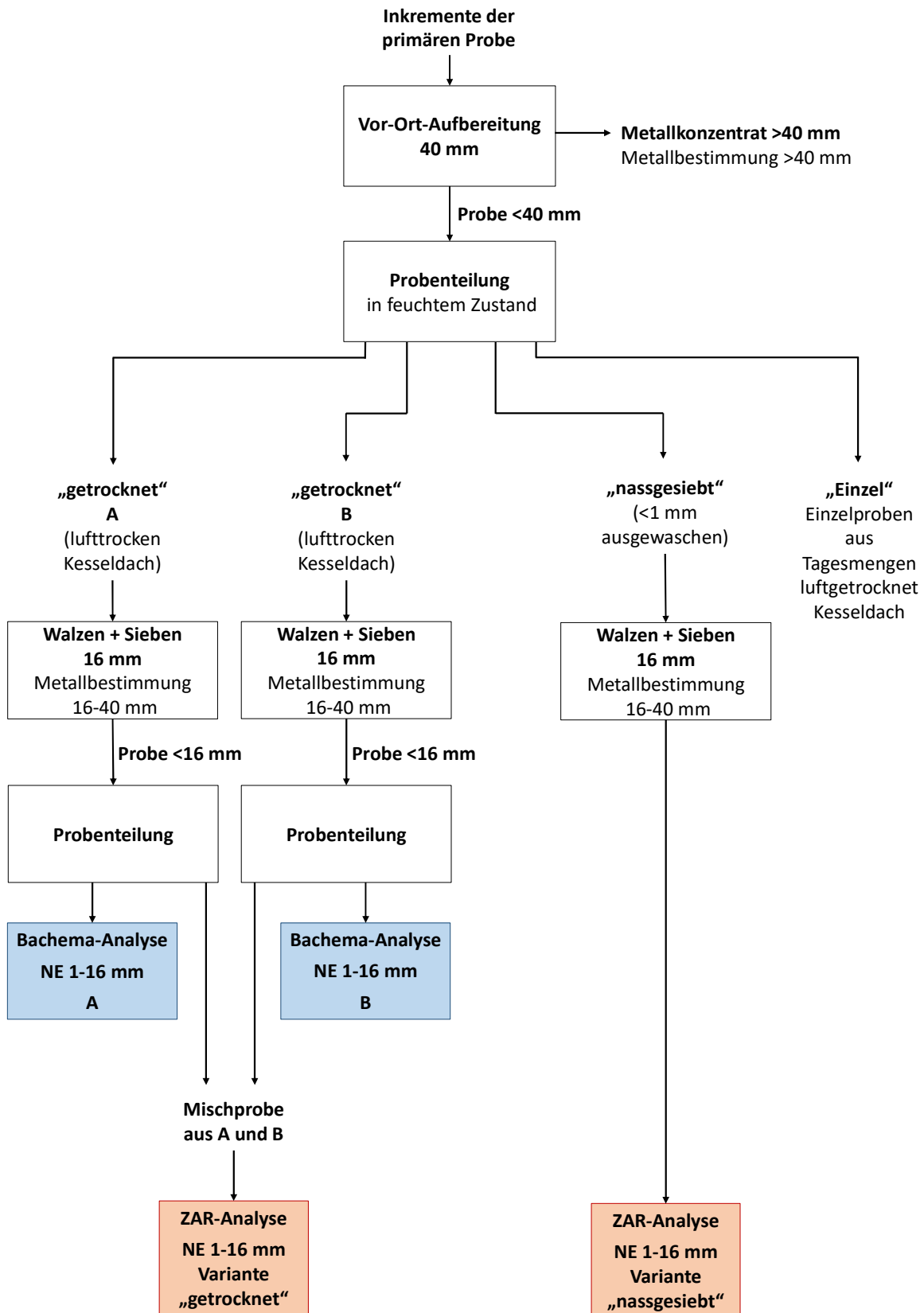


Abb. 25: Konzept für die Untersuchung der Schlacken von Limeco und KVA Winterthur mit dem Vergleich der Probenvorbereitung durch Trocknen oder Nasssieben, der Doppelbestimmung mit der Bachema-Methode zum Prüfen der Wiederholstreuung und der Einzelinkrementanalysen zum Abschätzen der Probenahmestreuung.

Mittels der Bachema-Analysen A und B der getrockneten Proben wurde die Wiederholstreuung des ganzen Astes von der Probenteilung im feuchten Zustand <40 mm bis inklusive Bachema-Analyse erfasst. Eine niedrige Wiederholstreuung würde sowohl die Probenteilung bei <40 mm als auch sämtliche folgende Bearbeitungsschritte inklusive Bachema-Analyse als verlässlich bestätigen. Die Mischproben aus den getrockneten Proben A und B diente zum Vergleich der Probenvorbereitung gegenüber der Variante mit Nasssiebung.

3.7 Probenahme für die Analysenkampagne September 2022

Die Probenahmestellen und -techniken wurden für alle fünf Schlacken von der ersten Kampagne beibehalten (Beschreibungen unter 3.4.4 bis 3.4.9). Bei der Schlacke von ERZ entfiel aber bei der "kleinen" Probenahme das Herstellen des "Vorprobenmaterials" durch Mengenteilung ab Containerstation ERZ. Die Proben wurden aus 'normal' befüllten Containern entnommen.

3.7.1 Probenzahlen, Probenmassen und Inkrementzahlen

Die Zielgrößen und realisierten Quantitäten für die Inkrementzahlen und primären Probenmassen sind in der Tab. 10 zusammengestellt. Gründe für die Abweichungen zwischen Plan- und Ist-Werten sind unten bei den Beschrieben der Probenahmen je KVA angeführt.

Tab. 10: Zielwerte und realisierte Werte bei der Probenahme zur Kampagne September 2022: Inkrementzahlen und primäre Probenmassen.

		ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO
Schlackenmasse (Grundgesamtheiten) während Probenahmekampagne (KW 35-37, außer ERZ: KW 34-36)						
Masse roh	[t]	2 077	311	1 141	2 466	1 790
Probenmasse (roh)		Probe "klein"	Probe "klein"			Probe "klein"
Plan	[kg]	800	800	1 100	1 950	800
Ist	[kg]	370	640	891	1 786	897
Anzahl Inkremente						
Plan	[1]	10	10	10	10	10
Ist	[1]	7	10	10	10	10

3.7.1.1 Probenahme ERZ

In der Kampagne September 2022 wurden eine "große" und eine "kleine" Probenahme parallel durchgeführt. Die "kleine" Probenahme erfolgte aus zufällig ausgewählten Containern, die an der Station 12 der Schlackenverladung ERZ befüllt wurden. (Anmerkung: In Station 11 wurde gleichzeitig das "Vorprobenmaterial" für die "große" Probenahme gesammelt.)

Für die Zufallsauswahl wurde die erwartete Containersequenz von Station 12 (115 Stück) zunächst in zehn Abschnitte geteilt. Aus jedem Abschnitt wurde ein Container zufällig gewählt. Das ergibt eine "gleichmäßige" Verteilung über den gesamten Probenahmezeitraum überlagert mit einer Zufallskomponente, um tatsächlich gleiche Abstände zu vermeiden. Bei ERZ wurden während der Kampagne die Container aus der Station 12 gezählt und es wurde jeweils anhand der Container-Identifikationsnummern an die ZAV Recycling AG gemeldet, welche Container für die "kleine" Probenahme verwendet werden sollen. Für jeden Container wurde außerdem eine Zugriffszeit für den Probenahmevergange beim Entleeren festgelegt, d.h. eine Zeitspanne in Minuten ab Start Containerentleerung bis zum Start der Probenahme. Diese Zugriffszeiten wurden innerhalb der erwarteten Entleerdauer von 28 min für Containern mit 19 to Inhalt zufällig ausgewählt. Für die Zielmasse von 80 kg je Inkrement bei einer Entleergeschwindigkeit von 40 t/h ergaben sich 8 sec Sammeldauer für die Entnahme eines Inkrements an der Probenahmestation.

Durch Kommunikationsfehler sind die Container, die für die Inkremente 4, 9 und 10 beprobt werden hätten sollen, frühzeitig, ohne Probenahme oder für die "große" Probenahme entleert worden. Es wurde entschieden, dafür keinen Ersatz zu schaffen, sondern die "kleine" Probe nur aus sieben Inkrementen zu bilden (parallel zur "großen" Probe). Aus welchem Grund die Probenmasse weit unter Plan geblieben ist (Plan bei 7 Inkrementen: 560 kg, Ist-Masse 366 kg), ist unklar. Die Streuungen der Inkrementmassen sind zwar hoch, Minimum und Maximum liegen bei 37 kg und 97 kg, trotzdem spricht die erreichte Masse von 65 % der Zielmasse für eine systematische Abweichung. (Anmerkung: Bei der "großen Probenahme mit 49 realisierten Inkrementen wurde eine durchschnittlichen Inkrementmasse von 76 kg statt 100 kg erreicht.) Auch bei der Probenahme der Schlacke KVA Horgen wurde die Zielmasse um 20 % unterschritten. Mögliche Ursachen sind ein geringerer Massenfluss an der Probenahmestelle als von der Bandwaage (Dosiereinrichtung) gemessen und/oder eine zu kurze Sammeldauer. Eine kurze Sammeldauer von acht Sekunden so zu realisieren, dass die gesammelte Menge tatsächlich der Menge von acht Sekunden normaler Bandgeschwindigkeit entspricht, ist auf Grund der Trägheit beim Anlaufen und Anhalten des Bandes schwierig. Die Inkremente wurden über die ganze Probenahmekampagne in einem Container gesammelt.

3.7.1.2 Probenahme KVA Horgen

Die Probenahme erfolgte nach Plan mit 10 Inkrementen aus 10 Containern und einer Zielmasse von 800 kg (primäre Probe). Die Inkrementmassen schwankten zwischen 49 kg und 78 kg. Die Zielmasse wurde nicht erreicht. Es wurden insgesamt 640 kg gesammelt, das sind 80 % der Zielmenge. Die Aussagekraft der Probe ist dadurch nicht eingeschränkt.

3.7.1.3 Probenahme KEZO

Die Sammeldauer für die Entnahmen der Inkremente der KEZO Schlacke wurde auf eine Minute sieben Sekunden berechnet, um eine Zielmasse von 800 kg bei 10 Inkrementen zu erreichen. Die Massen bewegten sich zwischen 49 kg und 139 kg. Die Zielmasse der primären Probe wurde um ca. 100 kg überschritten. 8 Inkrement wurden genau nach Zeitplan entnommen, zwei aus betrieblichen Gründen um einige Stunden verschoben.

3.7.1.4 Probenahme Limeco

Die Probenahmen bei Limeco wurden nach Plan durchgeführt. Die Inkrementmassen schwankten wie erwartet sehr stark (15 kg bis 241 kg). Anders als bei der ersten Untersuchungskampagne wurde statt zweier aufeinanderfolgender Schübe von den Entschlackern jeweils nur ein Schub aufgefangen (abwechselnd von Linie 1 und 2). Trotz der sehr hohen Mengestreueung lag die Probenmasse relativ nahe am erwarteten Wert (81 %). Eine Evaluierung der Probenahme findet sich in 4.2.3.2.

3.7.1.5 Probenahme KVA Winterthur

Wie bei Limeco wurde an der KVA Winterthur je ein Schub vom Entschlacker als Inkrement gesammelt (auch abwechselnd von den beiden Verbrennungslinien). Die Entnahmen der 10 Inkremente wurden planmäßig durchgeführt. 84 kg bis 254 kg. Mit 1 786 kg wurde die erwartete Masse zu 92 % erreicht. Eine Evaluierung der Probenahme findet sich in 4.2.3.2.

3.8 Probenaufbereitung und Analyse in der Kampagne September 2022

Im Folgenden ist zunächst das Konzept beschrieben, das verwendet wurde, um alle Fragestellungen bearbeiten zu können. Von den Vorgangsweisen selbst sind im Anschluss nur jene beschrieben, die gegenüber der Kampagne November 2021 geändert wurden oder neu aufgenommen wurden.

3.8.1 Einzelinkrementanalysen zur Abschätzung der Probenahmestreuung bei Limeco und KVA Winterthur

Von den im Aufbereitungszustand <40 mm abgezweigten Proben der einzelnen Inkremente 1, 5, 7, 9 und 10 wurden die NE-Metallgehalte 16-40 mm durch Walzen, Sieben und Sortieren bestimmt, der Rest <16 mm wurde jeweils vollständig (keine Teilung) bei Bachema auf "NE"-Metall 1-16 mm untersucht. Nachsortierungen der "NE"-Metallfraktionen von der Bachema-Analyse wurden nicht gemacht. Zum Auswerten der Probenahmestreuung bei stark variierenden Inkrementmassen wurde eine gewichtete Standardabweichung berechnet. Davon gibt es zwei Varianten für zwei verschiedenen Anwendungsfälle je nachdem, ob die Sicherheit der Einzelwerte mit den Gewichten zusammenhängt oder nicht. (Das wäre z.B. der Fall, wenn die Probenmassen so nahe dem Limit wären, dass die Probenahmestreuung bei den kleinen Inkrementen hauptsächlich der unzureichenden Menge zuzuordnen wäre, und nicht der zeitlichen Schwankung der NE-Metallgehalte in der Schlacke.) Hier wurde die Variante angewendet, die für Sachverhalte gilt, in denen die Einzelwerte die gleiche Unsicherheit aufweisen. Das heißt, die Sicherheit der Inkrementeinzelwerte hängt näherungsweise nicht von der Probenmasse ab, sondern die Variation der Messwerte stammt hauptsächlich von der zeitlichen Variation im Schlackenstrom. Diese gewichtete Standardabweichung wird folgendermaßen berechnet:

$$s_{\text{gewichtet}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i x_i^2 * \sum_{i=1}^n w_i - (\sum_{i=1}^n w_i x_i)^2}{(\sum_{i=1}^n w_i)^2 - \sum_{i=1}^n w_i^2}}$$

mit

$s_{\text{gewichtet}}$ gewichtete Standardabweichung für die Situation "Sicherheit der Einzelwerte unabhängig von Gewichten

n Anzahl der Einzelwerte

w_i Gewichtung für Einzelwert i , hier: Inkrementmasse (TS) des Inkrements i

x_i Einzelwert i , hier der NE-Metallgehalte im Inkrement i

3.8.2 Aufbereitung und Analyse der Nassschlackenproben

Die Nassschlackenproben wurden Inkrement für Inkrement jeden Vormittag in der ersten Stufe aufbereitet. Das heißt, dass die einzelnen Inkremente maximal 24 Stunden bis zur Aufbereitung gelagert wurden. Die erste Aufbereitung wurde am Gelände der KVA Winterthur nach Anleitung von IBS durch Mitarbeiter der GEO Partner AG und Spross AG durchgeführt. Diese Vor-Ort-Aufbereitung wurde gegenüber der ersten Kampagne stark vereinfacht, um eine rasche Bearbeitung ohne besondere Gerätschaften zu ermöglichen und pro Tag einfach handhabbare Probenmengen zu erhalten. Die Vor-Ort-Aufbereitung hat zum Ziel, die Schlacke auf <40 mm zu zerkleinern, die Metalle >40 mm zu separieren und eine Probenteilung vorzunehmen. Die Vorgangsweise bei der Vor-Ort-Aufbereitung und der weiteren Bearbeitung waren wie folgt:

Vor-Ort-Aufbereitung

Das Probenmaterial wurde zuerst über ein 40 mm Wurfgitter gesiebt. Grobe Metalle >40 mm wurden dabei, sofern sie sauber abgeklopft werden konnten, aussortiert. Das restliche Überkorn >40 mm wurde mit der geschlossenen Schaufel des Sperrmüllkrans zerstoßen. (In diesem Bereich um den Kran ist der Boden mit Stahlplatten belegt.) Das zerstoßene Material wurde zurück auf das Wurfgitter geschaufelt, um den zerkleinerten mineralischen Anteil abzusieben. Saubere Metalle >40 mm wurden wieder ausgeklaubt. Zerstoßen und Sieben wurde so lange wiederholt, bis nur noch saubere Metalle und unverbrannte Teile >40 mm als Überkorn vorlagen.

Das Probenmaterial <40 mm wurde in sich gemischt und dann geteilt. Zum Mischen wird ein Haufen in alle Richtungen auseinandergezogen und schließlich in der Mitte ein Loch bis zum Boden ausgegraben. Das Material davon wird ringsum auf das andere Material verteilt. Im Anschluss wird von außen ringsum das Material in die Mitte geschaufelt, bis wieder ein stumpf kegelförmiger Haufen entstanden ist. Der Mischvorgang wird wiederholt. Der gemischte Haufen wurde durch inkrementierendes Schaufeln geteilt und zwar auf Achtel (Limeco) bzw. Sechzehntel (KVA Winterthur) durch dreimaliges bzw. viermaliges Halbieren.

Die beiden Proben A und B für die Trocknungsvariante wurden auf Baumwoll-Leintüchern am Kesseldach ausgebreitet. Innerhalb eines Tages werden diese Proben staubtrocken und können am Folgetag in Kübel abgefüllt werden, bevor die nächsten Proben zum Trocknen aufgelegt werden. Auch die Einzelinkrementproben wurden jeweils täglich zum Trocknen am Kesseldach aufgebracht. Für die Einzelinkrementproben wurden bei der Probenteilung so viele Aliquote zusammengenommen, dass jeweils eine Menge von 20 kg oder mehr vorlag.

Nasssiebung

Die Proben wurden direkt nach der Teilung von der KVA Winterthur zu Bachema gebracht, wo sie sofort nass gesiebt wurden. Um den Aufwand zu reduzieren, wurde bei 1 mm statt 0,2 mm gesiebt und der ausgewaschene Feinanteil verworfen. (Anmerkung: Beim Nasssieben von KVA-Schlacke bei 0,2 mm setzt sich meist das Sieb zu. Aus diesem Grund wurde entschieden, den Vergleichstest der Aufbereitungsvarianten Nasssiebung vs. Trocknung auf die Körnung >1 mm zu beschränken.) Das nassgesiebte Material wurde jeweils in einem Leintuch auf einem Rost abtropfen lassen und dann im Trockenschrank bei 105°C getrocknet.

Aufbereitungsstufe 16 mm und Bestimmung der Metallgehalte >16 mm

Sowohl die Trocknungsproben <40 mm A und B als auch die nassgesiebten Proben wurden durch Walzen und Absieben bei 16 mm bearbeitet. (Dazu wurden die Mengen aller 10 Inkremente jeweils gemeinsam als eine Probe verarbeitet.) Die Metalle 16-40 mm, sowie die Metalle >40 mm aus der Vor-Ort-Aufbereitung wurden sortiert und gewogen. Die Arbeitsweise der Aufbereitung und Sortierung entsprach der für die Trockenschlackenproben bei der ersten Kampagne (siehe 3.5.2.1). Anders als bei der ersten Kampagne mussten die NE-Metalle nicht nachgereinigt werden, weil die Verschmutzung durch die rasche Trocknung der Proben viel geringer war. Der Anteil potentiell metallhaltiger Schlackenstücke war gering. Einzelne Metallteile mit Schlackenanhaftungen wurden mit einem Hammer abgeklopft. Das Aufarbeiten von Metall-/Schlacke-Verbunden und Schlackenstücken konnte damit gegenüber der ersten Kampagne entfallen.

Mengenübersicht

Die Probenmassen der verschiedenen Bearbeitungsstufen und die Mengen an Metallkonzentraten und Sortierfraktionen sind folgend zusammengefasst:

Tab. 11: Mengenübersicht Probenaufbereitung und Metallseparation >16 mm, Nassschlackenproben, September 2022.

		Limeco			KVA Winterthur		
primäre Probe	[kg FS]	891			1 786		
daraus							
Metallkonzentrat >40 mm	[kg FS]	36,42			52,40		
sortiert:							
NE-Metall >40 mm	[kg TS]	1,27			1,98		
VA-Stahl >40 mm	[kg TS]	3,08			7,49		
Fe-Metall >40 mm	[kg TS]	26,84			38,49		
Unverbranntes >40 mm	[kg TS]	2,07			2,41		
Wicklungen >40 mm	[kg TS]	0,15			0		
Mineralisches	[kg TS]	1,25			0,37		
		Trocknungsproben		Nasssiebung	Trocknungsproben		Nasssiebung
		A	B		A	B	
Probe <40 mm	[kg TS]	89,95	96,65	90,25	99,00	96,90	99,89
Probe <40 mm, nassgesieb	[kg TS]			67,60			75,49
Auswaschverlust <1 mm	[%]			25			24
daraus							
Metallkonzentrat 16-40 mm	[kg TS]	2,1	2,3	2,1	2,4	2,45	2,55
sortiert:							
NE-Metall 16-40 mm	[g TS]	509,5	600,2	574,7	789,3	571,4	803,4
VA-Stahl 16-40 mm	[g TS]	62,6	30,4	96,0	260,0	98,1	85,0
Fe-Metall 16-40 mm	[g TS]	1 329,9	1 475,2	1 314,0	1 182,0	1 641,9	1 462,4
Unverbranntes 16-40 mm	[g TS]	73,0	105,2	50,8	52,7	36,3	36,9
Wicklungen 16-40 mm	[g TS]	0	13,0	0	0	0	73,9
Batterien 16-40 mm	[g TS]	18,6	19,3	28,2	29,6	73,1	13,1
Mineralisches Reinkorn	[g TS]	44,3	41,7	7,7	79,9	2,8	34,6
Schlacke	[g TS]	41,0	31,8	5,3	25,7	16,9	13,5

3.8.3 Aufbereitung und Analyse der Trockenschlackenproben

Die Proben der Trockenschlacken wurden nach demselben Korngrößen-, Mengen- und Bearbeitungskonzept aufbereitet wie die Nassschlackenproben. Die primären Proben wurden zunächst auf <40 mm zerkleinert. Zum Brechen des Überkorns >40 mm wurde allerdings kein Krangleifer verwendet, sondern eine Vibrationswalze auf einer Stahlunterlage. Das Material <40 mm wurde in sich gemischt und auf jeweils zwei Teilmengen A und B zu 1/8 geteilt (bzw. auf 1/6 bei der Probe ERZ, wegen der primären Probenmasse unter Plan). Mit den Teilproben wurde die Zerkleinerung auf <16 mm samt der Metallbestimmung 16-40 mm durchgeführt. Die Probenmengen und gewonnenen Mengen an Metallkonzentraten und -fraktionen sind wie folgt:

Tab. 12: Mengenübersicht Probenaufbereitung und Metallseparation >16 mm, Trockenschlackenproben, September 2022.

		ERZ		KVA Horgen		KEZO	
primäre Probe	[kg TS]	370		640		897	
daraus							
Metallkonzentrat >40 mm	[kg TS]	3,81		4,26		8,58	
Betonbrocken	[kg TS]	5,30		---		---	
sortiert:							
NE-Metall >40 mm	[kg TS]	0,792		0,141		0,670	
VA-Stahl >40 mm	[kg TS]	1,203		2,534		2,769	
Fe-Metall >40 mm	[kg TS]	0,780		1,522		4,254	
Unerbranntes >40 mm	[kg TS]	0,299		0,065		0,059	
Wicklungen >40 mm	[kg TS]	0,705		0		0,662	
Batterien >40 mm	[kg TS]	0		0		0	
Mineralisches Reinkorn	[kg TS]	0,027		0		0	
		A	B	A	B	A	B
Probe <40 mm	[kg TS]	61,15	59,50	79,10	85,40	107,80	115,60
daraus							
Metallkonzentrat 16-40 mm	[kg TS]	1,44	1,25	1,50	2,49	2,06	2,13
sortiert:							
NE-Metall 16-40 mm	[g TS]	612,6	713,4	616,3	797,7	493,0	569,9
VA-Stahl 16-40 mm	[g TS]	92,2	72,7	94,7	157,0	159,0	128,5
Fe-Metall 16-40 mm	[g TS]	433,1	300,0	519,6	873,2	980,6	841,9
Unverbranntes 16-40 mm	[g TS]	9,3	6,0	8,2	8,5	2,3	2,2
Wicklungen 16-40 mm	[g TS]	14,7	0	12,1	16,6	0	0
Batterien 16-40 mm	[g TS]	54,0	29,4	72,2	60,2	0	19,3
Mineralisches Reinkorn	[g TS]	144,4	117,6	63,7	226,3	127,0	100,8
Schlacke	[g TS]	81,4	14,4	113,2	347,5	293,8	463,2

3.8.4 Probenteilung allgemein

In der zweiten Kampagne wurden sämtliche Probenteilungen in allen Korngrößenstufen durch inkrementierendes Schaufeln und nicht mit Riffelteilern durchgeführt, mit Ausnahme der Probenteilungen bei der Bachema-Analyse. Für Probenmaterial <16 mm sind wegen der erforderlichen Breiten der Schächte nur Riffelteiler mit acht oder zehn Schächten verfügbar. D.h. jede Teilmenge wird aus nur vier oder fünf "Längsstreifen" des Materialstroms zusammengesetzt. Falls im Einlauf des Teilers Strähnen unterschiedlicher Zusammensetzung auftreten, z.B. durch Entmischung nach Kornform beim Fließen aus dem Aufgabebehälter, könnten Verzerrungen der Zusammensetzungen der Teilmengen auftreten. Ob dies tatsächlich passiert, ist unbekannt und wurde nicht untersucht. Die Umstellung von Riffelteiler auf inkrementierendes Schaufeln erfolgte ohne konkreten Nachweis eines Fehlers. Bei den Bachema-Analysen der ersten Kampagne traten überraschend hohe Streuungen auf, die entweder von der Probenteilung mit dem Riffelteiler vor der Analyse oder der Analyse selbst stammten. Daraufhin wurde die Probenteilung, aber auch die Vorgangsweise bei der Analyse verändert, um mögliche Fehlerquellen auszuschalten (siehe nächsten Punkt). Das Problem der hohen Streuungen wurde dadurch behoben, die Ursache blieb aber unerkannt.

3.8.5 Bachema-Methode modifiziert zur Bestimmung der "NE"-Metalle 1-16 mm

In der ersten Kampagne wurden bei den Bachema-Analysen relativ große Streuungen beobachtet, wobei (im gewählten Untersuchungsplan) nicht eruiert werden konnte, ob die Streuungen jeweils von der vorgelagerten Probenenteilung oder der Analyse selbst stammten. Eine nachträgliche Klärung der Streuungsursache wurde nicht unternommen. In der zweiten Kampagne wurden aber, sowohl bei der Probenenteilung im Vorfeld als auch bei der Bachema-Analyse alle mutmaßlichen Streuungsquellen entschärft.

Das Grundkonzept der Bestimmungsmethode und die Korngrößenstufen wurde gegenüber der "originalen" Bachema-Analyse (vergl. 3.5.4) nicht geändert. Die Änderungen betreffen nur die Probenenteilungsschritte nach dem Brechen auf <8 mm und <2 mm, um Streuungen aus diesen Teilungen möglichst zu vermeiden. Ursprünglich arbeitete die Bachema-Methode mit fixen Einwaagen für das Probenmaterial <8 mm (5 kg) bzw. <2 mm (2,5 kg). Diese Mengen wurden so hergestellt, dass jeweils zunächst mit dem Riffelteiler auf die ungefähre Masse geteilt wurde und dann die Zielmasse durch Ergänzen oder Herausnehmen mit einer kleinen Schaufel eingestellt wurde. Das Korrigieren auf die Zielmasse ist kritisch zu sehen, weil es sich nicht um eine "korrekte" Teilungstechnik handelt. Mit der Modifikation wurden daher die fixen Massen durch fixe Teilungsverhältnisse ersetzt nämlich 1/4 auf der Zerkleinerungsstufe <8 mm und 1/2 auf der Stufe <2 mm. Zusätzlich wurde gemeinsam mit Bachema die genaue Vorgangsweise beim Teilen festgelegt.

Es liegt in der Natur der Metallseparation durch Brechen und Aussieben, dass das mineralische, feine Probenmaterial, das abgesiebt wird, von Brecherdurchlauf zu Brecherdurchlauf metallreicher wird. Das heißt, im Gebinde, in dem das zerkleinerte, abgesiebte Probenmaterial gesammelt wird, liegt zuunterst eine große Menge relativ metallarmen Materials und obenauf, womöglich in "Nestern" wenig metallreiches. Für die Teilung ist das eine schlechte Ausgangssituation. Es wurde daher festgelegt, dass das Material, bevor es in den Teiler geht, wenigstens in den oberen 10 cm mit einer Schaufel durchmischt werden muss, damit allfällige Nester von Metallplättchen aufgelöst werden. Außerdem wurde genau festgelegt, wie und aus welchen Gefäßen das Material in den Teiler geben wird. So konnte sichergestellt werden, dass der Materialstrom senkrecht und mittig auf die Schächte trifft und sich nirgendwo Material staut.

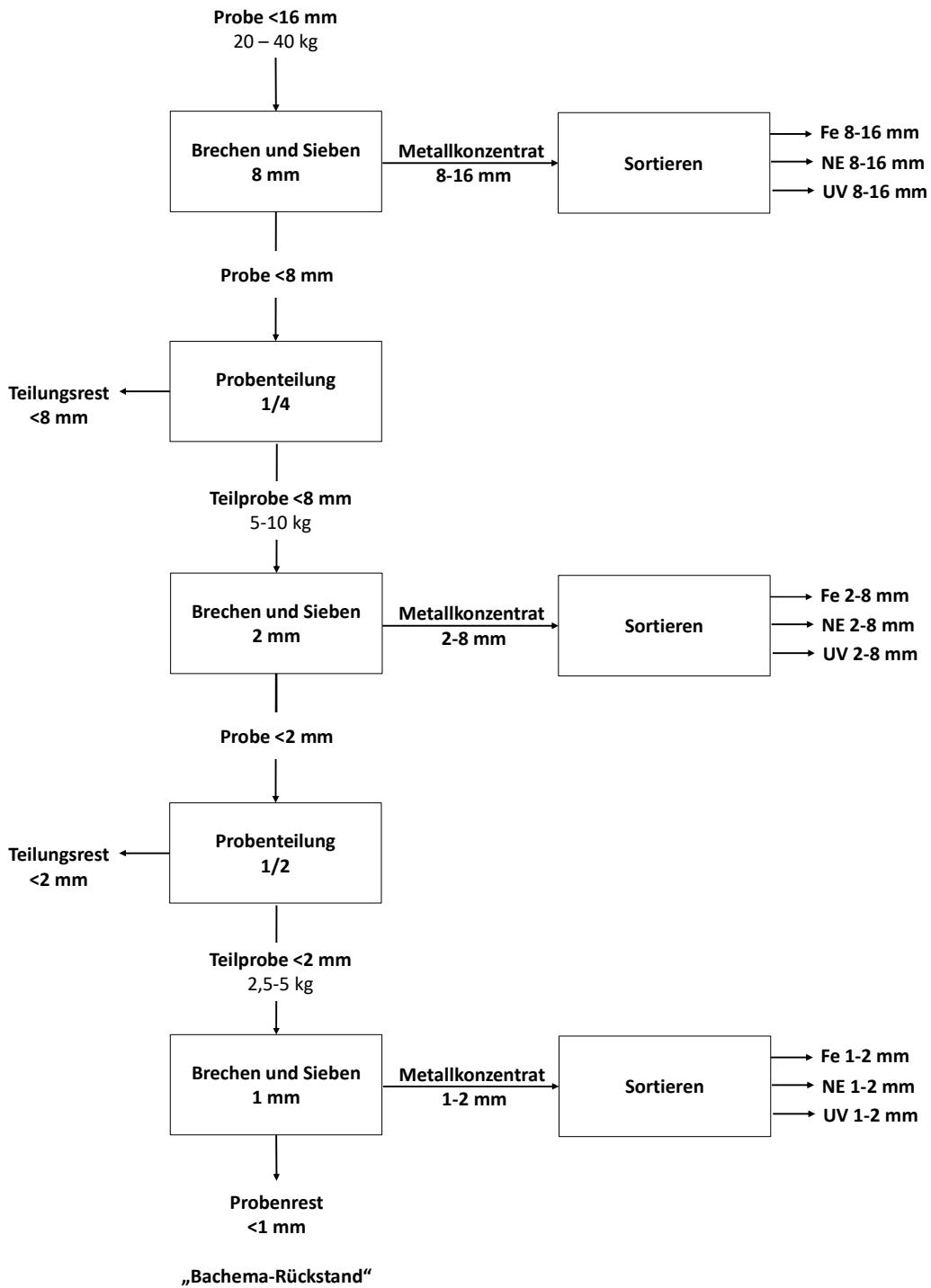


Abb. 26: Ablaufschema der Bestimmung von "NE"-Metallen 1-16 mm auf NE-Metall nach der modifizierten Bachema-Methode.

3.8.6 NE-Metallbestimmung mit der ZAR-Methode in der Kampagne September 2022

Anders als in der ersten Kampagne wurde in der Körnung 5-16 mm auf das Abtrennen der magnetischen Schlacke vor der NE-Metallabscheidung verzichtet. Das ist möglich, weil das grobkörnige Material so dünn gestreut über den Wirbelstromscheider gefahren werden kann, dass sich die Körner (d.h. die magnetischen Teile die NE-Metalle) nicht beeinflussen. Die Übersicht über die eingesetzten Probenmengen und abgetrennten NE-Metalle ist in der Tab. 13. gegeben.

Die Trockenschlackenproben wurden bei der ZAR-Analyse bei 16 mm abgeseibt, obwohl dieses Probenmaterial das Unterkorn vom 16 mm Wurfgitter darstellt. Die Siebung am 16 mm Cuccolini-Schwingsieb ergab eine merkliche Menge an "Überkorn", siehe Tab. 13. (Anmerkung: Beim Sieben über das Wurfgitter gelangen offensichtlich Körner in der Nähe der Korngrößengrenze leichter ins Unterkorn als beim Schwingsieb. Möglicherweise spielt hier auch die Art des Siebbodens eine Rolle: beim Wurfgitter wird ein gewebtes Drahtgitter verwendet, beim Schwingsieb ein auf Quadratlochung gestanztes Blech.) Die NE-Metalle >16 mm vom Cuccolini-Sieb wurden händisch aus der Siebfraction aussortiert und gewogen. In der Auswertung wurden diese NE-Metalle der NE-Metallfraktion 5-16 mm zugerechnet, damit die 16 mm Korngrößengrenzen überall einheitlich der 16 mm Wurfgitter-Siebung entspricht. Die Nassschlackenproben wurden im Zuge der ZAR-Analyse nicht am 16 mm Cuccolini-Sieb abgeseibt. Die Vorgangsweise bei Nass- und Trockenschlackenproben ist hinsichtlich der Messung der NE-Metalle 5-16 mm (gemessen an der Wurfgitter-Siebung) als gleichwertig zu betrachten.

Bei den Nassschlackenproben wurde die Korngrößenklasse 0,2-1 mm nicht analysiert, weil beim Nasssieden aus Gründen der Vereinfachung die Korngrößen <1 mm ausgewaschen wurden. (Anmerkung: ein 0,2 mm Sieb setzt sich leicht zu beim Nasssieden von KVA-Schlacke) Außerdem wurde in der Planungsphase vermutet, dass die getrockneten, nicht nassgesiebten Proben ohnehin in der Korngrößenklasse 0,2-1 mm nicht analysierbar wären. (Anmerkung: Das ist wahrscheinlich ein Irrtum. Die Versuche (siehe 4.4) legen nahe, dass zumindest ab 0,5 mm die Abtrennung sauberer NE-Metalle aus getrockneten Proben möglich ist.)

Tab. 13: Mengenübersicht NE-Metallbestimmung, ZAR-Methode, Kampagne September 2022. (m. S. = magnetische Schlacke, a. S. = aufbereitete Schlacke)

		KVA						
		ERZ	Horgen	Limeco		KVA Winterthur	KEZO	
		Trocknung Nasssieb. Trocknung Nasssieb.						
Eingang 0-16 mm	[kg]	59,09	40,56	95,24	66,75	97,81	75,1	55,17
>16 mm	[kg]	2,1	2,6	0	0	0	0	3,2
davon NE-Metall	[kg]	0,207	0,197	0	0	0	0	0,121
5-16 mm	[kg]	23	18	34	34	34	33	25
m. S. 5-16 mm	[kg]	generell keine Abtrennung magnetischer Schlacke bei Körnung 5-16 mm						
a. S. 5-16 mm	[kg]	21	17	32	32	33	32	24
	[in % von 5-16 mm]	92,3	94,1	94,4	94,7	95,7	95,6	96,4
NE 5-16 mm	[kg]	1,76	1,07	1,90	1,81	1,47	1,44	0,89
	[in % von 5-16 mm]	7,7	5,9	5,6	5,3	4,3	4,4	3,6
1-5 mm	[kg]	19	12	40	29	42	37	15
m. S. 1-5 mm	[kg]	3,0	2,7	12,0	7,6	7,2	9,3	3,6
a. S. 1-5 mm	[kg]	14,8	8,3	27,1	20,3	33,8	26,8	11,0
	[in % von 1-5 mm]	79,0	72,4	67,8	70,1	80,4	72,4	73,0
NE 1-5 mm	[kg]	0,90	0,52	0,93	1,02	1,03	0,93	0,42
	[in % von 1-5 mm]	4,8	4,5	2,3	3,5	2,4	2,5	2,8
0,2-1 mm	[kg]	11	6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	8
m. S. 0,2-1 mm	[kg]	1,8	2,1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2,8
a. S. 0,2-1 mm	[kg]	8,5	3,8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	5,1
	[in % von 0,2-1 mm]	80,5	63,2					63,8
NE 0,2-1 mm	[kg]	0,216	0,098	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,070
	[in % von 0,2-1 mm]	2,1	1,6					0,9
0-0,2 mm	[kg]	5	2	---	---	---	---	4
0-1 mm	[kg]			21	4	22	5	

4 Ergebnisse

4.1 Massen verbrannter Abfälle und angefallener Schlacken Kampagne November 2021 und September 2022

In den beiden nachfolgenden Tabellen ist angeführt, wieviel Abfall insgesamt je KVA während der beiden Probenahmekampagnen verbrannt wurde und wie sich diese Abfälle nach Arten zusammensetzten. Zum Vergleich sind auch die Werte für die Gesamtjahre 2021 und 2022 in die Tabelle aufgenommen worden (sämtliche Daten sind vom ZAV zur Verfügung gestellt).

Tab. 14: Abfall- und Schlackenmengen je KVA während der Untersuchungskampagne Nov. 2021 und dem Gesamtjahr 2021 sowie die Anteile der Abfallarten an den verbrannten Abfällen.

		ERZ		KVA Horgen		Limeco		KVA Winterthur		KEZO	
		KW 44-46	2021	KW 44-46	2021	KW 44-46	2021	KW 44-46	2021	KW 44-46	2021
Abfallmenge	[t]	15 069	259 070	2 126	39 737	5 421	95 055	12 211	185 555	10 971	180 676
Anteile Abfallarten											
Altholz/Siebüberlauf	[%]	3,5	2,7	0,2	0,02	0	0,1	6,6	9,3	3,9	5,9
Kehricht zugewiesen	[%]	61,1	59,2	89,4	88,9	43,9	43,9	19,3	22,4	36,5	39,1
Bau-/Produktionsabfälle	[%]	25,1	26,3	10,3	10,8	46,4	47,5	53,1	47,2	47,3	40,6
Abfallimporte	[%]	5,6	5,4	0	0	2,9	2,7	16,8	12,5	2,0	1,4
RESH FE/EL (Sonderabfall)	[%]	2,9	2,1	0	0	2,1	1,8	1,9	2,2	5,6	7,8
übrige Sonderabfälle	[%]	0,8	4,1	0,05	0,3	2,1	1,5	1,0	6,1	2,2	4,1
entwässerter Klärschlamm	[%]	0,9	0,2	0	0	2,5	2,5	1,3	0,4	2,4	1,2
Schlackenmengen											
Masse Schlacke roh	[t]	2 411	38 831	312	4 999	1 300	20 828	3 279	46 880	2 136	38 560
<i>TS der rohen Schlacke</i>	[%]	100	100	100	100	85	85	86	86	100	100
Masse Schlacke TS	[t]	2 411	38 831	312	4 999	1 105	17 706	2 812	40 205	2 136	38 560
<i>kg Schlacke TS / t Abfall</i>	[kg/t]	160	150	147	126	204	186	230	217	195	213

Tab. 15: Abfall- und Schlackenmengen je KVA während der Untersuchungskampagne Sep. 2022 und dem Gesamtjahr 2022 sowie die Anteile der Abfallarten an den verbrannten Abfällen.

		ERZ		KVA Horgen		Limeco		KVA Winterthur		KEZO	
		KW 34-36	2022	KW 35-37	2022	KW 35-37	2022	KW 35-37	2022	KW 35-37	2022
Abfallmenge	[t]	13 769	242 382	2 162	38 467	5 150	94 409	9 244	185 807	10 142	170 501
Anteile Abfallarten											
Altholz/Siebüberlauf	[%]	1,8	1,8	0,3	0,01	0	0,1	7,4	3,9	2,7	2,4
Kehricht zugewiesen	[%]	63,2	61,0	86,4	87,9	44,6	42,8	25,2	27,5	39,1	44,1
Bau-/Produktionsabfälle	[%]	28,7	31,0	13,3	11,9	45,4	46,8	47,7	44,7	48,4	42,6
Abfallimporte	[%]	3,3	3,2	0	0,0	6,2	4,5	17,0	16,7	2,1	2,2
RESH FE/EL (Sonderabfall)	[%]	1,0	1,1	0	0,0	1,2	1,4	2,5	2,4	5,8	4,7
übrige Sonderabfälle	[%]	1,7	1,5	0	0,3	1,0	1,4	0,3	4,4	1,7	2,9
entwässerter Klärschlamm	[%]	0,2	0,4	0	0,0	1,5	3,0	0	0,4	0,3	1,0
Schlackenmengen											
Masse Schlacke roh	[t]	2 077	32 078	311	4 998	1 141	20 592	2 466	45 292	2 133	32 295
<i>TS der rohen Schlacke</i>	[%]	100	100	100	100	85	85	86	86	100	100
Masse Schlacke TS	[t]	2 077	32 078	311	4 998	970	17 506	2 115	38 843	2 133	32 295
<i>kg Schlacke TS / t Abfall</i>	[kg/t]	151	132	144	130	188	185	229	209	210	189

Die Aufstellung zeigt, dass die großen Posten an verbrannten Abfällen nämlich „Kehricht zugewiesen“ und „Bau-/Produktionsabfälle“ sowohl über beide Gesamtjahre als auch während der

Probenahmekampagnen ähnliche Anteile aufwiesen. Die größten Abweichungen zwischen Kampagne und Gesamtjahr in einer Größenordnung von 10 bis 15 % relativ sind bei KVA Winterthur und KEZO zu finden, wobei in beiden Jahren jeweils weniger Kehricht und mehr Bau- und Produktionsabfälle verbrannt wurden.

Insgesamt bestehen hinsichtlich der Anteile an Abfallarten sehr große Unterschiede von KVA zu KVA. Während sich z.B. bei Limeco „zugewiesener Kehricht“ und „Bau-/Produktionsabfälle“ etwa die Waage halten, macht der zugewiesene Kehricht bei KVA Horgen fast 90 % aus, in der KVA Winterthur aber nur zwischen 20 % und 30 %. Bei den kleineren Posten finden sich überdurchschnittliche Mengen „Abfallimporte“ und „Altholz/Siebüberlauf“ bei der KVA Winterthur bzw. RESH bei der KEZO.

In den unteren Teilen der Tabellen sind die Schlackenmengen aus den Probenahmezeiträumen und den Gesamtjahren 2021 und 2022 angeführt. Die Mengenangaben roher Nassschlacken sind dort mit den in der Probenahmekampagne Nov. 2021 ermittelten Wassergehalten auf Trockenmasse umgerechnet. Die Wassergehalte aus dem Kampagnenzeitraum 2021 wurden hier mangels anderer Angaben auch für Gesamtjahr 2021 und die Mengen aus 2022 als Rechenwerte verwendet. Bei KEZO liegen keine Wochenwerte für die Schlackenmengen vor, sondern Monatswerte. Die Mengen innerhalb der Kampagnenzeiträume sind aus den jeweiligen Monatswerten berechnet. Der Anfall an Schlacken-TS je Tonne verbrannten Abfalls ist unter den KVA insgesamt sehr verschieden. In den Probenahmekampagnen ist an der KVA Winterthur beispielsweise ca. 1,5-mal mehr Schlacken-TS je Tonne Abfall angefallen als an der KVA Horgen. Bei ERZ ist der Schlackenfall je Tonne verbrannten Abfalls ähnlich niedrig wie bei der KVA Horgen.

4.2 NE-Metallgehalte

Im Folgenden werden zuerst die über beide Kampagnen zusammengefassten Ergebnisse dargestellt (Punkt 4.2.1). Die Detailergebnisse aus erster und zweiter Kampagne sind in den Punkten 4.2.2 und 4.2.3 enthalten. Die in den Kampagnen integrierten Untersuchungen zur Methodik sind in eigenen Punkten 4.3 Vergleich Bachema- / ZAR-Methode und 4.4 Vergleich Probenvorbereitung für die ZAR-Analyse durch Nasssieben oder Trocken beschrieben.

4.2.1 Übersicht über die NE-Metallgehalte aus beiden Kampagnen und Vergleich zwischen den KVA

Datenstruktur

In der ersten Probenahmekampagne im November 2021 ist die Probenahme und Analyse doppelt durchgeführt worden (Proben A und B), um die Wiederholbarkeit der Bestimmung zu beobachten. Im Folgenden werden die Mittelwerte aus dieser doppelten Untersuchung als Ergebnis der Kampagne November 2021 verwendet. In der Kampagne vom September 2022 erfolgte die Bestimmung nur einfach.

In der ersten Kampagne sind "große" Probenahmen mit hohen Inkrementzahlen durchgeführt worden, um die Probenahmestreuung mit einem Sicherheitspolster auf alle Fälle niedrig zu halten. In der zweiten Kampagne wurde der Aufwand in der "kleinen" Probenahme deutlich reduziert. (Für die Mengenangaben siehe die Punkte 3.4.10 und 3.7.1.) Für die Schlacken von ERZ und KEZO liegen auch Ergebnisse von "großen" Probenahmen aus der zweiten Kampagne vor. Diese Daten können hier nicht verwendet werden, da die Daten nicht von allen beteiligten KVA-Betreibern gemeinsam erhoben wurden.

4.2.1.1 Ergebnisse aus den beiden Kampagnen

In der Tab. 16 sind im oberen Teil die Ergebnisse aus der ersten Kampagne angeführt und im unteren Teil die Ergebnisse von der zweiten. Alle NE-Metallgehalte sind angegeben als %-Werte bezogen auf die Rohschlacke (TS). Als "Basisanalyse" ist hier die gesamte Analysenprozedur bestehend aus (1) der Zerkleinerung auf <16 mm samt Bestimmung der NE-Metalle >40 mm und 16-40 mm und (2) der ZAR-Analyse für die Körnung 0,2-16 mm bezeichnet. Von der Basisanalyse sind alle separat bestimmten Ergebnisse je Korngrößenklasse extra angegeben. Für die Basisanalyse sind auch die Summen über die Korngrößenklassen angegeben, je einmal mit und einmal ohne die Fraktion NE-Metall 0,2-1 mm. (Anmerkung: Die Werte für das NE-Metall >1 mm sind hilfreich für Vergleiche mit Daten aus der Bachema-Analyse.)

Bei der ZAR-Analyse werden die NE-Metalle mit der Wirbelstromtechnik aussortiert und gewogen. Kleine NE-Metallkörner, die in Schlackenkörnern eingeschmolzen sind, bleiben im Probenrückstand. Die Probenrückstände 1-16 mm aus der ZAR-Analyse wurden deshalb mit der Bachema-Methode untersucht (inklusive Nachsortierung der Bachema-Metallfraktionen), um dieses Restmetall im ZAR-Rückstand zu bestimmen. Diese Werte sind unter "Rückstandsanalyse" in der Tab. 16 angegeben. Bei der Rückstandsanalyse mit der Bachema-Methode bleiben noch NE-Metalle <1 mm (zum Teil auch auf <1 mm gebrochene NE-Metallkörner) in den neuen Bachema-Rückständen. Für dieses freigebrochene Metall <1 mm in den Bachema-Rückständen wurde keine Separation angestrebt. Stattdessen wurde in diesen Rückständen das metallische Aluminium (Al met) mit der Wasserstoff-Methode gemessen. Genauso, allerdings nur in der Kampagne September 2022 wurde das Al met auch in den Rückständen 0,2-1 mm und der Schlackenstaubfraktion <0,2 mm von der ZAR-Analyse bestimmt. Die Summen aller dieser Al met-Gehalte sind als "Al met <1 mm, nicht abgetrennt im ZAR-Rückstand" angegeben. (Die Ergebnisse über die Al met-Messungen in den einzelnen Fraktionen sind bei den Detailergebnissen der Untersuchungskampagnen zu finden, für die erste Kampagne in Tab. 23 unter Punkt 4.2.2.1 und Tab. 37 in Punkt 4.2.3.1 für die zweite Kampagne.)

In der Tab. 16 werden die Summen der Gehalte aus Basisanalyse und Rückstandsanalyse als "Gesamtgehalte" ausgewiesen. Gesamtgehalt wird deswegen unter Anführungszeichen gesetzt, weil jeweils (kleine) Anteile auf die echten Gesamtgehalte fehlen. Diese Anteile sind vermutlich im Bereich um einen Zehntel %-Punkt, bei der Kampagne Nov. 2021 sind es die Fraktionen: NE im Schlackenstaub <0,2 mm, und im ZAR-Rückstand 0,2-1 mm, sowie das verbliebene NE-schwer-Metall <1 mm nach der Bachema-Rückstandsanalyse der ZAR-Rückständen 1-16 mm. Bei den Analysen der Kampagne September 2022 fehlen auf die Gesamtgehalte die NE-schwer-Metalle der Körnung <1 mm aus den ganzen Rückstandsanalysen und bei den Nassschlacken von Limeco und KVA Winterthur zusätzlich noch das per ZAR-Methode abtrennbare NE-schwer-Metall 0,2-1 mm. (Anmerkung: Das NE-Metall 0,2-1mm wurde bei den Nassschlacken nicht mit der ZAR-Methode bestimmt, weil das zum Zeitpunkt der Versuchsplanung aus den getrockneten Proben als aussichtslos erschien. Gleichzeitig wurde bei den nassgesiebten Proben die Kornklasse 0,2-1 mm wegen hohen Aufwands ausgespart. Zur letztlich überraschend guten NE-Metallabscheidung aus den getrockneten Proben siehe 4.4.)

Tab. 16: Übersicht über die Analysenergebnisse aus beiden Kampagnen. Werte in % TS Rohschlacke. (KVA geordnet nach abnehmendem NE-Metallgehalt)

Messung / NE-Fraktion	ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO
November 2021, groß					
Basisanalyse:					
NE >40 mm, abgetrennt (Walze + Sieb + Sortier.)	0,24	0,09	0,21	0,17	0,05
NE 16-40 mm, abgetrennt (Walze + Sieb + Sortier.)	0,98	0,80	0,82	0,81	0,57
NE 5-16 mm, abgetrennt ZAR	2,16	1,88	1,88	1,55	1,37
NE 1-5 mm, abgetrennt ZAR	1,19	1,01	0,81	0,70	0,67
NE 0,2-1 mm, abgetrennt ZAR	0,23	0,21	0,11	0,11	0,12
Σ NE abgetrennt >1 mm, Basisanalyse	4,57	3,78	3,72	3,23	2,66
<i>in % von "Gesamtgehalt"</i>	83	76	82	82	75
Σ NE abgetrennt >0,2 mm, Basisanalyse	4,81	4,00	3,83	3,34	2,78
<i>in % von "Gesamtgehalt"</i>	88	81	84	84	78
Rückstandsanalyse:					
NE 1-16 mm abgetrennt aus ZAR-Rückstand *	0,31	0,35	0,33	0,30	0,30
Al met ** <1 mm, nicht abgetrennt im ZAR-Rückst.	0,36	0,61	0,39	0,32	0,46
Σ NE, gemessen im ZAR-Rückstand	0,67	0,96	0,72	0,62	0,76
NE "Gesamtgehalt" ***	5,48	4,95	4,55	3,95	3,55
September 2022, klein					
Basisanalyse:					
NE >40 mm, abgetrennt (Walze + Sieb + Sortier.)	0,20	0,02	0,17	0,12	0,07
NE 16-40 mm, abgetrennt (Walze + Sieb + Sortier.)	1,00	0,79	0,58	0,71	0,44
NE 5-16 mm, abgetrennt ZAR	2,95	2,80	1,91	1,42	1,68
NE 1-5 mm, abgetrennt ZAR	1,35	1,15	1,01	0,95	0,70
NE 0,2-1 mm, abgetrennt ZAR	0,32	0,22	n.b.	n.b.	0,12
Σ NE abgetrennt >1 mm, Basisanalyse	5,50	4,77	3,66	3,20	2,89
<i>in % von "Gesamtgehalt"</i>	84	81	82	82	78
Σ NE abgetrennt >0,2 mm, Basisanalyse	5,82	4,99	n.b.	n.b.	3,01
<i>in % von "Gesamtgehalt"</i>	88	85	n.b.	n.b.	81
Rückstandsanalyse:					
NE 1-16 mm abgetrennt aus ZAR-Rückstand *	0,23	0,24	0,27	0,22	0,19
Al met <1 mm, nicht abgetrennt im ZAR-Rückst.	0,53	0,66	0,55	0,47	0,52
Σ NE, gemessen im ZAR-Rückstand	0,76	0,90	0,82	0,69	0,72
NE "Gesamtgehalt" ****	6,58	5,89	4,48	3,89	3,73

- * Analyse mittels Bachema-Methode samt Nachsortierung der Bachema-Metallfraktionen
- ** es fehlten: Beiträge von Schlackenstaub 0-0,2 mm und ZAR-Rückstand 0,2-1 mm
- *** nicht enthalten: NE- im Schlackenstaub 0-0,2 mm und im ZAR-Rückstand 0,2-1 mm; NE-schwer-Metall im Bachema-Rückstand der Rückstandsanalyse ZAR-Rückstände 1-16 mm
- **** nicht enthalten: NE-schwer-Metall im Schlackenstaub 0-0,2 mm und im ZAR-Rückstand 0,2-1 mm; NE-schwer-Metall im Bachema-Rückstand der Rückstandsanalyse ZAR-Rückstände 1-16 mm; bei Limeco und KVA Winterthur außerdem: durch ZAR-Methode abtrennbares NE-schwer-Metall 0,2-1 mm

Im Vergleich der ersten mit der zweiten Kampagne sind die Schlacken von Limeco und KVA Winterthur 'gleich', die der KEZO sehr ähnlich. Die Schlacken von ERZ und KVA Horgen hingegen enthielten im September 2022 um ca. 20 % mehr NE-Metall als im Nov. 2021 (siehe auch die relativen Angaben in Tab. 17). In der Abb. 27 ist der Vergleich veranschaulicht. Es ist ersichtlich, dass für ERZ und KVA Horgen die bei der Basisanalyse erfassten NE-Metallgehalte bei der zweiten Kampagne höher sind. Gleichzeitig sind die absoluten Werte für die Gehalte, die in den Rückständen erfasst wurden, gleich (ERZ) bzw. sogar tiefer (KVA Horgen). (Die Beiträge zu den "Gesamtgehalten" aus den Rückstandsanalysen im Detail sind bei den Einzelergebnissen der Untersuchungskampagnen zu finden, in Tab. 23 unter Punkt 4.2.2.1 für die erste Kampagne und Tab. 37 in Punkt 4.2.3.1 für die zweite.)

Tab. 17: Unterschiede zwischen den Kampagnen: Ergebnisse der Kampagne September 2022 relativ zu November 2021 (Nov. 21 = 100 %).

Analyse		ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO
NE >1 mm, Basisanalyse	[Sep. 22 in % von Nov. 21]	120	126	98	99	109
NE "Gesamtgehalt"	[Sep. 22 in % von Nov. 21]	120	119	98	98	105

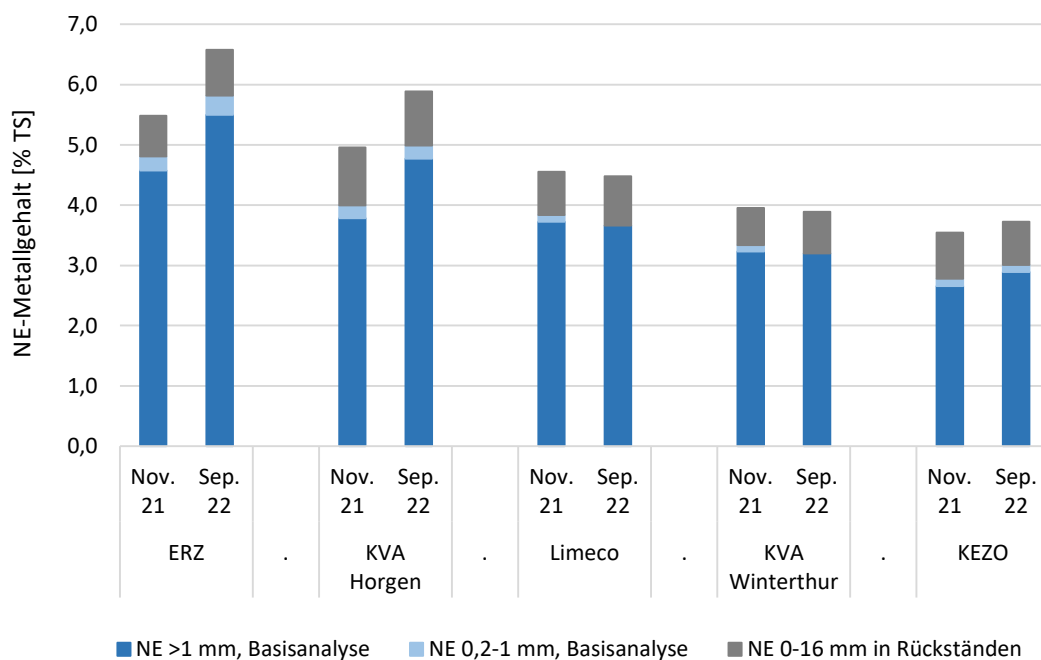


Abb. 27: Vergleich der Messergebnisse aus den beiden Kampagnen. (Anmerkung: keine Bestimmung von NE 0,2-1 mm bei Limeco und KVA Winterthur im September 2022, aber AI met davon in Rückständen erfasst; siehe Text)

4.2.1.2 Konfidenzintervalle und Mittelwertvergleiche zwischen den Schlacken

Wie im theoretischen Teil der Planung bereits angeführt wurde (Punkt 11.4.2), ist es kaum möglich, alleine mit je zwei Messpunkten pro KVA aussagekräftige Konfidenzintervalle für die "typischen" NE-Metallgehalte der einzelnen Schlacken anzugeben und akkurate Vergleiche der Schlacken anzustellen. (Anmerkung zur Zahl von zwei Messpunkten: Jede Kampagne gibt einen Messpunkt, nämlich den NE-Metallgehalt als 3-Wochen-Durchschnittswert.) Die Unsicherheit besteht dabei hauptsächlich über das Streuungsausmaß von 3-Wochenwerten und weniger über die Lage des Mittelwertes je KVA. Beispielsweise sind bei Limeco und KVA Winterthur die Werte von November

2021 und September 2022 'gleich', die Standardabweichungen für diese Wertepaare sind verschwindend klein. Diese Standardabweichungen unterschätzen die durchschnittlichen Streuungen, die man an Stichproben aus einer größeren Anzahl an 3-Wochenwerten beobachten würde, mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit. Bei ERZ und KVA Horgen sind die Messwerte aus den Kampagnen hingegen um ca. 20 % auseinander. Ob dieses Streuungsausmaß den Durchschnitt trifft, ist ungewiss.

Ohne weitere Information über die Streuung von über Jahre verteilte 3-Wochenwerte ist der statistisch 'richtige' Ansatz zur Berechnung von Konfidenzintervallen und für Vergleich die t-Statistik (t-Test für den Vergleich). Dabei werden die aus den Stichproben berechneten Werte für Mittelwert und Standardabweichung verwendet. Die Konfidenzintervalle sind, wenn nur zwei Datenpunkte zur Verfügung stehen, naturgemäß sehr breit und der Vergleich schwach. Allerdings bietet im gegenständlichen Fall die t-Statistik kein brauchbares Ergebnis für Konfidenzintervalle und Vergleiche, weil die Standardabweichungen, die bei Limeco und KVA Winterthur aus den Wertepaaren berechnet sind, (zufällig) 'offensichtlich' zu tief sind. In der Tab. 18 sind die Streuungen als relative Standardabweichungen (Variationskoeffizienten) in Prozent vom jeweiligen Mittelwert angegeben. Für Limeco und KVA Winterthur liegen die Werte bei ca. 1 % rsd., ein Zufallsprodukt und unrealistischer Wert für die zeitliche Variation der NE-Metallgehalte in den Schlacken.

Tab. 18: Relative Standardabweichungen in % (rsd) für die Wertepaare aus dieser Arbeit und aus den Zeitreihen des Schlackenmonitorings, sowie die für den Mittelwertvergleich gewählten Rechenwerte.

	ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO	Durchschnitt (gepoolt)
Nov. 21, Sep. 22; Basisanalyse NE >1 mm	13	16	1	1	6	10
Nov. 21, Sep. 22; NE "Gesamtgehalt"	13	12	1	1	4	8
Schlackenmonitoring ab 2017	17	21	15	24	21	20
davon "Zeitfaktor"	---	---	7	2	---	5
gewählte Rechenwerte	13	16	10	10	10	12

Die Variationskoeffizienten für das NE-Metall >1 mm reichen von 1 bis 16 %. Geht man davon aus, dass die 'wahren' Variationskoeffizienten bei allen Schlacken ungefähr gleich groß sind, so ist der Durchschnittswert über alle fünf Schlacken ein brauchbarer Schätzwert. (Anmerkung: Bei fünf Werten darf man bereits auf einen gewissen Ausgleich zwischen zufällig hohen und tiefen Werten hoffen.) Dieser Wert beträgt ca. 10 % rsd (rechts in der Tab. 18). Um dieses Streuungsmaß einordnen zu können, wurden in Tab. 18 auch die Variationskoeffizienten aus den Schlackenmonitoring-Zeitreihen angeführt (zweite Zahlenzeile). Diese Variationskoeffizienten sind im Durchschnitt ungefähr doppelt so hoch (20 % im Durchschnitt). Die Werte sind sehr robust, weil sie auf vielen Datenpunkten basieren. Allerdings wurde an Hand der Schlackenmonitoring-Wertepaare von den jeweils zwei Verbrennungslinien bei Limeco und der KVA Winterthur gezeigt, dass nur ein kleiner Teil der Streuung in den Daten aus den zeitlichen Schwankungen resultiert der überwiegende Anteil aber aus der Probenahme und Analysenunsicherheit (siehe Tab. 64 und Tab. 66 in Punkt 6.3.3 und 6.3.4). Die Komponente der zeitlichen Schwankungen wurde aus den Analysendaten isoliert (Varianzkomponentenspaltung). Diese Werte sind in der Tab. 18 unter "Zeitfaktor" angegeben, sie sind bemerkenswert klein (im Schnitt 5 % rsd). Allerdings ist diese Berechnung ungenau, weil hier die kleinere Streuungskomponente (Zeitfaktor) neben der großen (Probenahme- und Analysenstreuung) ermittelt werden muss. Naturgemäß ist es schwierig, eine kleine Streuungsquelle neben einer großen zu beobachten.

Um Konfidenzintervalle und Vergleiche berechnen zu können, müssen Rechenwerte für die Standardabweichungen festgesetzt werden. Die Unsicherheit ist groß, andererseits lässt sich mit den

Daten aus Tab. 18 die grobe Abschätzung treffen, dass die Variationskoeffizienten für die Schwankungen zwischen 3-Wochen-Werten wahrscheinlich zwischen 5 und 20 % rsd liegen. Die robusten Werte aus den Schlackenmonitoring-Zeitreihen geben eine sichere Obergrenze vor, weil diese Werte mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit viel höher sind als die Streuungen aus der zeitlichen Variation der Schlacken. Als Rechenwerte werden nun für ERZ und KVA Horgen die beiden aus der Stichprobe Nov. 21, Sep. 22 ermittelten Werte verwendet, für die drei anderen Schlacken (jene mit den niedrigen rsd-Werten aus der Stichprobe Nov. 21, Sep. 22) wird der Durchschnittswert über alle fünf Schlacken (die 10 % rsd bzw. 8 % für die "Gesamtgehalte") verwendet. Durch das Nutzen der zusätzlichen Information zum Eingrenzen der Standardabweichungen kann statt der t-Statistik die Normalverteilungsstatistik verwendet werden. Die Konfidenzintervalle auf Basis Normalverteilung und den oben beschriebenen Streuungsmaßen sind wie folgt:

Tab. 19: 95 %-Konfidenzintervalle für die NE-Metallgehalte der fünf Schlacken, berechnet mit Abschätzungen über die Standardabweichungen von 3-Wochenwerten. Werte in % NE-Metall in Rohschlacke (TS).

	ERZ uS - oS	KVA Horgen uS - oS	Limeco uS - oS	KVA Winterthur uS - oS	KEZO uS - oS
NE >1 mm, Basisanalyse					
95 % Konfidenz	4,1 - 5,9	3,3 - 5,2	3,2 - 4,2	2,8 - 3,6	2,4 - 3,2
90 % Konfidenz	4,4 - 5,8	3,6 - 5,1	3,3 - 4,1	2,9 - 3,6	2,5 - 3,1
NE >0,2 mm, Basisanalyse					
95 % Konfidenz	4,3 - 6,3	3,5 - 5,5	n.b.	n.b.	2,7 - 3,1
90 % Konfidenz	4,5 - 6,1	3,7 - 5,3	n.b.	n.b.	2,7 - 3,1
NE "Gesamtgehalt"					
95 % Konfidenz	5,0 - 7,1	4,5 - 6,3	4,0 - 5,0	3,5 - 4,4	3,2 - 4,0
90 % Konfidenz	5,1 - 6,9	4,7 - 6,2	4,1 - 4,9	3,6 - 4,3	3,3 - 4,0

Beim Mittelwertvergleich für die NE-Metallgehalte >1 mm auf Basis der oben gewählten Rechenwerte für die Standardabweichungen ergibt sich folgendes Bild:

Tab. 20: Wahrscheinlichkeiten für das Ablehnen des Tests auf Gleichheit der Mittelwerte aus beiden Kampagnen für die Gehalte an NE-Metallen >1 mm aus der Basisanalyse. Rot hinterlegt sind Werte kleiner 5 % ("signifikant verschieden"). (zur Auswahl der Rechenwerte für die Standardabweichungen, siehe Text)

Basisanalyse NE >1 mm		ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO
NE-Metallgehalt	MW ± STABW [% TS]	5,03 ± 0,65	4,28 ± 0,70	3,69 ± 0,36	3,21 ± 0,31	2,78 ± 0,27
	NE-Metallgehalt MW ± STABW [% TS]					
ERZ	5,03 ± 0,65	---	26	1	0,04	0,001
KVA Horgen	4,28 ± 0,70		---	29	4,95	0,5
Limeco	3,69 ± 0,36			---	15	0,4
KVA Winterthur	3,21 ± 0,31				---	13
KEZO	2,78 ± 0,27					---

Die Zahlenwerte in der Tab. 20 geben jeweils das Signifikanzniveau in Prozent an, auf dem sich die Mittelwerte zwischen den Schlacken gerade unterscheiden. Wenn man die Schlacken nach absteigendem Gehalt ordnet (wie das hier der Fall ist), ergeben sich unter den "Nachbarn" keine signifikanten Unterschiede zum üblicherweise verwendeten Signifikanzniveau von 5 % (dieses 5 %

Signifikanzniveau bedeutet hier: Schlacken sind mit 5 % Irrtumswahrscheinlichkeit als "unterschiedlich" anzusehen). Die Farbe der Felder bedeutet: grün = weit weg, gelb = in der Nähe der sicheren Unterscheidbarkeit, rot = unterscheidbar mit Signifikanzniveau von zumindest 5 %. Die Schlacken von KVA Horgen und KVA Winterthur liegen ziemlich genau auf der 5 % Irrtumsschwelle der Unterscheidbarkeit. Für die anderen Schlacken, die nicht Nachbarn sind, gilt, dass sich diese mit sehr geringer Irrtumswahrscheinlichkeit unterscheiden. Irrtumswahrscheinlichkeiten unter 5 % bleiben bestehen, wenn man statt der Rechenwerte aus Tab. 18 (10 % rsd für Limeco, KVA Winterthur, KEZO) Werte bis 14 % rsd einsetzt. Die Aussage, dass sich die Nicht-Nachbarn tatsächlich unterscheiden, ist also selbst mit nur den beiden Messpunkten aus November 2021 und September 2022 gut abgesichert. Auch die Tatsache, dass die fünf Schlacken in beiden Kampagnen die gleiche Rangordnung einnehmen, wenn man nach NE-Gehalt ordnet, gibt einen starken Hinweis, dass sich die Schlacken systematisch unterscheiden.

In der Tab. 21 sind Angaben zur Unterscheidbarkeit der Schlacken analog zu Tab. 20 gegeben aber für die NE "Gesamtgehalte". Qualitativ ist das Bild ähnlich, die Schlacken, die in der Rangfolge nicht Nachbarn sind, unterscheiden sich signifikant. Von den Nachbarn in der Rangfolge sind die Paare KVA Horgen/Limeco und Limeco/KVA Winterthur mit etwa 10 % Irrtumswahrscheinlichkeit unterscheidbar (gelbe Felder mit 9 % bzw. 8 %).

Tab. 21: Wahrscheinlichkeiten für das Ablehnen des Tests auf Gleichheit der Mittelwerte aus beiden Kampagnen für die "Gesamtgehalte" an NE-Metallen. Rot hinterlegt sind Werte kleiner 5 %. (zur Auswahl der Rechenwerte für die Standardabweichungen, siehe Text)

"Gesamtgehalte"		ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO
NE-Metallgehalt	MW ± STABW [% TS]	6,03 ± 0,78	5,42 ± 0,66	4,51 ± 0,37	3,92 ± 0,32	3,64 ± 0,30
	NE-Metallgehalt MW ± STABW [% TS]					
ERZ	6,03 ± 0,78	---	40	1	0,04	0,005
KVA Horgen	5,42 ± 0,66		---	9	0,4	0,05
Limeco	4,51 ± 0,37			---	8	0,8
KVA Winterthur	3,92 ± 0,32				---	35
KEZO	3,64 ± 0,30					---

4.2.1.3 Verteilung der NE-Metalle auf Korngrößenklassen und Probenfraktionen

Im Diagramm, Abb. 28 sind die Daten aus Tab. 16 mit einer zusätzlichen Aufschlüsselung der NE-Metalle aus den Rückständen eingezeichnet. Es ist zu beachten, dass die Korngrößen der NE-Metalle von der Behandlung der Proben beeinflusst sind. Generell werden beim Zerkleinern des Probenmaterials auch Metallstücke und -körner zum Teil zerbrochen. Auch der Anteil "eingeschlossener" Metalle (NE-Metall in den Rückständen) ist abhängig von der Intensität der Zerkleinerung. Die Korngrößenverteilung der NE-Metalle ist also gegenüber der rohen Schlacke in einem unbestimmten Ausmaß Richtung kleinere Körner verschoben.

Das Verschieben der Korngrößen und des mechanischen Aufschlussgrades ist abhängig von der Intensität der Zerkleinerung. Wahrscheinlich sind die zum Teil kräftigen Abweichungen zwischen den Parallelproben A und B aus November 2021 durch die mäßige Wiederholbarkeit bzw. Standardisierbarkeit der Zerkleinerung zurückzuführen. Bei den Proben von ERZ und KEZO aus November 2021 bestehen zum Beispiel beim Korngrößenschnitt bei 16 mm sehr große Abweichungen, die sich in den Summen aus NE-Metall >16 mm und NE-Metall 5-16 mm wieder

annähern. Das könnte seine Ursache darin haben, dass verschieden intensiv zerkleinert wurde und daher auch verschieden viel NE-Metall in die ZAR-Stufe 5-16 mm verschoben wurde.

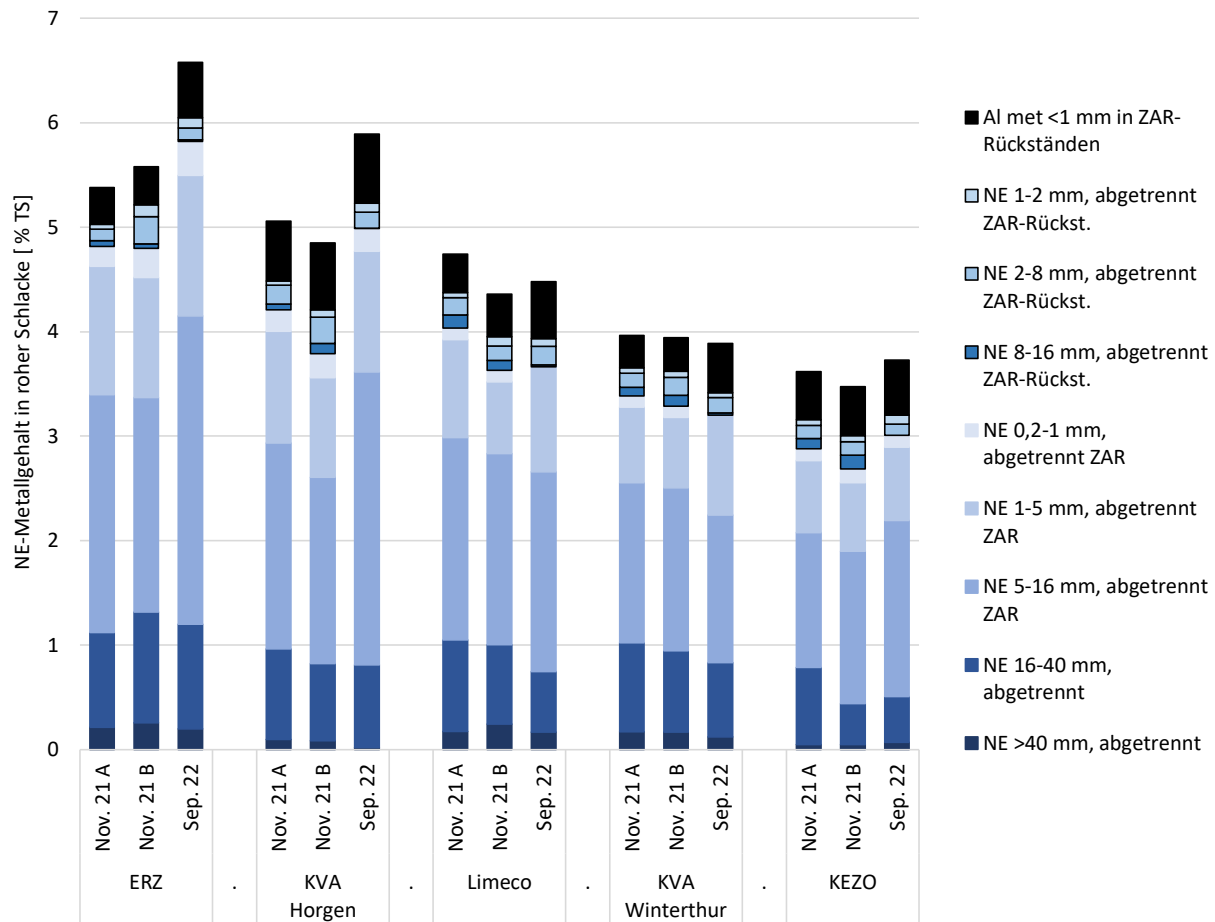


Abb. 28: Verteilung der NE-Metalle in den Schlackenproben. In den verschiedenen Blaustufen sind die Anteile der Basisanalyse angegeben, schwarz gerahmt, die abgetrennten Metalle aus der Analyse der ZAR-Rückstände und schwarz gefüllt das nicht abgetrennte Al met in den Rückständen.

Jedenfalls ist die Charakteristik der Verteilung in allen Schlacken gleich. Die großen Frachten bewegen sich im Bereich 1-40 mm. Auffällig ist, dass die Unterschiede zu den höheren Gehalten bei ERZ und KVA Horgen im September 2022 hauptsächlich aus der Körnung 1-16 mm herrühren.

4.2.1.4 Vergleiche mit den Ergebnissen des „Schlackenmonitorings“

Ein ausführlicher Vergleich der Schlackenmonitoring-Datenreihen ab 2017 mit den Ergebnissen aus den beiden Kampagnen ist in einem eigenen Kapitel 6 abgehandelt. Im Folgenden sind die Ergebnisse in Diagrammform für einen Überblick zusammengestellt. Die ersten beiden Darstellungen Abb. 29 für November 2021 und Abb. 30 für September 2022 geben die Analysenergebnisse 'so wie sie sind' wieder. Verglichen werden hier die Ergebnisse aus der Basisanalyse (beeinhaltet ZAR-Analyse) mit denen aus der Analysenvariante mit Bachema-Methode (gleiche Probe, Bachema- statt ZAR-Methode) und dem Schlackenmonitoring selbst. Die Ergebnisse "Kampagne ZAR" und "Kampagne Bach." unterschieden sich dadurch, dass das Metall 1-16 mm einmal mit der ZAR-Methode (ohne Rückstandanalyse) und einmal mit der Bachema-Methode bestimmt worden sind. Die Anteile NE-Metall >16 mm sind gleich. Nachdem in der Bachema-Analyse auch der VA-Stahl enthalten ist, wie auch bei den Monitoring-Werten, ist hier NE unter Anführungszeichen gesetzt. (NE bzw "NE" als Bezeichnung im Diagramm soll heißen, dass in der Körnung >16 mm nur reines NE-Metall enthalten ist und in der Körnung 1-16 mm das "NE"-Metall inkl. VA-Stahl.) Die langjährigen Mittelwerte für das

"NE"-Metall >1 mm aus dem Schlackenmonitoring sind als waagrechte Striche eingezeichnet (Mittelwerte für Daten ab 2017; für die Herkunft der Zahlen siehe Kapitel 6).

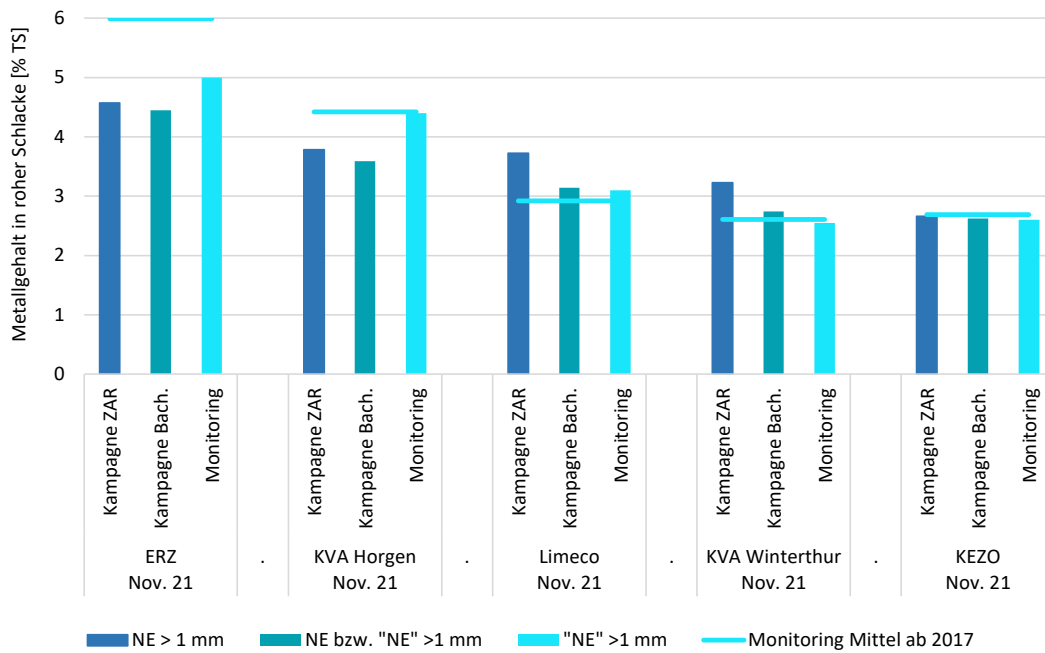


Abb. 29: Vergleich der Messresultate für die Metallkörnung >1 mm aus der Kampagne November 2021 mit den Schlackenmonitoring-Ergebnissen. Für die Kampagne ist einmal der Wert aus der Basisanalyse angegeben (beinhaltet die ZAR-Analyse für Körnung 1-16 mm) und einmal die Analysenvariante, die für die Korngrößenklasse 1-16 mm die Bachema-Methode nutzte.

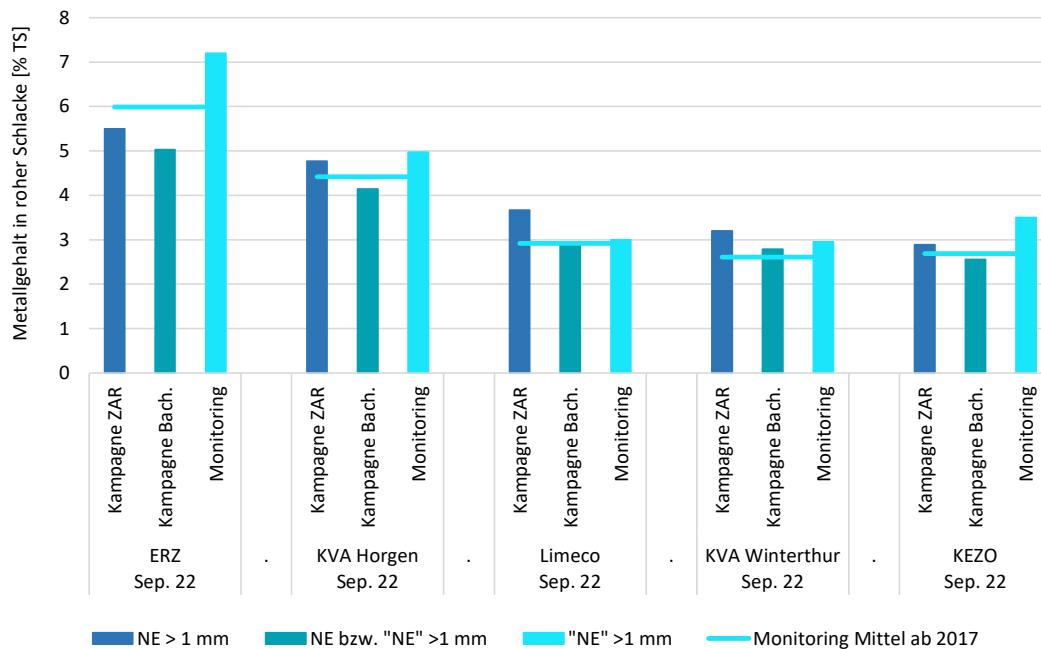


Abb. 30: Vergleich der Messresultate für die Metallkörnung >1 mm aus der Kampagne September 2022 mit den Schlackenmonitoring-Ergebnissen. Für die Kampagne ist einmal der Wert aus der Basisanalyse angegeben (beinhaltet die ZAR-Analyse für Körnung 1-16 mm) und einmal die Analysenvariante, die für die Korngrößenklasse 1-16 mm die Bachema-Methode nutzte.

Quer über alle Ergebnisse ist zu sehen, dass die Bestimmung mit der Bachema-Analyse für das NE-Metall niedrigere Werte liefert als die ZAR-Variante. (siehe auch den ausführlichen Vergleich Bachema- und ZAR-Methode unter 4.3) Die Abweichungen der Kampagnewerte zu den Schlackenmonitoring-Werten haben dagegen keine klare Systematik.

Die Analysendaten 'wie sie sind' geben eigentlich verschiedene Messparameter wieder. Verschieden berücksichtigt werden (1) der VA-Stahl, zweitens die "eingeschlossenen" Metalle 1-16 mm und drittens wahrscheinlich bedingt durch die Probenahme alle Arten grob-stückiger Metalle. Aus diesem Grund sind in der Abb. 31 und Abb. 32 die Ergebnisse noch einmal zusammengestellt, diesmal aber aufgeschlüsselt auf Metallarten und Korngrößenklassen.

Gegenüber der Darstellung oben Abb. 29 und Abb. 30 ist hier das NE-Metall 1-16 mm der ZAR-Rückstandsanalyse ergänzt (blau mit schwarzem Rahmen). Diese Metallfraktion des eingeschlossenen Metalls 1-16 mm wird generell bei den Bachema-Analysen erfasst, daher auch im Schlackenmonitoring. Neu ausgewiesen bei den Kampagnewerten ist auch der VA-Stahl, der bei den Monitoringdaten im "NE"-Metall enthalten ist. VA-Stahl >40 mm ist als leerer Balkenabschnitt (nur grüner Rahmen) eingezeichnet. Die Darstellung wurde gewählt, weil sich in dieser Fraktion häufig sehr große, sperrige Teile befinden, die bei den Schlackenmonitoring-Probenahmen nicht in die Proben aufgenommen werden (Arbeitsanweisungen geben vor, Grobteile >200 mm nicht aufzunehmen). Für den Vergleich ist daher der VA-Stahl >40 mm besser auszuschließen. (Anmerkung: Derartige Übergrößen finden sich bei den NE-Metallen höchst selten. NE-Metalle >40 mm machen jeweils einige Zehntel %-Punkte aus. Der Schwerpunkt der NE-Fraktion >40 mm liegt in der Nähe der Korngröße 40 mm und nicht, wie beim VA-Stahl bei richtig großen Stücken. Ob für den Vergleich das NE-Metall >40 mm aufgenommen werden soll oder nicht, ist fraglich, aufgrund des kleinen Beitrags dieser Korngrößenklasse spielt die Frage aber keine entscheidende Rolle im Vergleich der Analysen.)

Die Summe aus NE-Metall >1 mm und VA-Stahl 1-40 mm (blaue Balken + der volle grüne) sollte also eine gute Übereinstimmung der erfassten Metalle in den Kampagne- und Monitoring-Werten ergeben. Der Vergleich der Messwerte fällt gemischt aus. Für die Schlacke der KVA Horgen ist für beide Termine die Übereinstimmung sehr gut, so auch bei ERZ in der ersten Kampagne. Bei ERZ für September 2022 ist der Schlackenmonitoring Wert sehr hoch, wobei wiederum der Anteil >16 mm überproportional groß ist (möglicherweise durch ein großes NE- oder VA-Stück). Bei der KEZO-Schlacke gibt es Abweichungen in beide Richtungen, wobei diese mäßig groß sind (bis ca. 0,5 %-Punkte). Sehr groß sind die Abweichungen bei den Schlacken von Limeco und KVA Winterthur, wobei die Monitoring-Werte immer die tieferen sind. Bei Limeco ist in beiden Terminen die Abweichung ca. ein Prozentpunkt. Ebenfalls ca. ein Prozentpunkt beträgt die Abweichung bei KVA Winterthur im November 2021 und etwas über einem halben Prozentpunkt im September 2022. Die Abweichungen bei Limeco und KVA Winterthur kommen überproportional aus der Korngrößenklasse >16 mm, die Übereinstimmung für das NE-Metall 1-16 mm ist besser, aber trotzdem nur mäßig.

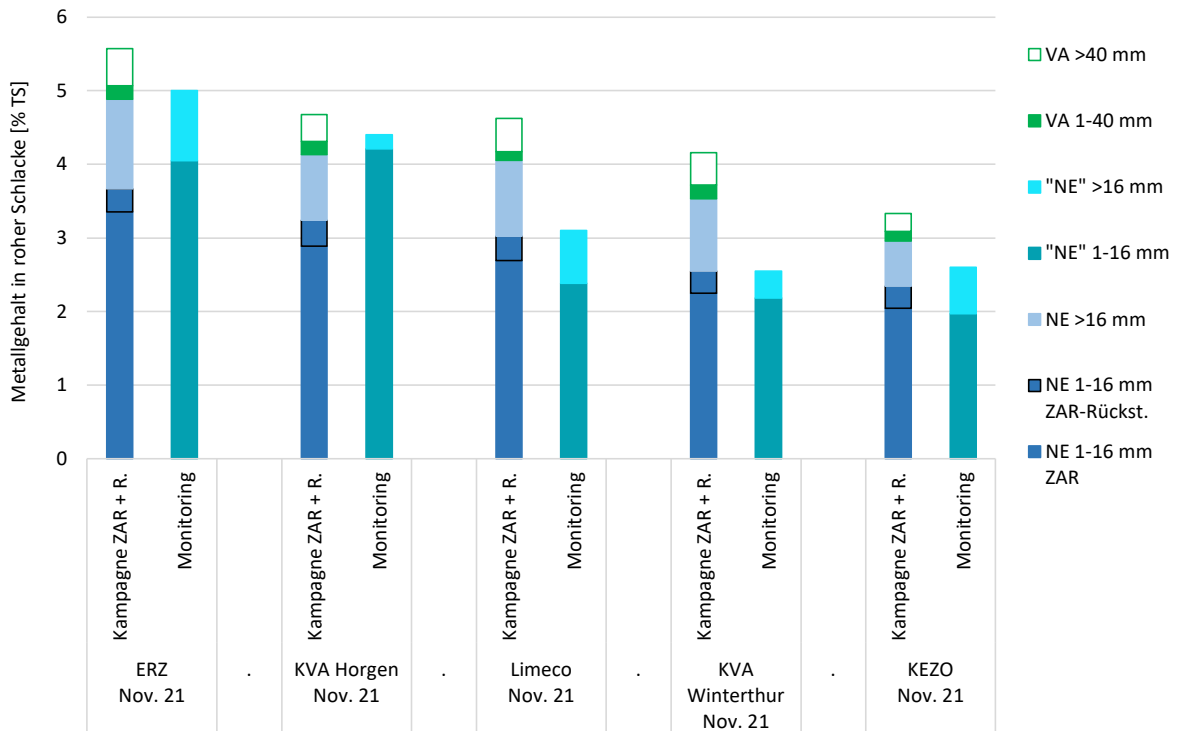


Abb. 31: Vergleich der Messresultate aus der Kampagne November 2021 mit den Schlackenmonitoring-Ergebnissen mit Aufschlüsselung nach Korngröße und Metallart.

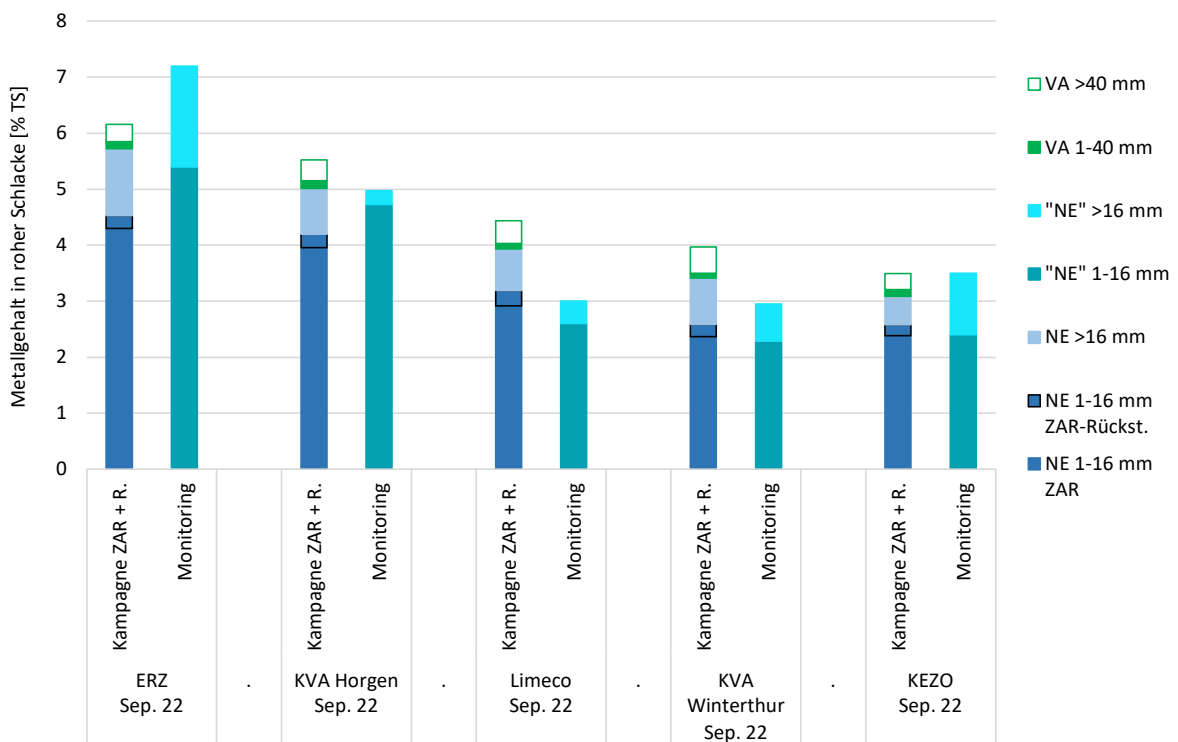


Abb. 32: Vergleich der Messresultate aus der Kampagne September 2022 mit den Schlackenmonitoring-Ergebnissen mit Aufschlüsselung nach Korngröße und Metallart.

Bei Limeco handelt es sich jeweils um 2-Tagesmischproben und zwar pro Termin um je eine Probe von Ofenlinie 1 und 2. Diese beiden Tagesmischproben sind bei der Kampagne November 2021 in schlechter Übereinstimmung. Die Ergebnisse für NE>1 mm lauten 2,5 % für OL1 und 3,7 % für OL2, wobei die große Differenz aus dem Anteil >16 mm herrührt, der für OL1 0,23 % und für OL2 1,3 % beträgt. Bei der Kampagne September 2022 ist die Übereinstimmung der Probe von OL1 und OL2 sehr gut mit 2,9 % und 3,1 % für das NE-Metall >1 mm, wobei die Werte für das grobe Metall >16 mm mit 0,42 % und 0,36 % eng beisammen liegen. Nachdem es sich um 2-Tages-Mischproben handelt, könnten auch Tagesschwankungen die Unterschiede zwischen den Kampagne- und Monitoring-Werten verursachen. Die Wahrscheinlichkeit dazu (4 Tage mit 1 %-Punkt unterdurchschnittlichem Gehalt) ist aber sehr klein. Welche Ursache die großen Abweichungen sonst haben könnten, ist unklar.

Bei KVA Winterthur stammen die Monitoring-Werte auch aus je zwei Proben pro Verbrennungslinie. Die beiden Werte sind hier mit den Verbrennungskapazitäten der Linien gewichtet gemittelt worden. Es handelt sich um Mischproben aus täglichen Entnahmen über den ganzen Zeitraum der Kampagne November 2021 bzw. um im Abstand einer Woche nach hinten versetzte Zeiträume bei der Kampagne September 2022. Die Übereinstimmung zwischen den Proben von Linie 1 und Linie 2 ist in beiden Fällen sehr gut mit 2,5 % und 2,6 % NE-Metall im November 2021 und 3,0 % zu 2,9 % im September 2022. Welche Ursache die große Abweichung zwischen den als robust einzuschätzenden Winterthurer Monitoring-Mischproben von den Kampagne-Werten hat, ist unklar.

4.2.1.5 Rückrechnung auf die NE-Metallgehalte der verbrannten Abfälle

Mit den Angaben über die Mengen angefallener Schlacke je Tonne verbrannten Abfalls (Punkt 4.1, Tab. 14 und Tab. 15) wurden die NE-Metallgehalte der Schlacken (Tab. 16) auf die der verbrannten Abfälle rückgerechnet. (Anmerkung: Das ist eine reine Rückrechnung basierend auf den Mengen, die in der Schlacke gefunden wurden, und berücksichtigt nicht die Metallverluste in der Feuerung.) Die rückgerechneten Werte angegeben in Prozent NE-Metall im verbrannten Abfall (feucht, wie angeliefert) sind in der Tab. 22 aufgelistet. Angegeben ist jeweils auch die Schwankung zwischen den beiden Versuchskampagnen als relative Standardabweichung in % (rsd %).

Tab. 22: Rückrechnung der NE-Metallgehalte der Schlacken auf die der verbrannten Abfälle. Werte in % NE-Metall der verbrannten Abfälle (feucht).

	ERZ			KVA Horgen			Limeco			KVA Winterthur			KEZO		
	Nov. 21	Sep. 22	rsd %	Nov. 21	Sep. 22	rsd %	Nov. 21	Sep. 22	rsd %	Nov. 21	Sep. 22	rsd %	Nov. 21	Sep. 22	rsd %
RÜCKRECHNUNG AUF NE-METALLGEHALTE DER VERBRANNTEN ABFÄLLE [% NE-Metall bezogen auf Abfall feucht wie angeliefert]															
NE >1 mm, Basisanalyse	0,73	0,83	9 %	0,56	0,69	15 %	0,76	0,69	7 %	0,74	0,73	1 %	0,52	0,61	11 %
NE >0,2 mm, Basisanalyse	0,77	0,88	9 %	0,59	0,72	14 %	0,78	n.b.	---	0,77	n.b.	---	0,54	0,63	11 %
NE "Gesamtgehalt"	0,88	0,99	9 %	0,73	0,85	11 %	0,93	0,84	7 %	0,91	0,89	2 %	0,69	0,78	9 %

Bei der Rückrechnung auf die verbrannten Abfälle ergibt sich ein anderes Muster zwischen den KVA als bei den Schlacken. Die klare Rangfolge ERZ - KVA Horgen - Limeco - KVA Winterthur - KEZO, wie sie bei den Schlacken besteht, findet sich hier nicht.

4.2.2 Einzelergebnisse aus der Untersuchungskampagne November 2021

4.2.2.1 Einzelergebnisse der Parallelproben

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse je Probe A oder B angeführt. Es ist zu beachten, dass die NE-Metallgehalte der Trockenschlackenproben pauschal mit 6,91 % Grobeisen-Abscheidung auf „Rohschlacke“ hochgerechnet wurden (zur Begründung der Vorgangsweise siehe 3.4.4.5). Im oberen Teil der Tabelle sind die Gehalte an NE-Metallen angegeben, die mit der Basisanalyse bestimmt wurden. Das ist der Anteil an NE-Metallen, der maximal abgetrennt werden kann, wenn die Schlacke bis auf <16 mm zerkleinert wird.

Tab. 23: Ergebnisse der Messungen je Probe A und B für die NE-Metallgehalte der rohen Schlacken. Werte in % NE-Metall in Trockensubstanz roher Schlacke.

NE Fraktion	ERZ		KVA Horgen		Limeco		KVA Winterthur		KEZO	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Basisanalyse:										
NE >40 mm, abgetrennt	0,21	0,26	0,10	0,08	0,18	0,24	0,17	0,17	0,05	0,05
NE 16-40 mm, abgetrennt	0,91	1,06	0,87	0,74	0,88	0,76	0,85	0,78	0,74	0,39
NE 5-16 mm, abgetrennt ZAR	2,28	2,05	1,97	1,78	1,94	1,83	1,53	1,56	1,29	1,46
NE 1-5 mm, abgetrennt ZAR	1,23	1,15	1,07	0,95	0,94	0,69	0,72	0,68	0,69	0,66
NE 0,2-1 mm, abgetrennt ZAR	0,19	0,28	0,20	0,23	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,13
Summe NE, Basisanalyse	4,82	4,80	4,21	3,79	4,04	3,63	3,39	3,29	2,88	2,69
Rückstandsanalysen:										
NE in "aufbereiteter Schlacke" 1-16 mm der ZAR-Analyse										
NE 1-16 mm in "aufb. S."	0,15	0,18	0,14	0,14	0,12	0,12	0,16	0,16	0,08	0,11
Al met <1 mm in "aufb. S."	0,26	0,23	0,40	0,40	0,26	0,28	0,24	0,23	0,32	0,33
NE Summe in "aufb. S."	0,41	0,41	0,55	0,54	0,38	0,40	0,39	0,39	0,40	0,44
NE in "magnetischer Schlacke" 1-16 mm der ZAR-Analyse										
NE 1-16 mm in "aufb. S."	0,06	0,24	0,14	0,28	0,22	0,20	0,11	0,17	0,20	0,21
Al met <1 mm in "aufb. S."	0,09	0,14	0,17	0,24	0,10	0,13	0,07	0,09	0,14	0,14
NE Summe in "aufb. S."	0,15	0,37	0,31	0,53	0,32	0,33	0,19	0,26	0,34	0,35
Summe NE in Rückständen	0,56	0,78	0,85	1,06	0,70	0,73	0,58	0,65	0,74	0,79
<i>Anteil in Rückst. von "Gesamtgehalt"</i>	<i>10 %</i>	<i>14 %</i>	<i>17 %</i>	<i>22 %</i>	<i>15 %</i>	<i>17 %</i>	<i>15 %</i>	<i>17 %</i>	<i>20 %</i>	<i>23 %</i>
NE "Gesamtgehalt"	5,38	5,58	5,06	4,85	4,74	4,36	3,97	3,94	3,62	3,47

Im unteren Teil der Tabelle sind die Gehalte angegeben, die über die Analyse der Rückstände von der ZAR-Analyse zusätzlich gefunden wurden. Es handelt sich dabei um die NE-Metalle, die ohne weitere Zerkleinerung der Schlacke weder im Labor noch großtechnisch abgetrennt werden können. Die NE-Metallmengen in den Rückständen der ZAR-Analysen bewegen sich circa zwischen 10 % und 25 % des jeweiligen NE-Metallgesamtgehalts einer Schlacke. Die NE-Metalle in den Rückständen wurden allerdings nicht vollständig gemessen. Es fehlen (geringe) Mengen in der Analyse vom Feinanteil <1 mm, nämlich das NE-Metall 0-0,2 mm generell sowie der NE-schwer-Anteil 0,2-1 mm in den Rückständen der ZAR-Analysen (siehe dazu 4.2.2.4). Außerdem sind nicht alle Anteile in allen Proben tatsächlich gemessen worden, sondern diese sind zum Teil aus stichprobenartigen Messungen hochgerechnet worden (siehe 4.2.2.4).

4.2.2.2 Wiederholstreuung und Konfidenzintervalle

In der nachfolgenden Tabelle sind die aus den Einzelergebnissen der Proben A und B je KVA berechneten Mittelwerte und Streuungsangaben angeführt.

Tab. 24: Mittelwerte (MW), Standardabweichungen (STABW) und relative Standardabweichungen in Prozent (rsd %) für die in der Probenahmekampagne Nov. 2021 gemessenen NE-Metallgehalte der rohen Schlacken. Werte in % NE-Metall in Trockensubstanz roher Schlacke.

	ERZ			KVA Horgen			Limeco			KVA Winterthur			KEZO		
	MW	STABW	rsd %	MW	STABW	rsd %	MW	STABW	rsd %	MW	STABW	rsd %	MW	STABW	rsd %
NE >1 mm, Basisanalyse	4,57	0,07	1,6 %	3,78	0,31	8,3 %	3,72	0,28	7,6 %	3,23	0,07	2,2 %	2,66	0,15	5,7 %
NE >0,2 mm, Basisanalyse	4,81	0,01	0,3 %	4,00	0,30	7,4 %	3,83	0,29	7,5 %	3,34	0,07	2,1 %	2,78	0,14	4,9 %
NE "Gesamtgehalt" *	5,48	0,14	2,6 %	4,95	0,15	3,0 %	4,55	0,27	5,9 %	3,95	0,02	0,4 %	3,55	0,10	2,8 %

*exklusive NE <0,2 mm aus Schlacke <0,2 mm und NE-schwer <1 mm aus Rückständen der ZAR-Analyse

Streuungsmaß und Konfidenzintervalle

Die gepoolte relative Standardabweichung über alle fünf Schlacken beläuft sich auf 5,8 % rsd bzw. 5,3 % rsd für die Werte aus der Basisanalyse über die NE-Metalle >1 mm bzw. NE-Metalle >0,2 mm und auf 3,6 % rsd für die "Gesamtgehalte". Die in der Planung festgelegte Obergrenze von 8,5 % rsd (siehe 11.4.1) wird damit eingehalten, auch bei den Analysenwerten mit der schlechtesten Übereinstimmung von rund 8,3 % rsd beim NE-Metall >1 mm in der Schlacke der KVA Horgen. Nach der in 11.4.1 erläuterten Vorgangsweise wird für die Berechnung der Konfidenzintervalle und für die Mittelwertvergleiche der folgende Satz an Standardabweichungen festgelegt (Tab. 25). Es sind das (1) die gepoolte rsd über alle fünf Schlacken für Fälle mit unterdurchschnittlicher Streuung (ERZ, KVA Winterthur, KEZO) und (2) die individuellen rsd-Werte bei den Schlacken mit überdurchschnittlicher Streuung (KVA Horgen, Limeco). (Anmerkung: Diese Vorgangsweise wird gewählt, damit insgesamt die Sicherheit der Ergebnisse eher unter- als überschätzt wird.)

Tab. 25: Streuungsangaben, die für die Berechnung der Konfidenzintervalle und Mittelwertvergleiche für die NE-Metallgehalte aus der Probenahmekampagne Nov. 2021 verwendet werden. Werte in % NE-Metall in Trockensubstanz roher Schlacke.

	ERZ		KVA Horgen		Limeco		KVA Winterthur		KEZO	
	STABW	rsd %	STABW	rsd %	STABW	rsd %	STABW	rsd %	STABW	rsd %
NE >1 mm, Basisanalyse	0,26	5,8 %	0,31	8,3 %	0,28	7,6 %	0,19	5,8 %	0,15	5,8 %
NE >0,2 mm, Basisanalyse	0,25	5,3 %	0,30	7,4 %	0,29	7,5 %	0,18	5,3 %	0,15	5,3 %
NE "Gesamtgehalt" *	0,19	3,4 %	0,17	3,4 %	0,27	5,9 %	0,14	3,4 %	0,12	3,4 %

*exklusive NE <0,2 mm aus Schlacke <0,2 mm und NE-schwer <1 mm aus Rückständen von ZAR-Analyse

Mit diesen Streuungsmaßen ergeben sich unter Berücksichtigung des Stichprobenumfangs von zwei Proben je Schlacke folgende Konfidenzintervalle für die NE-Metallgehalte. Diese Konfidenzintervalle gelten für die NE-Gehalte der fünf Schlacken innerhalb der dreiwöchigen Probenahmekampagne des Nov. 2021.

Tab. 26: Konfidenzintervalle für die Mittelwerte der NE-Metallgehalte aus der Probenahmekampagne Nov. 2021. Werte für untere Schranke (uS) und obere Schranke (oS) in % NE-Metall in Trockensubstanz roher Schlacke.

	ERZ uS - oS	KVA Horgen uS - oS	Limeco uS - oS	KVA Winterthur uS - oS	KEZO uS - oS
NE >1 mm, Basisanalyse					
95 % Konfidenz	4,21 - 4,94	3,35 - 4,22	3,33 - 4,12	2,97 - 3,49	2,45 - 2,87
90 % Konfidenz	4,26 - 4,88	3,42 - 4,15	3,39 - 4,05	3,01 - 3,45	2,48 - 2,84
NE >0,2 mm, Basisanalyse					
95 % Konfidenz	4,45 - 5,16	3,59 - 4,41	3,44 - 4,23	3,09 - 3,58	2,58 - 2,98
90 % Konfidenz	4,51 - 5,10	3,65 - 4,34	3,50 - 4,17	3,13 - 3,54	2,61 - 2,95
NE "Gesamtgehalt" *					
95 % Konfidenz	5,22 - 5,74	4,72 - 5,19	4,17 - 4,92	3,77 - 4,14	3,38 - 3,71
90 % Konfidenz	5,26 - 5,70	4,76 - 5,15	4,24 - 4,86	3,80 - 4,11	3,40 - 3,69

*exklusive NE <0,2 mm aus Schlacke <0,2 mm und NE-schwer <1 mm aus Rückständen von ZAV-Analysenmethode

4.2.2.3 Mittelwertvergleiche

Für die NE-Metalle >1 mm aus der Basisanalyse ergibt der paarweise Mittelwertvergleich zum Konfidenzniveau 95 %, dass sich alle Schlacken bis auf die Kombination KVA Horgen / Limeco signifikant unterscheiden. In der Tab. 27 sind die Testgrößen angegeben. Werte über 1,96 zeigen an, dass die Hypothese „die Mittelwerte sind gleich groß“ nicht haltbar ist.

Tab. 27: Testgrößen bei den paarweisen Mittelwertvergleichen für die Gehalte NE-Metall >1 mm aus der Basisanalyse, November 2021. Rot hinterlegt sind Werte größer 1,96 dem kritischen Wert für das Signifikanzniveau 95 %.

Basisanalyse >1 mm		ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO
NE-Metallgehalt	MW ± STABW [% TS]	4,57 ± 0,26	3,78 ± 0,31	3,72 ± 0,28	3,23 ± 0,19	2,66 ± 0,15
	NE-Metallgehalt MW ± STABW [% TS]					
ERZ	4,57 ± 0,26	---	2,72	3,10	5,87	8,85
KVA Horgen	3,78 ± 0,31		---	0,20	2,14	4,54
Limeco	3,72 ± 0,28			---	2,05	4,66
KVA Winterthur	3,23 ± 0,19				---	3,34
KEZO	2,66 ± 0,15					---

Die Angaben zeigen, dass die Testgröße für das Paar Limeco / KVA Winterthur weit unter dem kritischen Wert von 1,96 liegt, alle anderen Testgrößen sind zum Teil viel größer als der kritische Wert. Nur der Vergleich Limeco / KVA Winterthur kommt mit 2,05 für die Testgröße in die Nähe des kritischen Werts. Um die Bedeutung des Abstands der Testgröße vom kritischen Wert zu veranschaulichen, sind in der Tab. 28 die Wahrscheinlichkeiten angegeben, dass der Test auf Gleichheit der Mittelwerte fälschlich verworfen wurde. Der Vergleich KVA Horgen / Limeco liegt mit 84 % Wahrscheinlichkeit sehr weit über der Signifikanzschwelle von 5 % Irrtumswahrscheinlichkeit. Für die Unterscheidbarkeit Limeco / KVA Winterthur liegt die Wahrscheinlichkeit bei 4 %, d.h., diese ist nur ‚knapp‘ signifikant, wenn bei 5 % die Signifikanzschwelle eingezogen wird. Die Kombination KVA Winterthur / KVA Horgen liegt mit 3 % schon weiter von der Schwelle entfernt. Bei allen übrigen

Vergleichen sind die Wahrscheinlichkeitswerte so klein, dass die Unterscheidbarkeit mit ‚an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit‘ gegeben ist.

Tab. 28: Wahrscheinlichkeiten für das Ablehnen des Tests auf Gleichheit der Mittelwerte für die Gehalte an NE-Metall >1 mm aus der Basisanalyse, November 2021. Rot hinterlegt sind Werte kleiner 5 %.

Basisanalyse >1 mm		ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO
NE-Metallgehalt	MW ± STABW [% TS]	4,57 ± 0,26	3,78 ± 0,31	3,72 ± 0,28	3,23 ± 0,19	2,66 ± 0,15
	NE-Metallgehalt MW ± STABW [% TS]					
ERZ	4,57 ± 0,26	---	0,7	0,20	<0,001	<0,001
KVA Horgen	3,78 ± 0,31		---	84	3	<0,001
Limeco	3,72 ± 0,28			---	4	<0,001
KVA Winterthur	3,23 ± 0,19				---	0,08
KEZO	2,66 ± 0,15					---

In Tab. 29 bis Tab. 32 sind die entsprechenden Angaben zu den Mittelwertvergleichen für die NE-Metalle >0,2 mm aus der Basisanalyse und NE-Metall-"Gesamtgehalte" angegeben. Qualitativ ergibt sich dieselbe Aussage wie bei den Gehalten an NE-Metallen >1 mm oben. Alle Schlacken (bezogen auf die Kampagne Nov. 2021) sind untereinander signifikant unterschiedlich, außer die Schlacken von KVA Horgen und Limeco. Bei den "Gesamtgehalten" ist allerdings die Signifikanzschwelle der Unterscheidbarkeit in der Nähe (Testgröße 1,79 und Irrtumswahrscheinlichkeit bei ca. 7 %). Auf Grund der höheren Absolutwerte der NE-Metallgehalte und der etwas geringeren Streuungswerte ist die Unterscheidbarkeit generell etwas besser als beim Betrachten der NE-Metalle aus der Basisanalyse.

Tab. 29: Testgrößen bei den paarweisen Mittelwertvergleichen für die Gehalte an NE-Metall >0,2 mm aus der Basisanalyse, November 2021. Rot hinterlegt sind Werte größer 1,96 dem kritischen Wert für das Signifikanzniveau 95 %.

Basisanalyse >0,2 mm		ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO
NE-Metallgehalt	MW ± STABW [% TS]	4,81 ± 0,25	4,00 ± 0,30	3,83 ± 0,29	3,34 ± 0,18	2,78 ± 0,15
	NE-Metallgehalt MW ± STABW [% TS]					
ERZ	4,81 ± 0,25	---	2,94	3,59	6,74	9,78
KVA Horgen	4,00 ± 0,30		---	0,56	2,71	5,20
Limeco	3,83 ± 0,29			---	2,09	4,63
KVA Winterthur	3,34 ± 0,18				---	3,43
KEZO	2,78 ± 0,15					---

Tab. 30: Wahrscheinlichkeiten für das Ablehnen des Tests auf Gleichheit der Mittelwerte für die Gehalte an NE-Metall >0,2 mm aus der Basisanalyse, November 2021. Rot hinterlegt sind Werte kleiner 5 %.

Basisanalyse >0,2 mm		ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO
NE-Metallgehalt	MW ± STABW [% TS]	4,81 ± 0,25	4,00 ± 0,30	3,83 ± 0,29	3,34 ± 0,18	2,78 ± 0,15
	NE-Metallgehalt MW ± STABW [% TS]					
ERZ	4,81 ± 0,25	---	0,3	0,03	<0,001	<0,001
KVA Horgen	4,00 ± 0,30		---	58	0,67	<0,001
Limeco	3,83 ± 0,29			---	3,6	<0,001
KVA Winterthur	3,34 ± 0,18				---	0,06
KEZO	2,78 ± 0,15					---

Tab. 31: Testgrößen bei den paarweisen Mittelwertvergleichen für die NE-Metall-"Gesamtgehalte", Analyse November 2021. Rot hinterlegt sind Werte größer 1,96 dem kritischen Wert für das Signifikanzniveau 95 %.

"Gesamtgehalte"		ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO
NE-Metallgehalt	MW ± STABW [% TS]	5,48 ± 0,19	4,95 ± 0,17	4,55 ± 0,27	3,95 ± 0,14	3,55 ± 0,12
	NE-Metallgehalt MW ± STABW [% TS]					
ERZ	5,48 ± 0,19	---	2,92	3,99	9,27	12,18
KVA Horgen	4,95 ± 0,17		---	1,79	6,48	9,51
Limeco	4,55 ± 0,27			---	2,78	4,79
KVA Winterthur	3,95 ± 0,14				---	3,16
KEZO	3,55 ± 0,12					---

Tab. 32: Wahrscheinlichkeiten für das Ablehnen des Tests auf Gleichheit der Mittelwerte für die "Gesamtgehalte NE-Metall in der Analyse November 2021. Rot hinterlegt sind Werte kleiner 5 %.

"Gesamtgehalte"		ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO
NE-Metallgehalt	MW ± STABW [% TS]	5,48 ± 0,19	4,95 ± 0,17	4,55 ± 0,27	3,95 ± 0,14	3,55 ± 0,12
	NE-Metallgehalt MW ± STABW [% TS]					
ERZ	5,48 ± 0,19	---	0,4	0,007	<0,001	<0,001
KVA Horgen	4,95 ± 0,17		---	7	<0,001	<0,001
Limeco	4,55 ± 0,27			---	0,5	<0,001
KVA Winterthur	3,95 ± 0,14				---	0,2
KEZO	3,55 ± 0,12					---

4.2.2.4 Betrachtung der NE-Metallmengen in den Rückständen der ZAR-Analysen

Insgesamt bewegten sich in der Kampagne November 2021 die Restmengen an NE-Metallen in den ZAR-Analysenrückständen im Bereich von 0,56 % (Probe ERZ A) bis 1,1 % (Probe KVA Horgen B) NE-Metall bezogen auf TS Schlacke roh. Diese Werte sind in der Übersicht in Tab. 23 auf Seite 80 schon angegeben worden. Im Folgenden werden die Restmengen genauer betrachtet, nicht zuletzt, weil die Mengen, insbesondere die Anteile, die aus den magnetischen Schlacken kamen, stark variierten (siehe Abb. 33). Die Ergebnisse enthalten zum Teil Hochrechnungen, weil nur bei wenigen Rückstandsproben das volle Analysenprogramm angewendet wurde. Die Zusatzuntersuchungen zu den Bachema-Analysen der ZAR-Rückstände erfolgten stichprobenartig. (Der Umfang ist weiter unten angegeben in Tab. 33 und Tab. 34.)

Die in Abb. 33 eingezeichneten Werte für die Restmetallgehalte in den ZAR-Rückständen geben ein ganz anderes Muster von KVA zu KVA als die NE-Metalle aus der Basisanalyse oder die "Gesamtgehalte. Offensichtlich unterschieden sich die Schlacken dahingehend, wie die NE-Metalle darin vorliegen. Von besonderem Interesse sind im Folgenden aber die großen Differenzen, die zwischen den Parallelproben A und B vor allem bei ERZ und KVA Horgen auftraten.

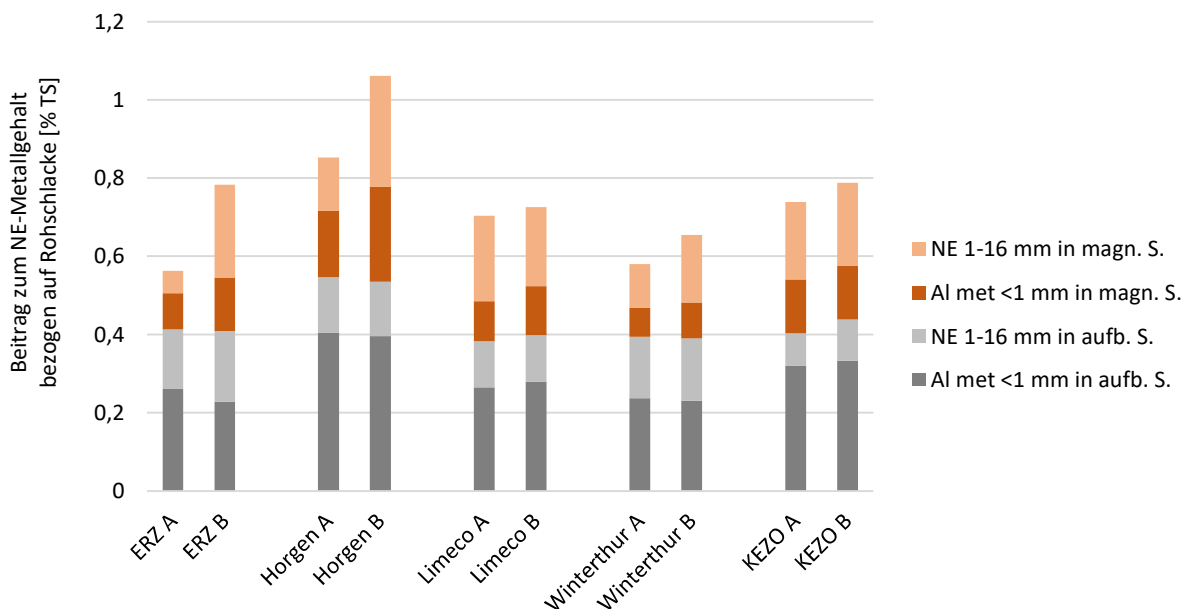


Abb. 33: Beiträge von NE-Restmetallen aus den ZAR-Analysenrückständen zu den "Gesamtgehalten" an NE-Metallen der rohen Schlacken.

Stichprobenartige Nachsortierung und Al met-Bestimmung

Von den magnetischen Schlacken und aufbereiteten Schlacken die nach der ZAR-Analyse in den Korngrößenklassen 0,2-1 mm, 1-5 mm und 5-16 mm vorlagen, wurden die Körnungen 1-5 mm und 5-16 mm jeweils gemischt als Probenmaterial 1-16 mm mit der Bachema-Methode (siehe 3.5.4) untersucht. Die „NE“-Metallfraktionen, die bei der Bachema-Analyse anfielen, wurden stichprobenartig nachsortiert, um VA-Stahl und Verunreinigungen (Schlacke, Unverbranntes) daraus zu entfernen. Außerdem wurde in den Probenresten <1 mm von der Bachema-(Restmetall-) Bestimmung ebenfalls stichprobeartig noch Al met mit der Wasserstoff-Methode gemessen. An welchen Proben die zusätzlichen Bestimmungen ausgeführt wurde, ist in den folgenden beiden Tabellen gelistet. Nachsortiert wurden nur die Proben von ERZ. Al met-Bestimmungen wurden von zumindest einer Probe je KVA durchgeführt.

Tab. 33: Übersicht über die stichprobenartigen Zusatzuntersuchungen an den „aufbereiteten Schlacken“ 1-16 mm nach der Bachema-Restmetallbestimmung. „A“ und „B“ bezeichnen die Proben je KVA. „Wh.“ kennzeichnet eine Wiederholung im Zuge einer Doppelbestimmung bei Bachema.

	ERZ			KVA Horgen		LIMECO			KVA Winterthur		KEZO	
	A	A, Wh.	B	A	B	A	B	B, Wh.	A	B	A	B
Nachsortierung "NE" 1-16 mm	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ⁰ -Best. in Rest <1 mm	+	+	+	+	-	-	+	+	-	+	+	-

Tab. 34: Übersicht über die stichprobenartigen Zusatzuntersuchungen an den „magnetischen Schlacken“ 1-16 mm nach der Bachema-Restmetallbestimmung. „A“ und „B“ bezeichnen die Proben je KVA. „Wh.“ kennzeichnet eine Wiederholung im Zuge einer Doppelbestimmung bei Bachema.

	ERZ		KVA Horgen			LIMECO			KVA Winterthur		KEZO	
	A	B	A	B	B, Wh.	A	A, Wh.	B	A	B	A	B
Nachsortierung "NE" 1-16 mm	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ⁰ -Best. in Rest <1 mm	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	-

Betrachtung der Einflussgrößen auf die Analysenergebnisse der NE-Metall-Restmengen

Die unterschiedlichen Restmetallmengen in den Parallelproben können verschiedene Ursachen haben:

- tatsächlich verschieden zusammengesetzte Schlacken in den Proben A und B resultierend aus der Probenahmestreuung,
- verschiedene Zerkleinerungsintensität in der Aufbereitungsstufe, die der ZAR-Analyse vorgelagert ist,
- verschieden intensive Magnetabscheidung bei der ZAR-Analyse
 - in der Menge der magnetischen Schlacke oder
 - dem NE-Metallgehalte der magnetischen Schlacke,
- Streuung bei der Restmetall-Bestimmung
 - von der vorgelagerten Probenteilung,
 - von der Bachema-Analyse selbst,
 - von unterschiedlichen Anteilen VA-Stahl in den "NE"-Metallen der Bachema-Analyse oder
 - von verschieden starkem Kornbruch der NE-Metalle in der Bestimmung.

Im Folgenden werden die möglichen Ursachen geprüft.

Zerkleinerungsgrad und Magnetabscheidung

Mit Hilfe der Massenverteilungen bei der Eingangssiebung der ZAR-Analyse lässt sich der Zerkleinerungszustand der Proben vergleichen. Die Korngrößenverteilungen sind in der Abb. 34 nebeneinandergestellt. (Anmerkung: Wie erwartet, weisen die nassgesiebten Proben von Limeco und der KVA Winterthur weniger Feinanteil 0-0,2 mm auf.) Die Verteilungen sind insgesamt recht ähnlich, nur die ERZ-Proben sind insgesamt etwas feiner. Die Übereinstimmung der Korngrößenverteilungen zwischen den Parallelproben A und B ist insgesamt gut. Die einzige auffällige Abweichung besteht bei ERZ, die Probe B ist feinkörniger als A. Möglicherweise ist die B Probe (diese war die erste in der Grobaufbereitung der Trockenschlackenproben) etwas intensiver zerkleinert worden.

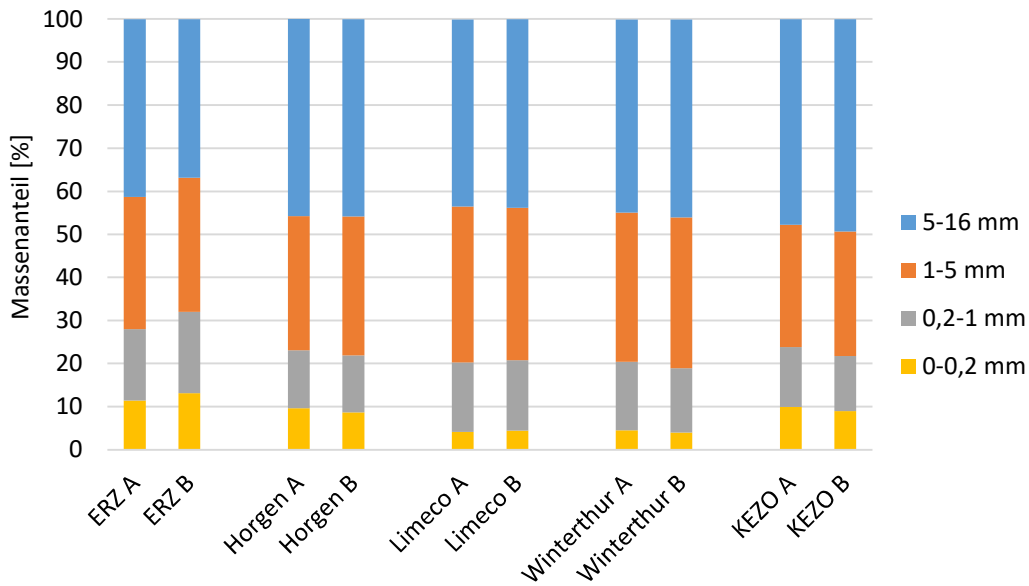


Abb. 34: Massenverteilung bei der Siebung der Schlackenproben <16 mm am Eingang der ZAR-Analysen.

Aus den Korngrößenverteilungen sind insgesamt jedenfalls keine grob abweichenden NE-Metallgehalte in den ZAR-Rückständen zu erwarten. Der stärkere Zerkleinerungsgrad und damit höhere mechanische Aufschlussgrad bei der Probe ERZ B würde einen niedrigeren NE-Metallgehalt in den ZAR-Rückständen erwarten lassen, keinen höheren.

In der Abb. 35 sind die Massenanteile der ZAR-Rückstände von allen Proben aufgetragen. Hier wird sichtbar, dass die Anteile magnetischer Schlacken im Körnungsbereich 1-5 mm zum Teil deutlich differieren. In der Tab. 35 sind die Massenanteile in Prozent innerhalb der einzelnen Korngrößenklassen angegeben.

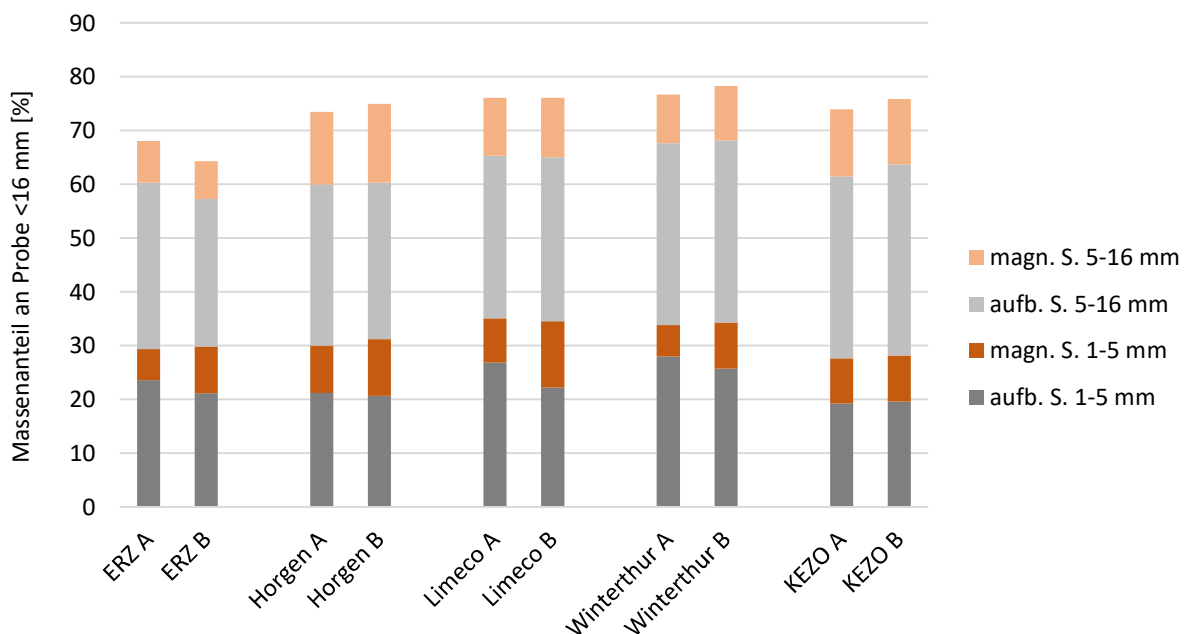


Abb. 35: Massenverteilungen der ZAR-Rückstände im Korngrößenbereich 1-16 mm.

Tab. 35: Anteile innerhalb der Korngrößenklasse der am Trommelmagneten abgetrennten magnetischen Schlacke. Angaben in % der jeweiligen Korngrößenfraktion. (Bezugsmenge gleich der Summe aus magnetischer und aufbereiteter Schlacke je Korngrößenklasse).

Anteile magnetischer Schlacke innerhalb der Korngrößenklassen der Rückstände aus der ZAR-Analyse (Angaben in %)										
	ERZ		KVA Horgen		Limeco		KVA Winterthur		KEZO	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Rest 5-16 mm	20	20	31	34	26	27	21	23	27	25
Rest 1-5 mm	20	29	29	34	24	36	17	25	31	30
Rest 0,2-1 mm	26	36	30	23	45	43	21	19	42	39
Rest 1-16 mm	20	24	30	34	25	31	19	24	28	27
Rest 0,2-16 mm	21	27	30	32	28	33	20	23	30	29

Auffällig ist, dass es zum Teil von Korngröße zu Korngröße innerhalb derselben Proben große Unterschiede gibt. Beispielsweise ist bei ERZ in der Klasse 5-16 mm der Anteil mit 20 % bei beiden Proben A und B gleich, während in den feineren Körnungen bei der Probe B fast um die Hälfte mehr magnetische Schlacke abgeschieden wurde als bei A. Auch bei Limeco ist das so in der Korngrößenklasse 1-5 mm, im Gegensatz zu den Körnungen 5-16 mm und 0,2-1 mm, wo A und B gleichauf liegen. Welche Ursachen die Unterschiede in den abgeschiedenen Anteilen magnetischer Schlacken haben, ist nicht geklärt. Es ist unwahrscheinlich, dass die Proben in den einzelnen Körnungen tatsächlich so große stark variieren. Wahrscheinlicher ist, dass es bei der Abscheidung am Trommelmagneten schwierig ist, alle Betriebsbedingungen über so viele Proben konstant zu halten.

Tatsächlich sind in allen Fällen außer denen der KEZO-Schlacke die Anteile magnetischer Schlacken im Körnungsbereich 1-16 mm bei B immer höher als bei A, was sich qualitativ mit den Beiträgen der magnetischen Schlacken zu den NE-Mengen in den ZAR-Rückständen deckt (vergl. noch einmal oben, Abb. 33). Die größten Unterschiede zwischen A und B bei den NE-Metallen verbleibend in den magnetischen Schlacken treten bei ERZ und KVA Horgen auf (jeweils grob doppelt so viel bei B als bei A, Abb. 33). Bei den reinen Massenanteilen magnetischer Schlacke innerhalb der ZAR-Rückstände 1-16 mm (fett gedruckte Zeile Tab. 35) liegen ERZ und KVA Horgen mit 10-20 % Abweichung zwischen A und B aber gleich mit Limeco und KVA Winterthur. Die NE-Metallmengen in den magnetischen Schlacken differieren also zwischen A und B nicht allein auf Grund der unterschiedlichen Masseanteile magnetischer Schlacken bei den Parallelproben.

Streuung der Restmetallanalysen

Zuerst sollte die Restmetallanalyse selbst betrachtet werden. Im Versuchsplan wurden stichprobenartig einzelne Doppelbestimmungen für aufbereitete und magnetische Schlacken vorgesehen, um die Wiederholstreuung der Bestimmung zu testen. Bei den aufbereiteten Schlacken ist das bei Probe ERZ A und Limeco B der Fall (diese sind mit „Wh.“ gekennzeichnet), bei den magnetischen Schlacken sind es die Proben Horgen B und Limeco A. Außerdem wurden bei ausgewählten Proben (1) die "NE"-Metalle der Bachema-Analysen nachsortiert, um die Anteile an VA-Stahl zu bestimmen und (2) die Al met-Gehalte <1 mm im Bachema-Rückstand gemessen, um den "Schlupf" am Alu-Metall durch Kornbruch zwischen den Proben vergleichen zu können.

In der Abb. 36 (aufbereitete Schlacke) und Abb. 37 (magnetische Schlacke) sind die Ergebnisse der Restmetallbestimmungen nach Bachema-Methode zusammengestellt. Die Ergebnisse zeigen mit Blick auf die Wiederholbarkeit der Bestimmung ein gemischtes Bild. Einer sehr guten Wiederholbarkeit bei den Proben der aufbereiteten Schlacke von Limeco B und der magnetischen Schlacke von KVA Horgen B stehen mittlere, bei aufbereiteter Schlacke ERZ A und große Abweichungen bei der magnetischen Schlacke Limeco A gegenüber. Leider trat die größte

Abweichung zwischen den Parallelen A und B bei der magnetischen Schlacke von ERZ auf für diese keine Doppelbestimmung vorliegt.

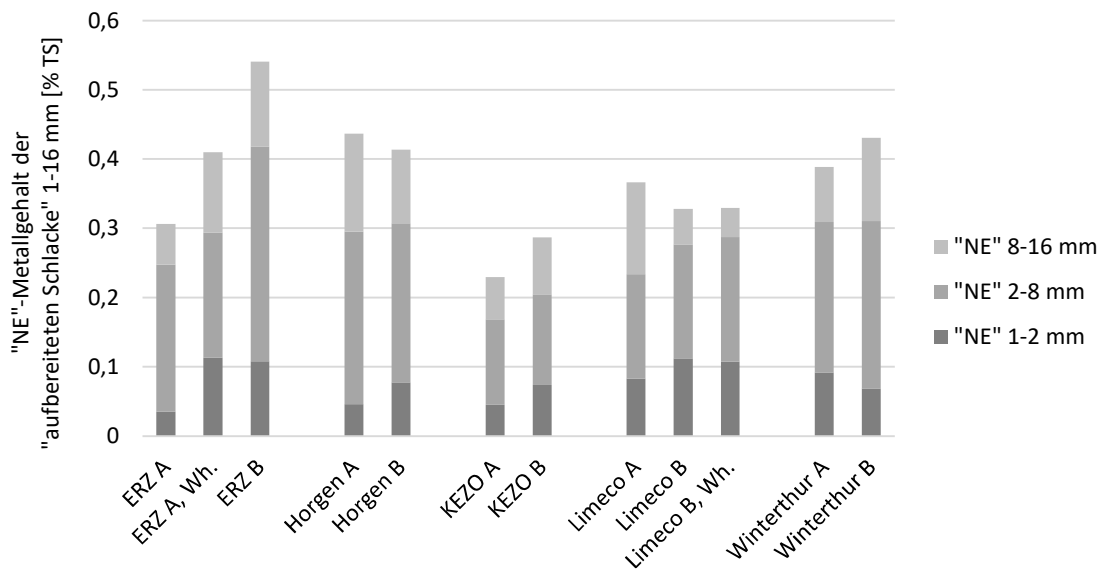


Abb. 36: Ergebnisse der Bachema-Restmetallbestimmungen an den aufbereiteten Schlacken 1-16 mm (ZAR-Analysenrückstand). „Wh.“ bedeutet eine Wiederholung der Bestimmung an einer Parallelprobe.

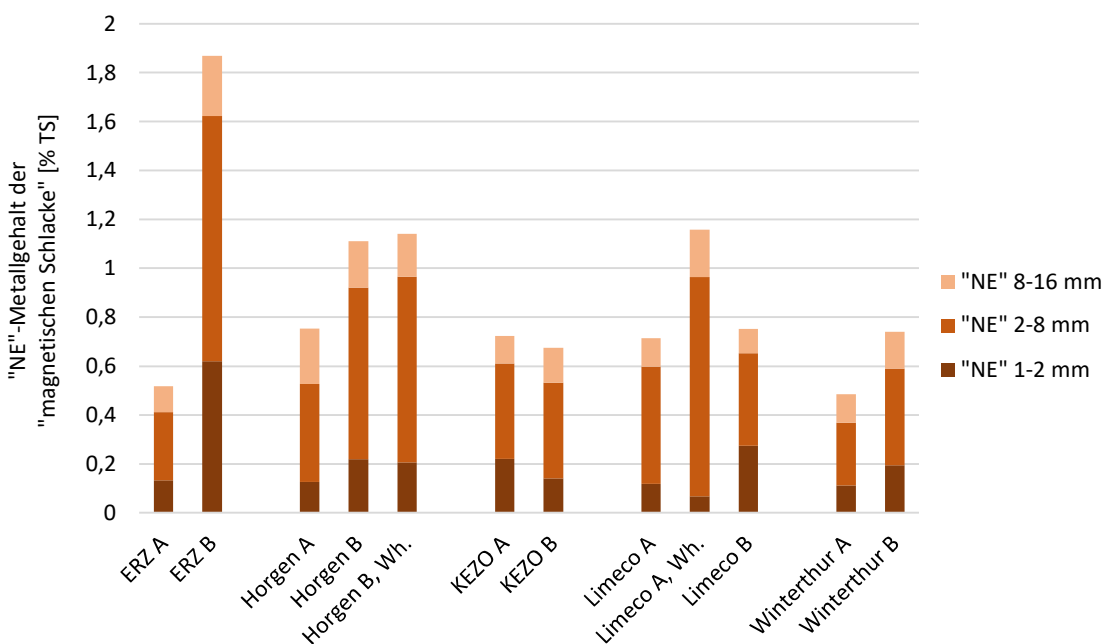


Abb. 37: Ergebnisse der Bachema-Restmetallbestimmungen an den magnetischen Schlacken 1-16 mm (ZAR-Analysenrückstand). „Wh.“ bedeutet eine Wiederholung der Bestimmung an einer Parallelprobe.

Mit Hilfe der Nachsortierungen von „NE“-Metallfraktionen aus der Bachema-Analyse sollte für die Proben von ERZ wenigstens geklärt werden, ob das „NE“-Metall relevante Mengen anderer Komponenten als NE-Metall enthält. Von besonderem Interesse ist dabei VA-Stahl, weil davon einzelne überlange Stücke (Stäbe, Schrauben, Drähte) das Analysenergebnis stark beeinflussen können.

Die größten Mengen von VA-Stahl in den Proben von ERZ (Tab. 36) sind nicht in der magnetischen, sondern der aufbereiteten Schlacke zu finden und zwar in der größten Körnung 8-16 mm. Fast das gesamte „NE“ 8-16 mm in der aufbereiteten Schlacke ERZ A stellte sich als VA-Stahl (oder Kunststoff) heraus. In den Körnungen 2-8 mm und 1-2 mm sind es vor allem Glas- und Schlackenkörnchen, die bei der Nachsortierung entfernt wurden, sowohl bei aufbereiteter als auch magnetischer Schlacke. Über die gesamte Korngrößenklasse 1-16 mm (Tab. 36 unterste Zeilen) ist bleiben bei der Nachsortierung vom originalen "NE"-Metall 68 % und 78 % als reines NE-Metall bei der aufbereiteten Schlacke A und B und bei der magnetischen Schlacke 92 % und 91 %. Die große Diskrepanz zwischen magnetischer Schlacke ERZ A und B ist damit gar nicht von streuenden VA-Stahl-Gehalten verursacht.

Tab. 36: Ergebnisse der Nachsortierung. Anteile von NE-Metall, VA-Stahl, Unverbranntem und Schlacke in den ursprünglichen „NE“-Fraktionen der Bachema-Analysen. Angaben in % der ursprünglichen "NE"-Metalle der Bachema-Analyse.

	aufbereitete Schlacke			magnetische Schlacke		
	ERZ A	ERZ B	ERZ gewichteter MW	ERZ A	ERZ B	ERZ gewichteter MW
"NE" 8-16 mm:						
NE 8-16 mm	14	27	22	79	91	87
VA 8-16 mm	71	72	72	19	8	11
Unverbr. 8-16 mm	15	0,3	5,8	0,4	0,2	0,2
Schlacke	0,1	0,5	0,4	1,9	1,4	1,6
"NE" 2-8 mm:						
NE 2-8 mm	81	94	88	96	94	95
VA 2-8 mm	7,0	3,3	4,8	1,5	2,2	2,1
Unverbr. 2-8 mm	9,8	1,0	4,5	0	0,3	0,2
Schlacke	2,6	2,1	2,3	3,0	3,1	3,1
"NE" 1-2 mm:						
NE 1-2 mm	85	90	89	95	85	87
VA 1-2 mm	0	0	0	0	1,0	0,8
Unverbr. 1-2 mm	2,6	1,2	1,6	0	0,2	0,2
Schlacke	12	8	9	5	14	12
"NE" 1-16 mm:						
NE 1-16 mm	68	78	74	92	91	91
VA 1-16 mm	19	18	18	4,7	2,5	3,0
Unverbr. 1-16 mm	9,9	0,9	4,7	0,1	0,2	0,2
Schlacke	3,2	3,0	3,1	3,3	6,5	5,8

Zu prüfen ist bei der Bachema-Analyse noch der Schlupf an NE-Metallen durch Kornbruch, der über die Al met-Gehalte in den Rückständen <1mm zumindest halbquantitativ bestimmt werden kann. In den Diagrammen Abb. 38 und Abb. 39 sind die Al met-Gehalte der Bachema-Analysenrückstände <1 mm (blaue Sockel) aufgetragen. Es ist zu sehen, dass die Al met-Gehalte in den Bachema-Analysenrückständen gar nicht (aufbereitete Schlacke, Abb. 38) oder nur wenig (magnetische Schlacke, Abb. 39) variieren. Jedenfalls ist nicht feststellbar, dass tiefere Gehalte an NE-Metallen 1-16 mm (graue bzw. rote Stapel, in den Diagrammen) mit höheren Al met-Gehalten einhergehen. Das würde für einen verschieden starken Schlupf durch Kornbruch sprechen. Die Differenzmengen zwischen A und B der bei der Bachema-Analyse abgetrenntem NE-Metall 1-16 mm finden sich aber in keiner Weise in den Al met-Mengen wieder. Verschieden starker Kornbruch scheidet hier also als Ursache der Unterschiede aus. Die graphische Darstellung der verschiedenen Frachten zeigt auch, dass die Nachsortierung der Bachema-"NE"-Metalle an den Restmetallgehalten in Summe, also NE-Metall 1-16 mm und Al met <1 mm wenig ändert.

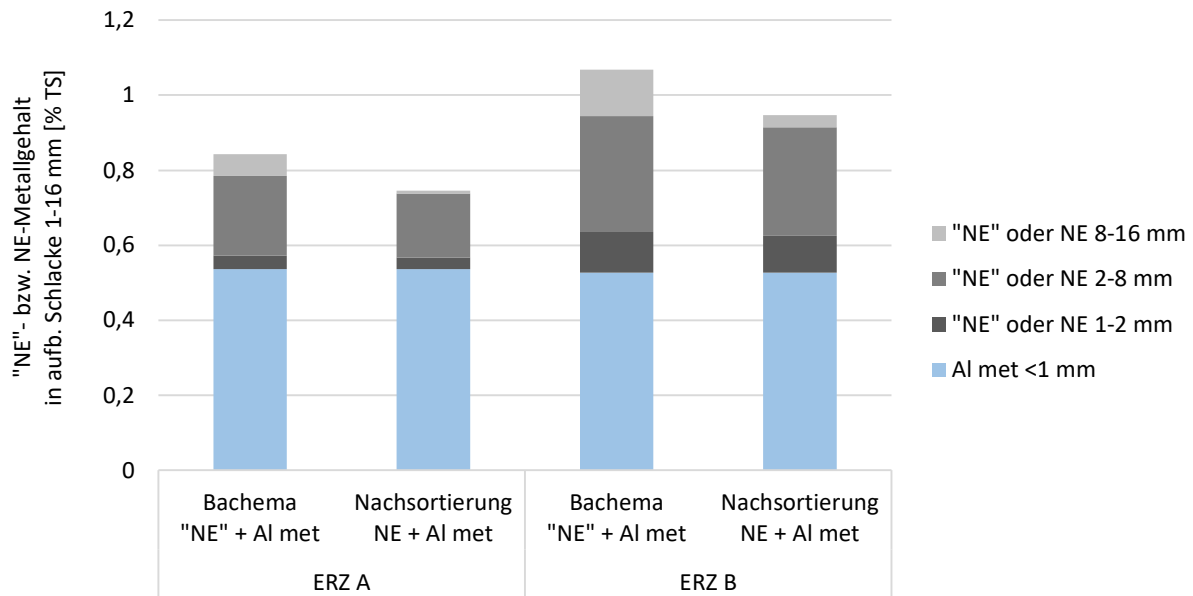


Abb. 38: Nachsortierung der „NE“-Metallfraktionen aus der Bachema-Restmetallbestimmung und Al met-Gehalte in den Probenresten <1 mm der aufbereiteten Schlacken ERZ A und B. (ERZ A ist hier die erste Probe, nicht die Wiederholung)

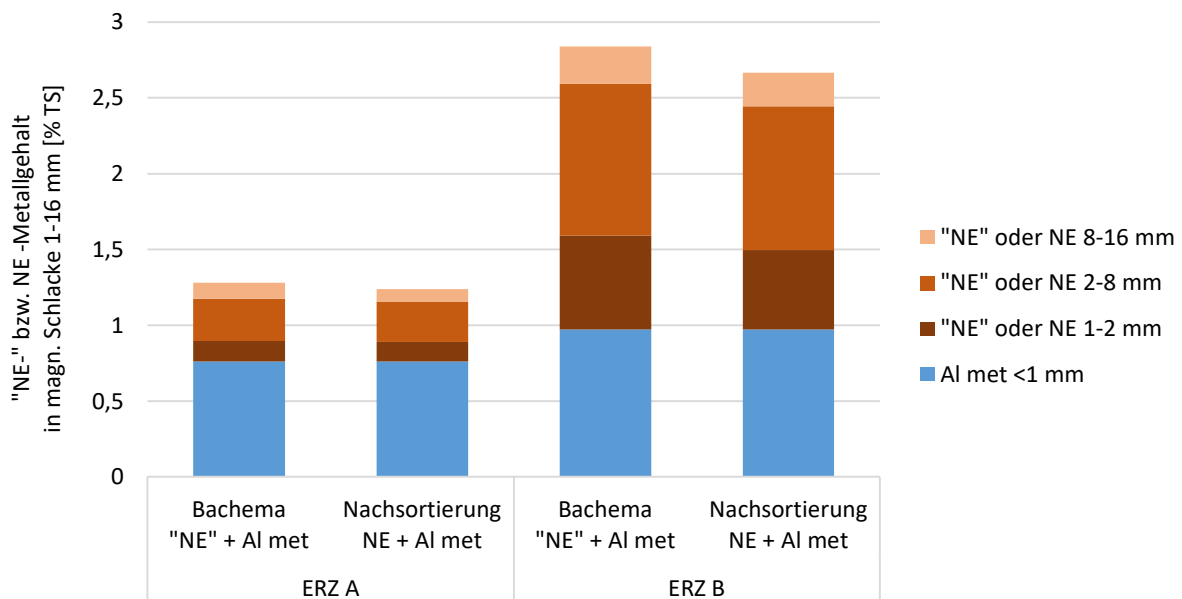


Abb. 39: Nachsortierung der „NE“-Metallfraktionen aus der Bachema-Restmetallbestimmung und Al met-Gehalte in den Probenresten <1 mm der magnetischen Schlacken ERZ A und B.

Zusammenfassung - Wirkung der Einflussfaktoren

Von den oben aufgezählten möglichen Ursachen der beobachteten Unterschiede bei den NE-Metallmengen in den ZAR-Rückständen können folgende auf Grund der Untersuchungen als wenig bedeutend eingestuft werden:

- die verschiedene Zerkleinerungsintensität in der Aufbereitungsstufe, die der ZAR-Analyse vorgelagert ist und

- bei der Streuung bei der Restmetall-Bestimmung
 - unterschiedliche Anteile VA-Stahl in den "NE"-Metallen der Bachema-Analyse und
 - verschieden starker Kornbruch der NE-Metalle in der Bestimmung.

Es bleiben an möglichen Ursachen:

- tatsächlich verschieden zusammengesetzte Schlacken in den Proben A und B resultierend aus der Probenahmestreuung,
- verschieden intensive Magnetabscheidung bei der ZAR-Analyse
 - in der Menge der magnetischen Schlacke oder
 - dem NE-Metallgehalte der magnetischen Schlacke,
- Streuung bei der Restmetall-Bestimmung
 - von der vorgelagerten Probenteilung,
 - von der Bachema-Analyse selbst.

Von diesen verbleibenden Möglichkeiten ist die erste, der tatsächlich verschieden zusammengesetzten Proben eher unwahrscheinlich, da die Proben aus vielen Inkrementen zusammengesetzt sind und sich sonst in den NE-Metallgehalten wenig unterscheiden.

Bei den Massenanteilen magnetischer Schlacken sind zum Teil große Unterschiede zwischen den Parallelproben festgestellt worden, wobei interessanterweise diese nicht in allen Korngrößenklassen einer Probe parallel gehen. Auch die NE-Metallgehalte der magnetischen Schlacken selbst variieren stark. Allerdings scheint ein beträchtlicher Teil der Variation aus der Analyse bzw. der vorgelagerten Probenteilung zu stammen. Im gewählten Versuchsplan ist es nicht möglich, Probenteilungs- und Analysenstreuung getrennt voneinander zu bestimmen. Insgesamt sind die Ursachen der verschiedenen Werte für die NE-Metallfrachten in den ZAR-Analysenrückständen hauptsächlich in der Magnetabscheidung und der Probenteilung und/oder Analyse zu finden.

Hochrechnung der Restmetallverteilung in den ZAR-Rückständen aus den stichprobenartigen Untersuchungen

Für die Hochrechnung der NE-Metallgehalte aus den „NE“-Metall Analysendaten der Bachema wurden die gewichteten Mittelwerte für die NE-Metallanteile aus den vier Nachsortierungen wie in Tab. 36 angegeben verwendet. Freilich erscheint die Hochrechnung mit diesen Werten aus bloß vier Nachsortierungen von insgesamt 24 Proben unsicher. Allerdings vermittelt der optische Eindruck der übrigen, nicht nachsortieren Proben keine groben Unterschiede zu den Werten aus Tab. 36. (Anmerkung: Teile aus VA-Stahl sind anders als NE-Metall meist nicht umgeschmolzen und daher relativ leicht erkennbar.) Bei den Al met-Gehalten wurde je KVA und Materialart mindestes eine Probe gemessen, also A oder B. Für die Hochrechnung wurde jeweils der gemessene Wert auch für die nicht gemessene Parallelprobe verwendet.

Das Zusammenführen der Daten über die Rückstandsmengen an aufbereiteten und magnetischen Schlacken und der darin enthaltenen NE-Metalle ergibt das folgende Bild an Beiträgen zu den NE-Gesamtgehalten der rohen Schlacken.

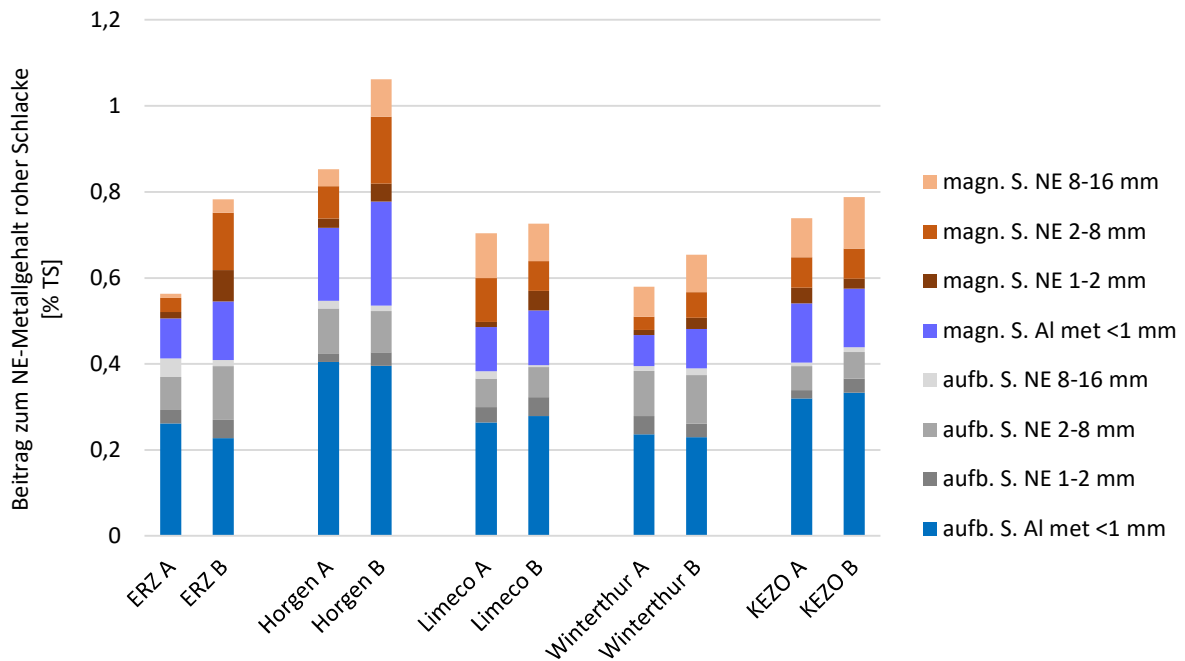


Abb. 40: Beiträge aus den ZAR-Analysenrückständen zu den NE-Metallgehalten der rohen Schlacken. Einzelbeiträge aus Probenfraktionen, die bei der Analyse der Rückstände entstehen.

Das Al met, das bei der Bachema-Methode unbestimmt in den Probenresten <1 mm verbleibt (blaue bzw. blaugrüne Balken), stellt den größten Anteil des Restmetalls der ZAR-Analysenrückstände dar. Große NE-Körner 8-16 mm spielen beim Rückstand in der aufbereiteten Schlacke ohnehin keine Rolle. Diese werden durch die Wirbelstrommaschine sehr gut erfasst. Die feineren NE-Metalle sind vermutlich „eingeschlossene“ Metalle, nachdem die ZAR-Analysenmaschine auch freies, feinkörniges NE-Metall 1-8 mm beim wiederholten Durchlauf beinahe vollständig erfasst. In den magnetischen Probenfraktionen gibt es dagegen neben den eingeschlossenen, feinen Metallen auch grobe NE-Metallkörner 8-16 mm (vor allem Aluminium), die durch magnetische Schlackenanhäufungen in diese Fraktion gezogen wurden.

4.2.3 Einzelergebnisse aus der Untersuchungskampagne September 2022

In der Probenahmekampagne vom September 2022 wurde mit einer gegenüber der ersten Kampagne stark reduzierten Probenahme verfahren. Die Ergebnisse über die ermittelten NE-Metallgehalte sind im Folgenden in 4.2.3.1 angegeben. In 4.2.3.2 sind die Probenahmen bei Limeco und KVA Winterthur auf Ihre Mengenstreuung und Probenahmestreuungen für NE-Metall untersucht. Die Ergebnisse der in der Kampagne September 2022 integrierten Tests zum Vergleich der Bachema- mit der ZAR-Methode und der Aufbereitung der Proben durch Nasssiebung oder Trocknung sind in den jeweiligen Methodenvergleichen 4.3 und 4.4 enthalten.

4.2.3.1 Basisanalyse NE-Metalle samt Rückstandsanalysen

Die Ergebnisse aus allen Teilschritten der Analysen sind in der Tab. 37 zusammengestellt. Für die Nassschlacken von Limeco und KVA Winterthur sind für beide Probenaufbereitungsvarianten die Ergebnisse separat angegeben. Die Gabelung zwischen nassgesiebten und getrockneten Proben liegt bereits eine Analysenstufe vor der ZAR- bzw. Bachema-Analyse. Aus diesem Grund gibt es auch für das NE-Metall 16-40 mm Werte in beiden Varianten.

Tab. 37: Ergebnisse für die NE-Metallgehalte in der Kampagne September 2022. Beiträge aus den einzelnen Analysenstufen. Alle Werte in % Rohschlacke (TS). (nassges. = nassgesiebte Probe, getr. = getrocknete Probe)

	ERZ	KVA Horgen	Limeco		KVA Winterthur		KEZO
			nassges.	getrock.	nassges.	getrock.	
Basisanalyse:							
NE >40 mm	0,20	0,02	0,17		0,12		0,07
NE 16-40 mm	1,00	0,79	0,61	0,57	0,78	0,67	0,44
NE 5-16 mm, ZAR	2,95	2,80	1,91	1,91	1,39	1,44	1,68
NE 1-5 mm, ZAR	1,35	1,15	1,08	0,93	0,90	1,01	0,70
NE 0,2-1 mm, ZAR	0,32	0,22	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,12
Summe NE Basisanalyse	5,82	4,99	3,77	3,57	3,19	3,24	3,01
Rückstandsanalysen:							
NE in ZAR-Rückstand 1-16 mm							
NE 8-16 mm	0,01	0,00	0,02	0,02	0,03	0,02	0,00
NE 2-8 mm	0,12	0,15	0,13	0,22	0,16	0,14	0,11
NE 1-2 mm	0,10	0,08	0,06	0,08	0,06	0,04	0,09
Al met <1 mm	0,33	0,47	0,36	0,43	0,30	0,33	0,39
Summe in ZAR-Rückst. 1-16 mm	0,56	0,71	0,58	0,75	0,55	0,52	0,58
NE in ZAR-Rückstand 0,2-1 mm							
Al met <1 mm	0,16	0,17					0,11
NE in Siebfractionen							
Al met in Schlacke 0-0,2 mm	0,04	0,02					0,03
Al met in Schlacke <1 mm				0,12		0,14	
NE Summe in Rückständen	0,76	0,90	0,58	0,86	0,55	0,66	0,72
<i>Anteil in Rückst. von "Gesamtgeh."</i>	<i>12 %</i>	<i>15 %</i>	<i>13 %</i>	<i>19 %</i>	<i>15 %</i>	<i>17 %</i>	<i>19 %</i>
NE-Metall "Gesamtgehalt"	6,58	5,89	4,35	4,44	3,74	3,90	3,73

Die Korngrößenklasse 0,2-1 mm wurde bei den Nassschlackenproben wegen des großen Aufwands beim Nasssieben ausgespart. Die Fraktion <1 mm ist bei der Nasssiebung verworfen worden, darum fehlen in der Variante auch die Angaben zu den Al met-Gehalten in den ZAR-Rückständen <1 mm. Bei den getrockneten Proben ist keine ZAR-Analyse für die Körnung 0,2-1 mm durchgeführt worden, weil in der Körnung ohnehin kein Vergleich mit der nassgesiebten Variante möglich ist. Gemessen wurde nur das Al met in den Siebfractionen <1 mm der getrockneten Proben.

4.2.3.2 Evaluierung der "kleinen" Probenahmen bei Limeco und KVA Winterthur

Für die "kleinen" Probenahmen bei Limeco und KVA Winterthur wurden in den Untersuchungsplan eigene Analysen aufgenommen, um daraus die Probenahmestreuung grob abschätzen zu können. Es wurden von einzelnen Inkrementen nach dem Zerkleinern auf <40 mm Teilmengen zur separaten Analyse abgezweigt (siehe Schema in 3.6). Die Probenahmestreuung ist aber nicht nur von variierenden Schlackenzusammensetzungen abhängig, sondern auch von der Mengestreuung der Inkremente. Die große Streuung der Massen einzelner Ausschübe der Entschlacker ist ein Manko der Probenahme ab Austrag.

Streuungen der Inkrementmassen

Als Inkremente wurden sowohl bei Limeco als auch KVA Winterthur jeweils einzelne Schübe der Entschlacker gewonnen, um die Entnahme kompromisslos "korrekt" umzusetzen. Die Mengestreuung wurde dabei in Kauf genommen. Die Inkrementmassen streuten auch erwartet stark. Hier sind alle Inkrementmassen und die statistischen Kenngrößen angegeben:

Tab. 38: Massen der bei den "kleinen" Probenahmen im September 2022 gewonnenen Rohschlacken-Inkremente ab Austrag bei Limeco und KVA Winterthur.

Inkrement No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Mittelwert	Stand.-abw.	rsd %
Limeco [kg FS]	172	15	25	46	241	114	52	48	113	65	89	72	81 %
<i>in % der Gesamtmasse</i>	19 %	2 %	3 %	5 %	27 %	13 %	6 %	5 %	13 %	7 %			
KVA Winterthur [kg FS]	254	159	129	84	167	98	252	196	216	232	179	62	34 %
<i>in % der Gesamtmasse</i>	14 %	9 %	7 %	5 %	9 %	5 %	14 %	11 %	12 %	13 %			

Gemessen an den Erwartungswerten für die Inkrementmassen (berechnet aus den Schlackemengen im Probenahmezeitraum; Werte in Tab. 15, Seite 67) liegen die Mittelwerte bei 93 % (Limeco) und 122 % (KVA Winterthur). Verglichen mit den Probenahmen im November 2021 ist die Streuungen der Inkrementmassen bei KVA Winterthur diesmal niedriger ausgefallen (50 % rsd und 54 % rsd für A und B im Nov. 2021), wobei noch zu berücksichtigen ist, dass bei der ersten Kampagne immer zwei Schübe zusammengefasst wurden und die Streuung damit gedämpft wurde. Bei Limeco ist die Streuung moderat höher als im November 2021 (67 % rsd und 49 % rsd für A und B). Berücksichtigt man, dass Standardabweichungen sehr breite Konfidenzintervalle haben, so lassen sich zwischen erster und zweiter Kampagne keine signifikanten Unterschiede in den Mengestreungen ausmachen.

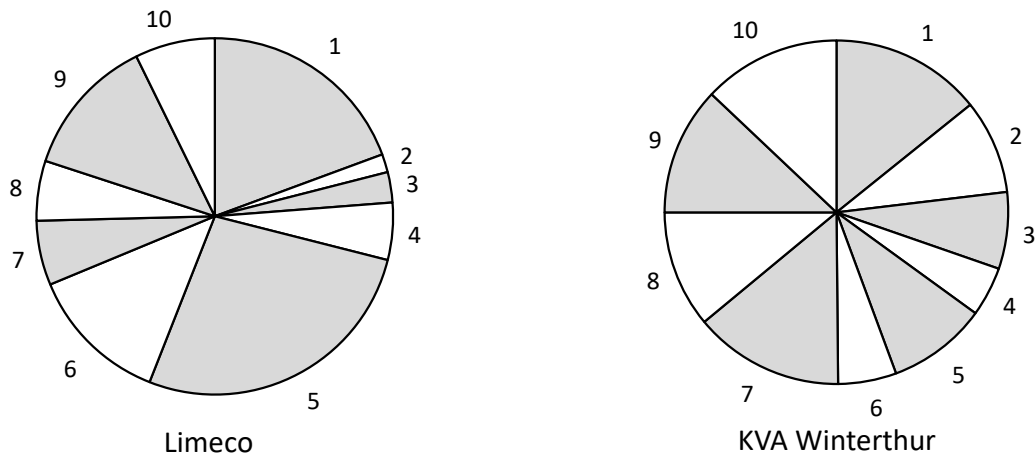


Abb. 41: Verteilung der Inkrementmassen in den primären Proben bei den "kleinen" Probennahmen bei Limeco- und KVA Winterthur.

Bei der Probenahme bei KVA Winterthur sind die größten und kleinsten Inkremente etwa um den Faktor drei verschieden. Einzelne Inkremente machen zwischen 5 und 14 % der ganzen Probenmasse aus. In der Abb. 41 rechtes Diagramm wird anschaulich, dass keines der Inkremente einen dominierenden Massenanteil einnimmt und auch kein Inkrement bedeutungslos klein ist. Anders ist die Situation bei der Probe der Limeco-Schlacke. Hier bilden die Inkremente 5 und 1 fast die Hälfte der Probe, während die Inkremente 2 und 3 nur 2 % bzw. 3 % der Probenmasse ausmachen. Dementsprechend entscheiden die Inkremente 5 und 1 auch "zur Hälfte" über den NE-Metallgehalt der Probe. Die größten vier Inkremente 5, 1, 6 und 9 machen 72 % der Probenmasse aus. Durch diese sehr ungleiche Verteilung der Inkrementmassen entstehen Proben, die beschaffen sind, als wären sie aus weniger als 10 Inkrementen zusammengesetzt worden. Die "effektive" Zahl an Inkrementen, die wirksam ist, um die variierenden NE-Metallgehalte von Inkrement zu Inkrement auszugleichen, ist hier grob gesprochen kleiner (grob geschätzt nur halb so hoch) wie die Gesamtzahl an Inkrementen.

Streuungen der NE-Metallgehalten von Inkrement zu Inkrement

Von den Inkrementen 1, 5, 7, 9 und 10 wurden bei beiden Schlacken jeweils Teilmengen abgezweigt und separat mit der Bachema-Methode analysiert. Die Trockenmassen und "NE"-Metallgehalte (inklusive VA-Stahl) sind in der Tab. 39 angegeben. (Das "NE"-Metall ist hier gemischt, reines NE-Metall in der Fraktion 16-40 mm (Handsortierung nach dem Walzen und Aussieben) und dem "NE"-Metall 1-16 mm von der Bachema-Analyse ohne Nachsortierung.) Die Massen der Einzelinkrementproben wurden klein gewählt, um den Aufwand bei der Analyse, speziell dem Walzen und Sieben auf <16 mm zu begrenzen. Die Idee war, nur die Streuung der "NE"-Metallgehalte 1-16 mm auszuwerten, falls auf Grund zu kleiner Probenmassen die NE-Metallfraktion 16-40 mm zu viel Unsicherheit in die Ergebnisse bringen würde. Der Vergleich der relativen Standardabweichungen bei den "NE"-Metallen 1-16 mm und NE-Metallen 16-40 mm (ganz rechts in Tab. 39) zeigt tatsächlich höhere Streuungen beim größeren Metall. Nachdem das NE-Metall 16-40 mm aber einen wesentlich kleineren Teil ausmacht als das "NE"-Metall 1-16 mm streuen die Werte für die Summen 1-40 mm kaum anders als die Werte der Fraktion 1-16 mm. Für die weiteren Betrachtungen wird daher, trotz kleiner Probenmassen, das "NE"-Metall 1-40 mm herangezogen. Mittelwerte und Standardabweichungen der "NE"-Metall 1-40 mm Einzelwerte wurden auch gewichtet mit den Inkrement-Trockenmassen berechnet. Die gewichteten Parameter beschreiben Proben, die aus Inkrementen zusammengesetzt sind. Die gewichteten Mittelwerte unterscheiden sich kaum von den ungewichteten Werten, beim Streuungsmaß ergibt sich für die Limeco-Schlacke ein niedrigerer Wert beim Gewichten. Das Einbeziehen der Mengestreueung führt jedenfalls nicht

dazu, dass das Streuungsmaß für die "NE"-Metallgehalte in einen höheren Bereich gehoben wird. Die Werte liegen insgesamt - erfreulicherweise - im Bereich des Schätzwerts von 30 % rsd, der für die Planung verwendet wurde (siehe 11.6.3).

Tab. 39: Trockenmassen und NE-bzw. "NE"-Metallgehalte (siehe Anmerkung unterhalb der Tab.) der separat analysierten Inkremente bei den "kleinen" Probenahmen Limeco und KVA Winterthur im September 2022.

Inkrement No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Mittelwert	Stand-abw.	rsd %
Limeco													
Inkrementmasse [kg TS]	151	---	---	---	205	---	44	---	96	54	110	68	61 %
<i>in % der Masse von</i>													
<i>Summe Inkr. 1, 5, 7, 9, 10</i>	27 %				37 %		8 %		17 %	10 %			
<i>prim. Probe, Inkr. 1-10</i>	17 %				23 %		5 %		11 %	6 %			
NE 16-40 mm [% TS]	0,4	---	---	---	0,9	---	0,9	---	0,6	0,3	0,6	0,3	47 %
"NE" 1-16 mm [% TS]	2,5	---	---	---	2,5	---	3,1	---	1,9	1,3	2,3	0,7	30 %
"NE" 1-40 mm [% TS]	2,9	---	---	---	3,3	---	4,0	---	2,5	1,6	2,9	0,9	32 %
											gewichtet mit Inkrem.-TS:		
											3,0	0,7	23 %
KVA Winterthur													
Inkrementmasse [kg TS]	240	---	---	---	149	---	231	---	176	197	199	38	19 %
<i>in % der Masse von</i>													
<i>Summe Inkr. 1, 5, 7, 9, 10</i>	24 %				15 %		23 %		18 %	20 %			
<i>prim. Probe, Inkr. 1-10</i>	13 %				8 %		13 %		10 %	11 %			
NE 16-40 mm [% TS]	0,6	---	---	---	1,6	---	0,7	---	1,2	0,6	1,0	0,5	44 %
"NE" 1-16 mm [% TS]	1,5	---	---	---	1,9	---	2,0	---	3,5	2,0	2,2	0,8	34 %
"NE" 1-40 mm [% TS]	2,1	---	---	---	3,5	---	2,7	---	4,7	2,6	3,3	1,0	31 %
											gewichtet mit Inkrem.-TS:		
											3,1	1,0	32 %

Anmerkung: In der Korngrößenklasse 16-40 mm wurde reines NE-Metall mittels Handsortierung der Metallkonzentrate vom Walzen und Aussieben bestimmt; Werte für "NE"-Metall 1-16 mm sind originale Werte der Bachema-Analyse ohne Nachsortierung.

Abschätzung des Streubereichs "kleiner" Proben

Benutzt man 30 % rsd als Rechenwert für die Streuung der "NE"-Metallgehalte unter einzelnen Inkrementen (inklusive Mengestreueung), so ergibt sich für die Streuung der Proben aus zehn Inkrementen ca. 10 % rsd (Dämpfung um Wurzel 10). Geht man von einer Normalverteilung aus, so wäre die Wahrscheinlichkeit ca. 95 %, dass eine "kleine" Probe den Bereich 80 - 120 % des "wahren" Werts trifft.

4.3 Methodenvergleich ZAR-Analyse / Bachema-Analyse

In dieser Arbeit wurden mit beiden Messmethoden Parallelmessungen an gleichen Probenmaterialien durchgeführt, um vergleichbare Daten zu erhalten. Die Messungen sind ergänzt worden durch:

(1) ZAR-Methode:

- a) Bestimmung des Rest-NE-Metallgehalts in den Probenresten 1-16 mm nach der ZAR-Analyse (Bestimmung mittels Bachema-Methode samt Nachsortierung der Metallfraktionen aus der Bachema-Analyse),
- b) Bestimmung des Al met -Gehalts in den Probenresten nach der Bachema Restmetallbestimmung aus a),
- c) Bestimmung des Al met-Gehalts in den Probenresten 0,2-1 mm von der ZAR-Analyse,
- d) Bestimmung des Al met-Gehalts in der Siebfraction <0,2 mm aus der Eingangssiebung bei der ZAR-Analyse,

(2) Bachema-Methode:

- a) Nachsortierung der Metallfraktionen aus der Bachema-Analyse zum Aussortieren des VA-Stahls und von Verunreinigungen sowie zum Umsortieren von NE-Metall aus den Fe-Metallfraktionen,
- b) Bestimmung des Al met-Gehalts in der Restfraction <1mm aus der Bachema-Analyse.

Die Parallelmessungen wurden ausschließlich mit voraufbereiteten Rohschlackenproben der Körnung <16 mm durchgeführt. Die Ergebnisse, insbesondere die gefundenen Unterschiede, die im Folgenden dargestellt sind, dürfen nicht unbedacht auf andere Materialien, z.B. aufbereitete Schlacken oder Proben anderer Körnungen übertragen werden.

4.3.1 Vorbemerkung zum Anwendungszweck der Methoden

Bachema-Methode und ZAR-Methode messen nicht denselben Parameter. Die Bachema-Methode zielt auf den Gesamtgehalt an NE-Metallen >1 mm plus VA-Stahl>1 mm, die ZAR-Methode erfasst die im jeweiligen Zustand der Probe (Zerkleinerungsgrad, Aufschlussgrad) mit der Wirbelstromtechnik abtrennbaren NE-Metalle >0,2 mm (oder >1 mm). Die ZAR-Methode misst also das reine NE-Metall ohne VA-Stahl und erfasst nicht die in Schlackenkörner oder -brocken eingeschlossenen NE-Metalle. Die Wahl der Bestimmungsmethode sollte sich am Verwendungszweck der Daten orientieren. Allerdings sind beide Methoden nicht fehlerfrei. Die Bachema-Methode verliert NE-Metall durch Kornbruch (Abschätzung siehe 4.3.5), die ZAR-Methode überschätzt die NE-Metallgehalte, wenn die Metallkörner Schlackenanhaftungen tragen (siehe Abb. 46; in dieser Arbeit wurde allerdings keine Quantifizierung der Verunreinigungen vorgenommen). Die 'ideale' Methode zur Bestimmung der NE-Metallgehalte von Schlacken gibt es (noch) nicht. Vermutlich lässt sich der Gesamtgehalt an NE-Metallen am besten mit einer Kombination der Methoden messen, so wie das in dieser Arbeit durchgeführt wurde (ZAR-Messung + Bestimmung der eingeschlossenen Metalle in den Probenresten mittels Bachema-Methode). Perspektivisch wäre die ZAR-Methode ergänzt um (1) eine zweite Wirbelstromabscheidung nach Zerkleinerung des Probenmaterials und (2) einer milden mechanischen Reinigung der NE-Metalle vermutlich die 'ideale' Lösung, um die NE-Gehalte bis zu einer Korngrößenuntergrenzen von etwa 0,2 mm zu bestimmen.

4.3.2 Direkter Vergleich der Messwerte

Hier werden die Messwerte, so wie sie den Analysenberichten zu entnehmen sind, verglichen. Das heißt, bei den Bachema-Daten ist auch VA-Stahl im "NE"-Metall enthalten. Aus diesem Grund wird hier "NE-Metall" unter Anführungszeichen geschrieben. Die Vergleichsmessungen sind an Parallelproben, die jeweils aus derselben Schlackenprobe <16 mm herausgeteilt wurden,

durchgeführt wurden. **Die Werte geben immer den Metall-Gehalt der Proben <16 mm an und nicht jenen der rohen Schlacken.**

In der Abb. 42 ist die Übersicht gegeben, wie sich die Werte zueinander verhalten. Die Ergebnisse der Bachema-Analyse sind jeweils zum Ergebnis der ZAR-Analyse ins Verhältnis gesetzt mit ZAR-Ergebnis = 100 %. (Anmerkung: Die ZAR-Analysendaten wurden deshalb als Bezug verwendet, weil diese in der ersten Kampagne vom November 2021 viel weniger streuten als die Bachema-Analysen. Siehe dazu Tab. 40). In der Kampagne September 2022 wurden nur die Bachema-Analysen doppelt ausgeführt, die ZAR-Analyse einfach.

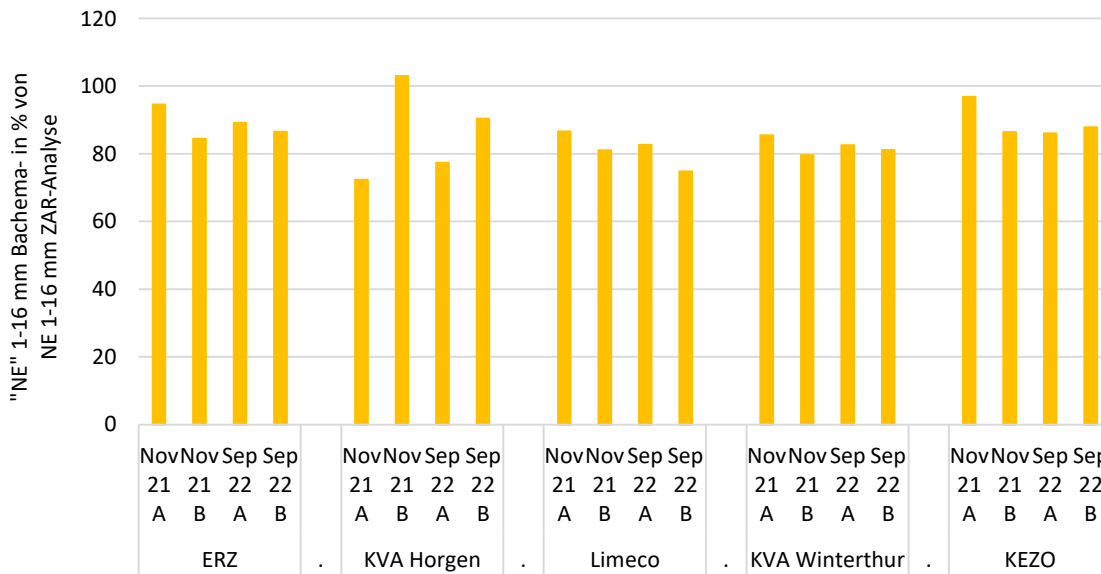


Abb. 42: Werte von der Bachema-Analyse für "NE 1-16 mm (inkl. VA-Stahl) relativ zu den Ergebnissen für das NE 1-16 mm der ZAR-Analyse. Ergebnis ZAR-Analyse jeweils = 100 %. (A und B sind die beiden Analysen der jeweils doppelten Ausführung).

Die Darstellung vermittelt, dass die Bachema-Analysewerte systematisch tiefer liegen als die Werte der ZAR-Analyse. Außerdem ist ersichtlich, dass die Werte der ersten Kampagne (jeweils die beiden linken Balken je KVA) stärker streuen als die Werte der zweiten Kampagne. Die Verbesserung der Wiederholstreuung der Bachema-Analyse (inkl. der vorgelagerten Probenteilung) von 12 % rsd bei der ersten Kampagne auf 6 % rsd bei der zweiten (siehe Tab. 40 und Tab. 41) jeweils rechte Spalten) wurde durch Änderungen bei der Probenteilung und der Bachema-Analyse selbst erreicht (siehe 3.8.4 und 3.8.5). Welche Fehlerquelle tatsächlich bestand und eliminiert wurde, bleibt allerdings unbekannt. Der Analysenplan wurde nicht darauf ausgelegt, die Fehlerquelle aufzuspüren. Dazu wäre viel Aufwand für die mehrfache Wiederholung einzelner Arbeitsschritte samt extra Analysen notwendig gewesen. (Anmerkung: Der Analysenplan sah vor, von allen Schritten Teilprobenmengen zu behalten, damit im Fall hoher Streuungen nachträglich punktuelle Untersuchungen durchgeführt werden hätte können. Dieser Fall ist aber nicht eingetreten.) Jedenfalls ist die Wiederholstreuung mit der verbesserten Vorgangsweise in einen unkritischen Bereich um 5 % oder leicht darüber, sodass die Bachema-Analyse neben den anderen Streuungsquellen (Probenahme, Grobaufbereitung auf <16 mm) einen unauffälligen Beitrag zur Gesamtstreuung liefert. (Anmerkung: Mit 12 % rsd war die Bachema-Analyse inkl. vorangegangener Probenteilung bei der ersten Kampagne noch die größte und entscheidende Fehlerquelle in der Kette der Arbeitsschritte.)

Die Einzelwerte und statistischen Kenngrößen des Vergleichs sind in der Tab. 40 (erste Kampagne) und Tab. 41 (zweite) angeführt. Quer über alle Schlacken beider Kampagnen lieferte die Bachema-

Analyse für das NE-Metall 1-16 mm aus dem Probenmaterial <16 mm ca. 15 % tiefere Werte als die ZAR-Analyse. Nachdem die Bachema-Methode im Gegensatz zur ZAR-Methode auch den VA-Stahl sowie die eingeschlossenen NE-Metalle erfasst, wären von der Bachema-Analyse die höheren Werte zu erwarten. Der umgekehrte Befund hat wahrscheinlich zwei Ursachen, (1) Schlackenanhäufungen an den NE-Metallen aus er ZAR-Analyse und (2) Kornbruch von NE-Metallen auf <1 mm bei der Bachema-Analyse. Der Verschmutzungsgrad der NE-Metalle aus der ZAR-Analyse wurde in dieser Arbeit nicht bestimmt. Die Verschmutzungsgrade wurden bei gemeinsamen Inaugenscheinnahmen mit allen Beteiligten optisch als 'gering' eingeschätzt und insbesondere wurden keine Unterschiede zwischen Nass- und Trockenschlackenproben (Nasssiebungs-Variante bei den Nassschlacken) erkannt. Das Ausmaß der Zerkleinerung von NE-Metallen bei der Bachema-Analyse ist unter 4.3.5 abgeschätzt worden.

Tab. 40: Einzelwerte der ZAR- und Bachema-Analysen von den Proben <16 mm aus der Kampagne November 2021 angegeben als Metallgehalt in % TS; sowie Bachema-Werte relativ zu ZAR-Werten (beiden unteren Zeilen) und durchschnittliche relative Standardabweichungen (rsd) in % für die Streuung zwischen den Parallelproben A und B (rechts).

	ERZ		KVA Horgen		Limeco		KVA Winterthur		KEZO		Durchschnitt	gepoolte rsd % (A/B)
	Nov 21		Nov 21		Nov 21		Nov 21		Nov 21			
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B		
NE 1-16 mm, ZAR	3,90	3,60	3,42	3,06	3,00	2,61	2,30	2,28	2,17	2,32		7
"NE" 1-16 mm, Bachema	3,69	3,04	2,47	3,15	2,60	2,11	1,97	1,81	2,10	2,00		12
Bachema in % von ZAR	94	84	72	103	87	81	85	80	97	86	87	
Durchschnitt je KVA	89		88		84		83		92		87	87

Tab. 41: Einzelwerte der ZAR- und Bachema-Analysen von den Proben <16 mm aus der Kampagne September 2022 angegeben als Metallgehalt in % TS (ZAR-Analysen nur einfach ausgeführt); sowie Bachema-Werte relativ zu ZAR-Werten (beiden unteren Zeilen) und durchschnittliche relative Standardabweichung (rsd) in % für die Streuung zwischen den Parallelproben A und B (rechts).

	ERZ		KVA Horgen		Limeco		KVA Winterthur		KEZO		Durchschnitt	gepoolte rsd % (A/B)
	Sep 22		Sep 22		Sep 22		Sep 22		Sep 22			
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B		
NE 1-16 mm, ZAR	4,86	---	4,39	---	2,97	---	2,55	---	2,60	---		---
"NE" 1-16 mm, Bachema	4,33	4,20	3,40	3,97	2,45	2,22	2,11	2,07	2,24	2,29		6
Bachema in % von ZAR	89	87	77	90	83	75	83	81	86	88	84	
Durchschnitt je KVA	88		84		79		82		87		84	84

Die Abweichungen zwischen Bachema- und ZAR-Analyse sind von Schlacke zu Schlacke verschieden (siehe unterste Zeile in Tab. 40 und Tab. 41). Es ist nicht geklärt, welche Eigenschaften der Schlacken zu diesem Ergebnis führen.

4.3.3 Vergleich auf Basis der Gehalte reiner NE-Metalle 1-16 mm

Für den Vergleich der Gehalte reiner NE-Metalle 1-16 mm liegen nur Werte aus der Kampagne September 2022 vor. Bei der ersten Kampagne sind die Metallfraktionen der Bachema-Analysen nicht nachsortiert worden. Wie sich die Mengen der Metallfraktionen bei der Nachsortierung verhalten ist in relativen Zahlen in der Tab. 43 zusammengestellt und weiter unten beschrieben. In der Abb. 43 sind die Ergebnisse für das reine NE-Metall (blaue Balken) im Vergleich mit den Bachema-Originaldaten (wiederholt von Abb. 42, orange Balken) aufgetragen. Im Überblick ergibt sich eine leichte Abnahme der Werte gegenüber den Originalwerten, allerdings können in

Einzelfällen die Werte auch steigen. Im konkreten Fall der Probe B von Limeco, September 2022 sind NE-Metalle aus den Fe-Fractionen der Bachema-Sortierung umsortiert worden. Die NE-Metalle sind bei der Magnetsortierung offensichtlich in die Fe-Fraktion gelangt, weil NE-Metall- und Fe-Metallstücke verpresst waren, außerdem enthielt die Fe-Fraktion Alu-Plättchen, die mit magnetischem Staub verschmutzt waren. Beide "magnetischen Verunreinigungen" an NE-Metallkörnern entstehen im Backenbrecher während der Analyse. Besonders Fe-Drähte oder kleine Fe-Körnchen werden im Backenbrecher in weiche Alu- oder Kupfer-Körner gedrückt. Wenn die Alu-Körner besonders stark plattgedrückt sind, reicht aufgepresster magnetischer Schlackenstaub, um die dünnen, leichten Plättchen bei der Magnetsortierung in die Fe-Fraktion zu ziehen.

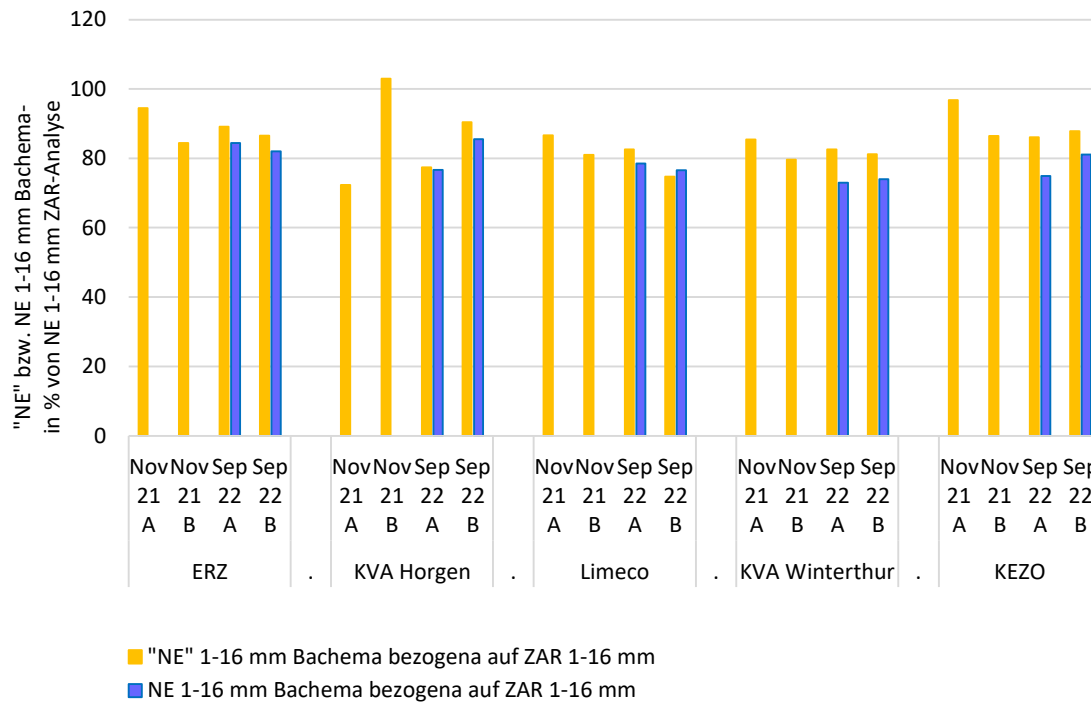


Abb. 43: Werte der Bachema-Analysen für "NE" 1-16 mm (mit VA-Stahl; orange Balken) und das reine NE-Metall 1-16 mm (ohne VA-Stahl; blaue Balken) relativ zu den Ergebnissen für das NE 1-16 mm der ZAR-Analyse. Ergebnis ZAR-Analyse jeweils = 100 %. (A und B sind die beiden Analysen der jeweils doppelten Ausführung)

In der Tab. 42 sind die Einzelwerte je Bestimmung für das nachsortierte NE-Metall angegeben, sowie die relativen Werte mit Bezug auf die ZAR-Ergebnisse. Durch die Nachsortierung zu reinem NE-Metall sinkt das durchschnittliche Verhältnis zwischen Bachema- und ZAR-Werten von 84 % auf 79 %. Gleichzeitig verbessert sich die Wiederholstreuung der Bachema-Analyse inklusive der Nachsortierung auf ca. 4 % rsd gegenüber der Streuung von 6 % rsd in den originalen Daten.

Tab. 42: Einzelwerte der ZAR- und Bachema-Analysen von den Proben <16 mm aus der Kampagne September 2022 angegeben als NE-Metallgehalt in % TS; sowie Bachema-Werte relativ zu ZAR-Werten (beiden unteren Zeilen) und durchschnittliche relative Standardabweichung (rsd) in % für die Streuung zwischen den Parallelproben A und B (rechts).

	ERZ Sep 22		KVA Horgen Sep 22		Limeco Sep 22		KVA Winterthur Sep 22		KEZO Sep 22		Durch- schnitt	gepoolte rsd % (A/B)
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B		
NE 1-16 mm, ZAR	4,86	---	4,39	---	2,97	---	2,55	---	2,60	---		---
NE 1-16 mm, Bachema	4,10	3,98	3,37	3,76	2,33	2,28	1,86	1,89	1,95	2,11		4
<i>Bachema in % von ZAR</i>	84	82	77	86	79	77	73	74	75	81		79
<i>Durchschnitt je KVA</i>	83		81		78		73		78			79

Ein Blick auf die Massenverteilungen in Tab. 43 erklärt die Abnahme der Streuung durch die Nachsortierung. Die Zahlen in Tab. 43 sind Prozentangaben für die einzelnen Metallfraktionen (Fe, NE, VA) bezogen auf die Originalmenge "Fe"- plus "NE"-Metall der Bachema-Sortierung. "Fe" und "NE" wird für die Originalmengen in Anführungszeichen gesetzt, weil diese Fraktionen noch andere Bestandteile enthalten. Die Summe aus "Fe-" und "NE"-Metall ist für jede Korngrößenklasse gleich 100 % gesetzt (Eingangsmasse in die Nachsortierung). Auch die nachsortierten Mengen an Fe-, NE-Metall, VA-Stahl und Rest sind auf diese 100 % Eingangsmasse bezogen. "Rest" sind mineralische Körner, anhaftender Staub und (sehr wenig) Unverbranntes.

Metalle durch selektive Zerkleinerung der Schlacke und Aussieben für Analysenzwecke zu gewinnen, ist ein Prozess der schlecht standardisierbar ist. Das gilt sowohl für die Analysenstufen >40 mm und 16-40 mm (Zerkleinerung mit der Walze) als auch für die Bachema- und BAFU-Methode (Zerkleinerung mit dem Backenbrecher). Besonders im Feinkornbereich zeigen das auch die Daten der Nachsortierung. Für die Körnung 1-2 mm sind bei den Parallelproben A und B zum Teil sehr verschiedene Mengen mineralischer Reste aussortiert worden. Diese Mineralstoffkörner finden sich in den Originalfraktionen hauptsächlich im "NE"-Metall. Groß sind die Abweichungen in der Reinheit der Metall-Fraktionen 1-2 mm bei den Proben von KVA Horgen und Limeco mit Wertepaaren von 1,2 % zu 13,2 % bzw. 13,7 % zu 4,2 % aussortierter Mineralstoffkörner. Insgesamt zeigt sich, dass - außer bei KEZO - die Nachsortierung die Unterschiede zwischen A und B von "NE"-Originalmengen zu NE-Nachsortierung verkleinert. Daraus resultiert quer über alle fünf Schlacken die oben erwähnte Verbesserung der Wiederholstreuung der Analyse von 6 % rsd auf 4 % rsd.

Tab. 43: Verteilung der Metallmengen von den Bachema-Analysen vor und nach der Nachsortierung, Kampagne September 2022. Relative Angaben in % mit jeweils Originalmenge "NE" + "Fe" = 100 % je Korngrößenklasse.

	ERZ		KVA Horgen		Limeco		KVA Winterthur		KEZO		Mittelwert über alle
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	
Originalwerte 8-16 mm											
"NE"-Metall 8-16 mm	70,8	72,6	69,0	61,3	51,0	44,0	45,9	39,6	52,4	48,5	55,5
"Fe"-Metall 8-16 mm	29,2	27,4	31,0	38,7	49,0	56,0	54,1	60,4	47,6	51,5	44,5
Nachsortierung 8-16 mm											
NE-Metall 8-16 mm	63,2	69,1	62,7	60,7	47,7	42,6	42,5	31,6	32,6	39,5	49,2
Fe-Metall 8-16 mm	31,4	24,3	30,0	36,6	47,7	55,3	55,9	60,1	53,8	55,4	45,0
VA 8-16 mm	4,7	5,3	6,9	2,1	3,7	1,4	0,8	4,6	13,5	4,1	4,7
Rest	0,7	1,3	0,4	0,6	0,8	0,7	0,8	3,7	0,1	1,1	1,0
Originalwerte 2-8 mm											
"NE"-Metall 2-8 mm	78,4	77,7	62,1	68,4	59,7	56,9	62,1	55,0	48,0	49,4	61,8
"Fe"-Metall 2-8 mm	21,6	22,3	37,9	31,6	40,3	43,1	37,9	45,0	52,0	50,6	38,2
Nachsortierung 2-8 mm											
NE-Metall 2-8 mm	77,4	73,9	64,2	65,7	59,1	59,2	52,7	54,3	46,4	48,4	60,1
Fe-Metall 2-8 mm	20,6	20,8	33,0	30,2	37,3	36,1	36,4	40,6	48,2	47,3	35,0
VA 2-8 mm	0,5	2,4	1,4	2,4	0,9	2,5	2,7	2,5	3,3	3,1	2,2
Rest	1,4	3,0	1,4	1,7	2,6	2,2	8,1	2,7	2,2	1,2	2,7
Originalwerte 1-2 mm											
"NE"-Metall 1-2 mm	84,3	83,5	75,7	82,9	75,3	58,0	65,1	62,2	55,8	65,8	70,9
"Fe"-Metall 1-2 mm	15,7	16,5	24,3	17,1	24,7	42,0	34,9	37,8	44,2	34,2	29,1
Nachsortierung 1-2 mm											
NE-Metall 1-2 mm	82,8	77,2	80,4	70,5	63,4	64,3	60,1	58,0	60,7	60,9	67,8
Fe-Metall 1-2 mm	14,4	14,9	18,1	16,0	22,4	31,1	29,1	33,1	35,1	32,2	24,6
VA 1-2 mm	0,9	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	1,2	0,6	1,1	0,6	0,7
Rest	1,9	7,3	1,2	13,2	13,7	4,2	9,6	8,3	3,0	6,4	6,9
Originalwerte 1-16 mm											
"NE"-Metall 1-16 mm	75,8	76,7	66,5	68,8	58,9	51,7	56,0	49,1	50,4	51,7	60,6
"Fe"-Metall 1-16 mm	24,2	23,3	33,5	31,2	41,1	48,3	44,0	50,9	49,6	48,3	39,4
Nachsortierung 1-16 mm											
NE-Metall 1-16 mm	71,8	72,6	65,9	65,1	56,0	53,0	49,5	44,8	43,9	47,7	57,0
Fe-Metall 1-16 mm	24,6	21,2	29,8	29,7	38,8	43,3	43,4	48,2	48,2	47,3	37,5
VA 1-16 mm	2,4	3,2	3,2	2,0	1,8	1,8	1,8	3,2	6,2	3,0	2,9
Rest	1,2	3,0	1,0	3,2	3,4	1,9	5,4	3,8	1,6	2,0	2,7
Al met im Rückst. <1 mm [% in Rückstand <1 mm]	1,58	1,61	1,75	1,42	1,07	0,95	0,99	0,97	1,10	1,27	1,3

4.3.4 Vergleich auf Basis der bei den Analysen abgetrennten NE-Metalle 1-16 mm

Bei der ZAR-Analyse verbleiben die in den Schlackenkörner eingeschlossenen NE-Metalle in den Analysenrückständen (der "aufbereiteten Schlacke" bzw. "magnetischen Schlacke"). Um diese Anteile in den Rückständen ergänzend zu bestimmen, wurden die Rückstände 1-16 mm noch mit der

Bachema-Methode untersucht. (Anmerkung: Die Rückstände 1-16 mm liegen als Korngrößenklassen 1-5 mm und 5-16 mm vor und wurden jeweils im richtigen Verhältnis gemischt als eine Probe untersucht.)

In Tab. 44 und Tab. 45 sind die Einzelwerte der Analysen aus den beiden Kampagnen angegeben. Bei den mit der Bachema-Methode gemessenen Proben der ersten Kampagne (Tab. 44), ist keine Nachsortierung durchgeführt worden, deswegen sind die Werte dort nicht angeführt. Für die erste Kampagne ist daher kein Vergleich auf Basis der abgetrennten reinen NE-Metalle 1-16 mm verfügbar. Die Daten der ZAR-Analyse samt der Rückstandsanalyse aus der ersten Kampagne werden trotzdem hier angeführt, weil sie zeigen, dass die Anteile der NE-Metalle in den ZAR-Rückständen verschieden sein können. In der ersten Kampagne betrug der Anteil im Durchschnitt 11 %, in der zweiten Kampagne 7 % (jeweils bezogen auf das gesamte gefundene NE-Metall 1-16 mm).

Tab. 44: Einzelwerte von den ZAR-Analysen und den Analysen der ZAR-Rückstände auf Rest-NE-Metalle aus der Kampagne November 2021 angegeben als NE-Metallgehalt in % der Proben <16 mm; und durchschnittliche relative Standardabweichung (rsd) in % für die Streuung zwischen den Parallelproben A und B (rechts).

	ERZ		KVA Horgen		Limeco		KVA Winterthur		KEZO		Durchschnitt	gepoolte rsd % (A/B)
	Nov 21		Nov 21		Nov 21		Nov 21		Nov 21			
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B		
NE 1-16 mm, ZAR	3,90	3,60	3,42	3,06	3,00	2,61	2,30	2,28	2,17	2,32		7
NE 1-16 mm in Rückst.	0,23	0,47	0,31	0,47	0,35	0,33	0,28	0,34	0,31	0,35		
NE 1-16 mm, ZAR + Rück.	4,13	4,07	3,73	3,54	3,35	2,94	2,58	2,62	2,48	2,67		5
% in Rückständen (Rück.)	6	12	8	13	10	11	11	13	12	13	11	
Durchschnitt je KVA	9		11		11		12		13		11	

Tab. 45: Einzelwerte der ZAR- und Bachema-Analysen, sowie den Rückstandsanalysen der ZAR-Analysenrückstände von den Proben <16 mm aus der Kampagne September 2022 angegeben als NE-Metallgehalt in % der Proben <16 mm; sowie Bachema-Werte relativ zur Summe aus ZAR-Werten + Rest-NE in Rückständen (beiden unteren Zeilen) und durchschnittliche relative Standardabweichung (rsd) in % für die Streuung zwischen den Parallelproben A und B (rechts).

	ERZ		KVA Horgen		Limeco		KVA Winterthur		KEZO		Durchschnitt	gepoolte rsd % (A/B)
	Sep 22		Sep 22		Sep 22		Sep 22		Sep 22			
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B		
NE 1-16 mm, ZAR	4,86	---	4,39	---	2,97	---	2,55	---	2,60	---		---
NE 1-16 mm in Rückst.	0,26	---	0,27	---	0,33	---	0,20	---	0,21	---		
NE 1-16 mm, ZAR + Rück.	5,12	---	4,66	---	3,30	---	2,75	---	2,81	---		---
% in Rückständen (Rück.)	5	---	6	---	10	---	7	---	8	---	7	
NE 1-16 mm, Bachema	4,10	3,98	3,37	3,76	2,33	2,28	1,86	1,89	1,95	2,11		4
Bachema in % von ZAR + Rückstand	84	82	77	86	79	77	73	74	75	81	79	
Durchschnitt je KVA	83		81		78		73		78		79	

Der Anteil NE-Metalle in den Rückständen nach der ZAR-Wirbelstromabscheidung hängt von der Beschaffenheit der Schlacke ab, aber auch von der Zerkleinerungsintensität, der die Proben vor der ZAR-Analyse ausgesetzt waren. In der ersten Kampagne sind andere Personen mit der Aufbereitungsstufe 16 mm (Walzen und Sieben bei 16 mm) beschäftigt gewesen als in der zweiten Kampagne. Bei der Aufbereitung der Trockenschlackenproben wurde zum Teil auch alternativ eine

Vibrationsplatte am Bagger eingesetzt statt der Vibrationswalze. Ob die beobachteten Unterschiede zwischen erster und zweiter Kampagne tatsächliche von unterschiedlicher Beschaffenheit der Schlacken herrühren oder durch verschiedene Zerkleinerungsintensitäten bedingt sind, kann nicht mehr festgestellt werden. (Anmerkung: Klärung wäre mit Hilfe des Vergleichs von Sieblinien möglich) Die Tatsache, dass die Zerkleinerung der Schlackenproben auf <16 mm schlecht standardisierbar, und daher auch nur mäßig gut wiederholbar ist, ist ein Manko der Bestimmungsmethode.

In der Abb. 44 sind alle Werte bezogen auf die ZAR-Analyseergebnisse aufgetragen (mit ZAR NE 1-16 mm = 100 %). Die NE-Metalle aus den Rückständen lieferten im Durchschnitt über beide Kampagnen einen Beitrag von ca. 10 % zusätzlich zur ZAR-Analyse. Auffällig ist, wie bereits erwähnt, dass die NE-Metallanteile in den Rückständen in der zweiten Kampagne durchwegs kleiner ausfielen.

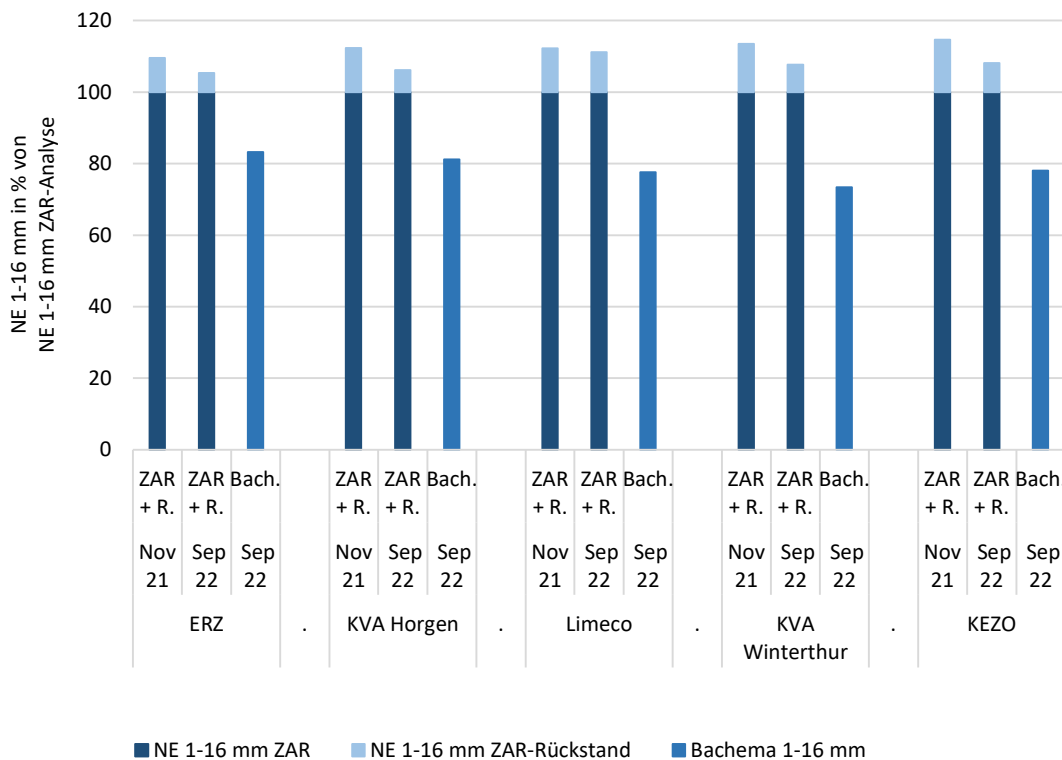


Abb. 44: Werte von den ZAR-Analysen zuzüglich NE 1-16 mm aus den ZAR-Rückständen ("ZAR + R.") im Vergleich mit den Werten für NE 1-16 mm aus den Bachema-Analysen ("Bach.") beides angegeben jeweils relativ zu den Ergebnissen der ZAR-Analysen für NE 1-16 mm. (Ergebnis ZAR-Analyse NE 1-16 mm jeweils = 100 %).

Die Werte beider Varianten, also sowohl "ZAR + Rückstandsanalyse" als auch "Bachema" messen beide den gleichen Parameter nämlich den Gesamtgehalt des NE-Metalls 1-16 mm. (Anmerkung: Bachema-Analyse jeweils mit Nachsortierung zum Ausscheiden des VA-Stahls) In beiden Varianten wird das NE-Metall 1-16 mm aus den Proben extrahiert und gewogen. Beide Varianten haben dieselben 'physischen Bestandteile' der Schlacke als Zielkomponente, nämlich die reinen NE-Metalle der Körnung 1-16 mm. Die Ergebnisse zeigen offensichtliche systematische Unterschiede zwischen den beiden Methoden. Im Durchschnitt liegen die Bachema-Werte um 21 % tiefer als die Werte aus der Kombination ZAR-Methode samt Rückstandsanalyse (bezogen auf Werte von ZAR + Rückstandsanalyse; siehe Tab. 45 unterste Zeile). Die Differenzen streuen von 17 % (ERZ) bis 27 % (KVA Winterthur). Welche der beiden Methoden besser die "wahren" Werte trifft, kann aus den Messwerten und dem Vergleich alleine nicht festgestellt werden. Im nächsten Punkt 4.3.5 wird versucht, einzelne Ursachen der systematischen Abweichung zu prüfen.

4.3.5 Vergleich auf Basis aller messbaren NE-Metalle - Verbleib der Metalle bei den Analysen

Bei den Analysen der Kampagne September 2022 wurden alle 'messbaren' NE-Metalle in allen Probenfraktionen und Restfraktionen erfasst, um ein Bild über den Verbleib der Metallmengen bei den beiden Analysemethoden zu erhalten. Dabei waren es auch Ziele, (1) den 'Gesamtgehalten' an NE-Metallen möglichst nahe zu kommen und (2) den Kornbruch des Alu-Metalls bei der Bachema-Methode abzuschätzen.

Zunächst werden die Ergebnisse aller Analysen vergleichend dargestellt. Weiter unten folgt die Betrachtung über den Verbleib der Metalle und die daraus abgeleitete Aussagen über die Bestimmung von 'Gesamtgehalten' und über die Abschätzung des Kornbruchs bei der Bachema-Methode.

NE-Metallgehalte der Analysen im Detail

In der Tab. 46 sind alle Daten, die in der Kampagne November 2021 bestimmt wurden, zusammengestellt. Bei der Analyse der ZAR-Rückstände sind die Metallfraktionen allerdings nur stichprobeartig nachsortiert worden, die Al met-Gehalte im ZAR-Rückstand wurden in etlichen, aber nicht allen Proben gemessen (Messumfang siehe Tab. 33 und Tab. 34 unter 4.2.2.4). In den Werten der NE-Metalle 1-16 mm und des Al met <1 mm der ZAR-Rückstände stecken also Unschärfen aus der Hochrechnung von den stichprobenartigen Untersuchungen. Die feinen ZAR-Rückstände 0,2-1 mm wurden in der Kampagne November 2021 nicht auf Al met gemessen. Außerdem wurden bei den parallelen Bachema-Analysen keine Nachsortierungen vorgenommen. Der Datensatz aus der Kampagne November 2021 weist also insgesamt zu viele Lücken auf, um den Verbleich der Metalle bei den beiden Methoden in Vergleich stellen zu können.

Interessant an den Daten von November 2021 ist, dass beim Einbeziehen der Rückstände die Wiederholstreuung stark sinkt, von 7 % rsd bei den ZAR-Analysen 1-16 mm auf 4 % rsd für die Summe aus ZAR-Analyse + Rückstandsanalyse. Offensichtlich wurde bei den Parallelproben A und B jeweils verschieden viel NE-Metall 1-16 mm bei den ZAR-Analysen gewonnen, wobei die Rückstandsanalysen die Differenzen zwischen A und B zu einem großen Teil ausglich, wenn die Werte von ZAR-Analyse und Rückstandsanalyse addiert werden. Ein Blick auf die Messwerte zeigt auch, dass häufig ein niedriger ZAR-Wert mit einem hohen Rückstandswert zusammenfällt und umgekehrt. Gründe dafür können sein (1) eine unterschiedlich intensive Zerkleinerung der Parallelproben in der Aufbereitungsstufe vor der ZAR-Analyse und (2) Streuungen in der ZAR-Analyse selbst. (Weiter oben unter 4.2.2.4 sind Details aus der ZAR- und Rückstandsanalyse hinsichtlich der Streuungsquellen innerhalb der Kampagne November 2021 betrachtet worden. Die Unterschiede hängen oft mit unterschiedlichen Mengen magnetischer Schlacken zusammen, die im Zuge der ZAR-Analyse abgetrennt werden. Welche Rolle der mutmaßlich verschiedene Zerkleinerungszustand der Proben spielt, ist nicht geklärt.)

Tab. 46: Einzelwerte der ZAR-Analysen, der ZAR-Rückstandsanalysen und der Bachema-Analysen von den Proben <16 mm aus der Kampagne November 2021 angegeben als NE-Metallgehalt in % der Proben <16 mm; durchschnittliche relative Standardabweichung (rsd) in % für die Streuung zwischen den Parallelproben A und B (rechts).

	ERZ		KVA Horgen		Limeco		KVA Winterthur		KEZO		Durchschnitt	gepoolte rsd % (A/B)
	Nov 21		Nov 21		Nov 21		Nov 21		Nov 21			
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B		
ZAR-Analyse und ZAR-Rückstandsanalyse aus Schlacke 1-16 mm:												
NE 1-16 mm, ZAR	3,90	3,60	3,42	3,06	3,00	2,61	2,30	2,28	2,17	2,32		7
NE 1-16 mm in ZAR-Rück.	0,23	0,47	0,31	0,47	0,35	0,33	0,28	0,34	0,31	0,35		26
Al met <1 mm in Rück.	0,39	0,41	0,65	0,71	0,38	0,42	0,32	0,33	0,50	0,51		5
Summe über alle aus Schlacke 1-16 mm	4,53	4,48	4,38	4,25	3,73	3,36	2,90	2,94	2,98	3,18		4
ZAR-Analyse und ZAR-Rückstandsanalyse aus Schlacke <1 mm:												
NE 0,2-1 mm, ZAR	0,21	0,31	0,23	0,25	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12	0,14		13
Al met <1 mm in Rück.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.		
Al met in Schl. <0,2 mm	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.		
SUMME über alles	4,74	4,79	4,61	4,50	3,85	3,47	3,00	3,05	3,10	3,33		4
% in Rückständen der ZAR-Analyse bezogen auf Summe über alles												
NE 1-16 mm in ZAR-Rück.	5	10	7	11	9	10	9	11	10	11		9
Al met <1 mm in Rückständen: aus Schlacke 1-16 mm	8	9	14	16	10	12	11	11	16	15		12
<i>Al met in Rückständen aus Schlacke <1 mm nicht gemessen!</i>												
Summe in Rückständen	13	18	21	26	19	22	20	22	26	26		21
Durchschnitt je KVA	16		24		20		21		26			21
Bachema-Analyse aus Schlacke <16 mm												
"NE" 1-16 mm, Bachema	3,69	3,04	2,47	3,15	2,60	2,11	1,97	1,81	2,10	2,00		12
<i>keine Nachsortierung zum Entfernen der VA-Stahls und keine Messung des Al met im Rückstand der Bachema-Analyse</i>												

In der Tab. 47 sind die Daten aus der Kampagne September 2022 angeführt. Hier wurde in der ZAR-Analysenvariante neben der ZAR-Analyse samt Rückstandsanalyse auch noch in sämtlichen Proben- (rückstands-) -fraktionen mit Korngröße <1 mm das Al met bestimmt. Kleine NE-Metallfrachten fehlen in den Daten dennoch, nämlich das NE-schwer 0-0,2 mm (vermutlich unbedeutend) und das eingeschlossene NE-schwer 0,2-1 mm der ZAR-Rückstände, das im Hundertstel-%-Punkte Bereich erwartet werden kann. Auch bei der Bachema-Analysenvariante wurde das Al met im Rückstand bestimmt. Das NE schwer <1 mm, das geschätzt einige Zehntel Prozentpunkte ausmacht, bleibt in den Bachema-Analysenrückständen aber unberücksichtigt. Die nicht erfassten Anteile sind also klein. Die Summen der Bestimmungen über die ZAR-Analyse bzw. Bachema-Analyse samt der zugehörigen Rückstandsanalysen sollten demnach nahe der NE-Metall-Gesamtgehalte liegen.

Tab. 47: Einzelwerte der ZAR-Analysen, der ZAR-Rückstandsanalysen, der Bachema-Analysen und Bachema-Rückstandsanalysen von den Proben <16 mm aus der Kampagne September 2022 angegeben als NE-Metallgehalt in % der Proben <16 mm.

	ERZ Sep 22		KVA Horgen Sep 22		Limeco Sep 22		KVA Winterthur Sep 22		KEZO Sep 22		Durchschnitt	gepoolte rsd % (A/B)
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B		
ZAR-Analyse und ZAR-Rückstandsanalyse aus Schlacke 1-16 mm:												
NE 1-16 mm, ZAR	4,86	---	4,39	---	2,97	---	2,55	---	2,60	---		---
NE 1-16 mm in ZAR-Rück.	0,26	---	0,27	---	0,33	---	0,20	---	0,21	---		---
Al met <1 mm in Rück.	0,37	---	0,52	---	0,45	---	0,35	---	0,42	---		---
Summe über alle aus Schlacke 1-16 mm	5,49	---	5,18	---	3,75	---	3,10	---	3,24	---		---
ZAR-Analyse und ZAR-Rückstandsanalyse aus Schlacke <1 mm:												
NE 0,2-1 mm, ZAR	0,37	---	0,24	---	n.b.	---	n.b.	---	0,13	---		---
Al met <1 mm in Rück.	0,18	---	0,19	---	n.b.	---	n.b.	---	0,12	---		---
Al met in Schl. <0,2 mm	0,05	---	0,03	---	n.b.	---	n.b.	---	0,03	---		---
Al met in Schlacke <1 mm	---	---	---	---	0,12	---	0,15	---	---	---		---
SUMME über alles ZAR-Variante	6,08	---	5,64	---	3,87	---	3,24	---	3,51	---		---
% in Rückständen der ZAR-Analyse bezogen auf Summe über alles, ZAR-Variante												
NE 1-16 mm in ZAR-Rück.	4	---	5	---	9	---	6	---	6	---	6	---
Al met <1 mm in Rückständen:												
aus Schlacke 1-16 mm	6	---	9	---	12	---	11	---	12	---	10	---
aus Schlacke 0,2-1 mm	3,0	---	3,4	---	---	---	---	---	3,3	---	3,2	---
aus Schlacke <0,2 mm	0,8	---	0,5	---	---	---	---	---	0,8	---	0,7	---
aus Schlacke <1 mm	---	---	---	---	3	---	4	---	---	---	4	---
Summe in Rückständen	14		18		23		21		22		20	
Bachema-Analyse aus Schlacke <16 mm												
NE 1-16 mm, Bachema	4,10	3,98	3,37	3,76	2,33	2,28	1,86	1,89	1,95	2,11		4
Al met <1 mm im Rückst. der Bachema-Analyse	1,49	1,52	1,66	1,33	1,03	0,91	0,95	0,93	1,05	1,22		9
SUMME über alles Bachema-Variante	5,59	5,50	5,03	5,09	3,36	3,18	2,81	2,82	3,00	3,33		4
in % von SUMME ZAR-Variante	92	91	89	90	87	82	87	87	85	95	88	
Durchschnitt je KVA	91		90		84		87		90		88	
% in Rückständen der Bachema-Analyse bezogen auf Summe über alles, Bachema-Variante												
Al met <1 mm	27	28	33	26	31	28	34	33	35	37	31	

Verbleib der NE-Metalle und Abschätzung des Kornbruchs beim Alu-Metall

Um einen Überblick zu schaffen, sind die Daten von der Kampagne September 2022 in der Abb. 45 als Balkendiagramm dargestellt. Die Summe aller Einzelbeiträge gemessen in der ZAR-Variante inklusive der Rückstandsanalysen ist hier jeweils = 100 % gesetzt. Die Differenz zwischen Bachema (mit Nachsortierung) und der ZAR-Methode (mit Rückstandsanalyse) auf der Ebene der NE-Metalle 1-16 mm ist hier erkennbar, wenn die blauen Balken (blau + hellblau bei der ZAR-Variante) verglichen werden. Auffällig im Diagramm Abb. 45 ist, dass bei der Bachema-Variante die schwarzen Balkenabschnitte des Al met <1 mm in den Rückständen viel höher sind als bei der ZAR-Variante. Das kommt zum Teil daher, dass in der ZAR-Variante das Al met <1 mm auch auf andere

Probenfraktionen verteilt ist: die NE-Fraktion 0,2-1 mm, die zugehörige Schlackenrestfraktion 0,2-1 mm und den Schlackenstaub <0,2 mm. Allerdings sind die Beiträge aus all diesen Fraktionen nicht groß (es sind die Summen der Balkenabschnitte jeweils oberhalb der schwarzen Abschnitte) und das NE-Metall 0,2-1 mm besteht zudem nicht vollständig aus Alu-Metall, sondern auch aus schweren NE-Metallen. Es bleibt also ein großer Unterschied zwischen den Stapeln schwarzer + darüberliegender Balken in der ZAR-Variante und dem schwarzen Balken der Bachema-Analyse. In der Tab. 48 ist diese Differenz berechnet, sie entspricht dem Al met <1 mm, das bei der Bachema-Variante "zusätzlich" vorhanden ist. Sehr wahrscheinlich stammt dieses zusätzliche Al met <1 mm aus der NE-Metallfraktion 1-16 mm infolge von Kornbruch während der Analyse. Es ist während der Bearbeitung zu beobachten, dass Alu-Metall beim Brechen der Proben im Backenbrecher zum Teil mit zerkleinert wird. Das Ausmaß des Kornbruchs auf <1 mm wurde für die Analyse roher Schlacken aber noch nie bestimmt.

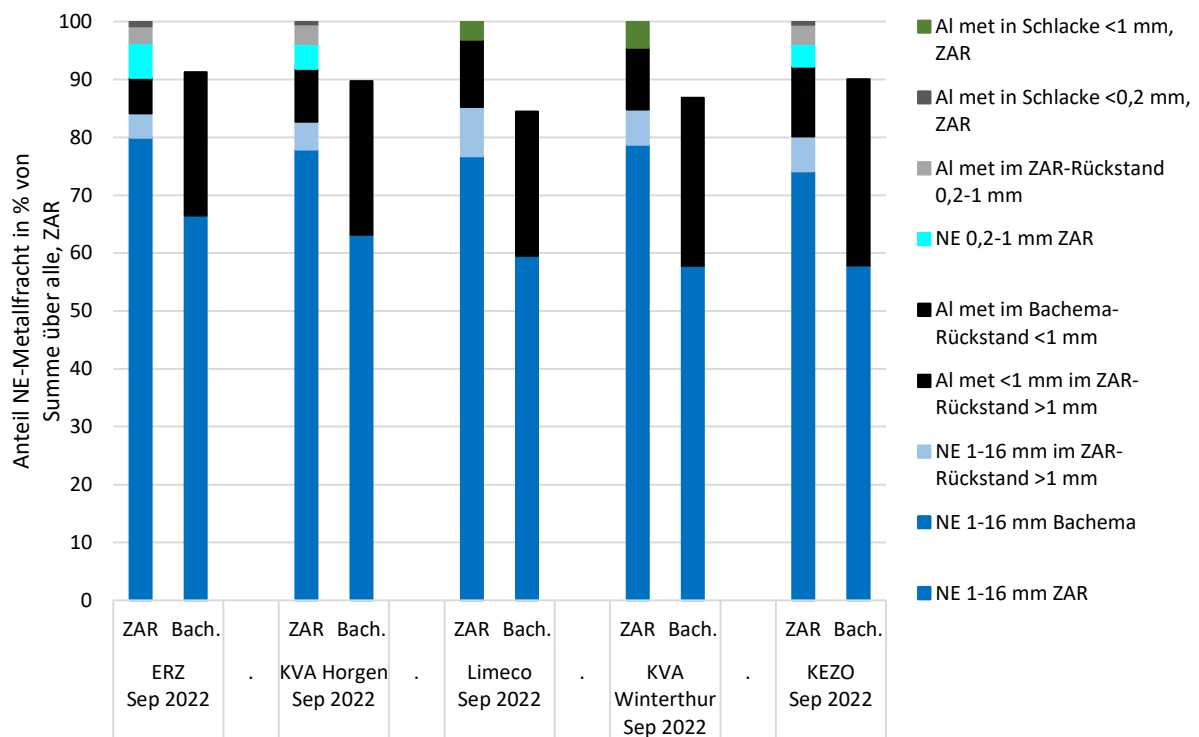


Abb. 45: Relative Anteile der einzelnen NE-Metallfrachten in den verschiedenen Fraktionen der ZAR-Analysen bzw. Bachema-Analysen samt der jeweiligen Rückstandsanalysen.

Tab. 48: Vergleich der Anteile an NE-Metall <1 mm bzw. Al met <1 mm in den Fraktionen bzw. Rückständen, die aus den Analysen resultieren. Werte in % der Proben <16 mm.

	ERZ Sep 22	KVA Horgen Sep 22	Limeco Sep 22	KVA Winterthur Sep 22	KEZO Sep 22
Al met <1 mm gemessen Bachema-Variante					
Al met <1 mm im Probenrest <1 mm Bachema-Analyse	1,49	1,66	1,03	0,95	1,05
NE <1 mm, ZAR-Analyse + Rückstandsanalysen					
NE 0,2-1 mm, abgeschieden ZAR	0,37	0,24	n.b.	n.b.	0,13
Al met <1 mm im ZAR-Rückstand 1-16 mm	0,37	0,52	0,45	0,35	0,42
Al met im ZAR-Rückstand 0,2-1 mm	0,18	0,19	---	---	0,12
Al met in der Schlacke <0,2 mm	0,05	0,03	---	---	0,03
Al met in der Schlacke <1 mm	---	---	0,12	0,15	---
Summe NE <1 mm, gemessen ZAR-Variante	0,96	0,98	0,57	0,49	0,70
Differenz Bachema Al met <1 mm - ZAR-Variante Summe NE <1 mm					
	0,53	0,68	0,45	0,46	0,35
in % von NE 1-16 mm, abgeschieden ZAR-Variante	10	15	14	17	12
<i>= Abschätzung Kornbruch Alu-Metall bezogen auf NE-Metall 1-16 mm</i>					

Es fehlen Analysen, in welchem Verhältnis aus Alu-Metall und NE-schwer-Metall sich das NE-Metall 1-16 mm (also die Ursprungsfraction des Alu-Bruchkorns) zusammensetzt. Daher ist es nicht möglich, den Anteil des Kornbruchs für das Alu-Metall selbst zu bestimmen. Berechnet werden kann nur der Kornbruch der Alu-Metalls bezogen auf das ganze NE-Metall 1-16 mm. In der Tab. 48 ist dieses Verhältnis berechnet. Die Werte gehen von 10 % bis 17 % mit einem Mittelwert von 14 %. Das heißt, dass im Schnitt 14 % des NE-Metalls bei den Bachema-Analysen als Alu-Kornbruch verloren gingen. (Anmerkung: Bei Annahme einer Zusammensetzung von drei Vierteln Alu-Metall zu ein Viertel NE-schwer-Metall für das NE-Metall 1-16 mm würde sich als grobe Abschätzung ein Kornbruch von 18 % für das Alu-Metall 1-16 mm selbst ergeben.)

Anmerkung: Die Angabe von 10-17 % Alu-Kornbruch bezogen auf NE-Metall 1-16 mm gilt für die hier analysierten Proben der Körnung <16 mm von voraufbereiteten Rohschlacken. Diese Angabe darf nicht als für die Bachema-Methode generell gültig verwendet werden.

Wie weiter oben erwähnt stellen die Summen sowohl in der ZAR-Variante als auch der Bachema-Variante mit ihren jeweiligen Rückstandsanalysen etwa die 'Gesamtgehalte' an NE-Metall dar. Kleine Lücken bestehen beim schweren NE-Metall 0,2-1 mm. Positiv ist, dass die Summen in beiden Varianten nicht grob voneinander abweichen. Die Differenzen in den Summen Bachema-Variante zur Summe ZAR-Variante belaufen sich auf 9-16 % mit einem Mittel von 12 %. (vergl. dazu die Angaben in Tab. 47 zweite Zahlenzeile von unten). Berücksichtigt man, dass bei der ZAR-Analyse die NE-Metalle mitsamt der, wenn auch geringen, Schlackenanhaftungen gewogen werden, nähern sich die Summen für das NE-Metall weiter an. In der Abb. 46 ist eine Detailaufnahme einer NE-Metallfraktion 4-5 mm aus der ZAR-Analyse zu sehen. Manche Körner tragen Schlackenanhaftungen. Oft sind es Körner, die bei der Probenvorbereitung auf <16 mm aus Schlackenbrocken freigebrochen wurden. Der mineralische Anteil in den NE-Metallen aus den ZAR-Analysen wurde in dieser Arbeit nie bestimmt, sondern nur auf Grund es optischen Eindrucks als "gering" eingestuft. Der Vergleich der Analysenmethoden würde sehr von einer Bestimmung des Mineralstoffanteils der ZAR-NE-Metallfraktionen profitieren. Schätzt man 5-10 % Anteil an Verunreinigungen, so liegen die Summen (inkl. Rückstandsanalysen) zwischen den Varianten meistens gleich auf. Dieser Sachverhalt bestätigt, dass die verwendete Methodik, d.h., die Probenteilung an der Gabelung der Varianten als auch die

diversen Messungen in den beiden Ästen der Varianten ohne große Fehler funktionieren und der Vergleich der Varianten, wie auch die Abschätzung des Kornbruchs gut abgesichert ist.



Abb. 46: NE-Metalle aus der ZAR-Analyse. Blanke Metallkörner und Körner mit Schlackenanhaftungen (Bildmitte und linke untere Ecke. (hier das NE-Metall 4-5 mm aus der Nassgesiebten Probe Winterthur, September 2022; Zufallsauswahl der Körner)

Anmerkung zu mineralischen Verunreinigungen von NE-Fractionen:

Nicht alle mineralischen Komponenten von NE-Fractionen sind "schlecht". Frühere Zerkleinerungsversuche für NE-schwer-Metalle für chemisch-analytische Zwecke haben gezeigt, dass durch Brechen im Backenbrecher und Absieben dunkle, mineralische Pulver und spröde mineralische Splitter aus scheinbar sauberen NE-schwer-Fractionen abgetrennt werden können. Zum Teil sind diese Pulver und Splitter rötlichbraun bis violett, d.h. mit hoher Sicherheit als Kupferoxid zu identifizieren. Nachdem Kupferoxid bei der Verwertung in der Kupferhütte dem metallischen Kupfer gleichwertig ist, führt ein Abreinigen der Körner von mineralischen "Verunreinigungen" in diesem Fall dazu, dass verwertbare Komponenten verloren werden. Dieses Beispiel soll zeigen, dass die Auswahl der 'richtigen' Messgröße und Bestimmungsmethode für jede Fragestellung genau geprüft werden sollte.

4.3.6 Relation der Unterschiede zwischen Bachema- und ZAR-Methode in Bezug auf die Gesamtgehalte an NE-Metallen über alle Korngrößenklassen

Die Parallelmessungen in dieser Arbeit wurden ausschließlich an den Proben <16 mm nach der Aufbereitungsstufe 16 mm durchgeführt. Der Vergleich betrifft daher nur einen Ausschnitt des NE-Metallgesamtgehalts. Die Metalle >16 mm wurden vorgelagert zur Bachema- oder ZAR-Analyse durch Zerkleinern der Schlacke, Aussieben und Sortieren der Metalle quantifiziert. Bei den in dieser Arbeit benutzten Korngrößen Grenzen und Aufbereitungs- bzw. Analysenstufen liegt allerdings der größte Teil des NE-Metalls im Bereich der Bachema- oder ZAR-Analyse. Vom NE-Metall >1 mm ist grob ein Viertel >16 mm. Unterschiede zwischen ZAR- und Bachema-Analyse schlagen also stark, d.h., zu rund drei Viertel auf das Ergebnis für das NE-Metall >1 mm durch.

In den folgenden Tabellen sind, anders als in den vorigen Abschnitten des Punkts 4.3, die Werte als Gehalte in der Rohschlacke (TS) angegeben und die NE-Metalle >16 mm einbezogen. Ausgewertet sind hier die Ergebnisse aus der Kampagne September 2022 (mit der "Trocknungsvariante" bei den Nassschlacken). Die Tab. 49 listet wieder alle Teilfraktionen an NE-Metallen aus den verschiedenen Analysenschritten wie schon oben die Tab. 47 hier aber als Gehalte in der Rohschlacke. Ganz oben in der Tab. 49 sind die Gehalte an NE-Metallen >16 mm angegeben. Diese Werte sind jeweils für Bachema- und ZAR-Variante gleich, weil die Proben <16 mm für den Bachema/ZAR-Vergleich aus denselben Probeneinheiten der vorgelagerten Aufbereitungsstufe stammen. Darunter sind für die Bachema-Analysen jeweils zwei Werte angegeben, (1) der originale Wert "NE" 1-16 mm inkl. VA-Stahl und (2) der Wert für das reine NE-Metall 1-16 mm aus der Nachsortierung. Dementsprechend gibt es auch für die Summe NE-Metall >1 mm zwei Werte, die Summe (A) mit dem originalen

Bachema "NE"-Metall und die Summe (B) mit dem nachsortierten reinen NE. Diese Summen (A) und (B) werden als Bezugsgrößen verwendet, um die Mengenrelevanz der mit den zusätzlichen Untersuchungen in den Rückständen der Bachema- und ZAR-Analysen gefundenen NE-Metallfrachten besser beurteilen zu können.

Die mit der Bachema-Methode aus den Rückständen der ZAR-Analyse noch extrahierbaren NE-Metalle machen einige Zehntel Prozente der Rohschlacken TS aus. Bezogen auf die NE-Metalle >1 mm (Summe B) sind das 4-9 % zusätzliches NE-Metall.

Im Normalfall wird bei der ZAR-Analyse das NE-Metall 0,2-1 mm mitbestimmt. Allerdings wurde bei den getrockneten Proben von Limeco und KVA Winterthur darauf verzichtet, weil in der Versuchsplanung die Bestimmung in den getrockneten Proben (fälschlich) als aussichtslos eingeschätzt wurde (vergl. die Ergebnisse des Tests unter 4.4.2). Dadurch wurde auch bei den Nasssiebungen diese Fraktion ausgeklammert und die Proben zur Vereinfachung bei 1 mm nassgesiebt und nicht bei 0,2 mm. Aus diesem Grund sind die Gehalte von NE-Metall 0,2-1 mm bei den Nassschlacken unbestimmt geblieben. Bei den Trockenschlackenproben machen die Gehalte bezogen auf Rohschlacke (TS) einige Zehntel Prozente aus. Bezogen auf das NE-Metall >1 mm sind das ca. fünf Prozent zusätzlichen Fracht.

Wenn in der ZAR-Analysenvariante zum NE-Metall >1 mm (zur Summe B) noch das NE-Metall 0,2-1 mm (D) und das NE-Metall 1-16 mm aus den Rückständen (C) dazugerechnet wird (das ist die Summe aller abgetrennten und abgewogenen NE-Metalle), so liegen diese Werte jeweils bei ca. 110 % von der Summe (B). Wenn noch das nicht abgetrennte Alu-Metall, das über die Wasserstoffmethode bestimmt wurde (Al met), in allen Rückständen addiert wird, so kommt man auf NE-Metall-'Gesamtgehalte', die bei 120-129 % des Werts für das NE-Metall >1 mm liegen (unterste Zeile in Tab. 49).

Tab. 49: Beiträge der verschiedenen, einzeln gemessenen NE-Metallgehalte zu den "Gesamtgehalten" der Rohschlacken in den beiden Bestimmungs-Varianten Bachema und ZAR. Werte angegeben in % TS Rohschlacke.

	ERZ Sep 22		KVA Horgen Sep 22		Limeco Sep 22		KVA Winterthur Sep 22		KEZO Sep 22	
	Bach.	ZAR	Bach.	ZAR	Bach.	ZAR	Bach.	ZAR	Bach.	ZAR
NE >16 mm	1,20		0,81		0,73		0,79		0,51	
"NE" 1-16 mm (original Bachema)	3,83		3,33		2,17		1,96		2,05	
NE 1-16 mm *	3,63	4,30	3,22	3,96	2,14	2,99	1,77	2,29	1,84	2,39
SUMME (A) NE >16 mm + "NE" 1-16 mm	5,03		4,14		2,91		2,75		2,55	
SUMME (B) NE >16 mm + NE 1-16 mm	4,83	5,50	4,03	4,77	2,88	3,73	2,56	3,08	2,34	2,89
NE 1-16 mm im Rückstand (C) in % von SUMME (B) NE >1 mm	---	0,23 4	---	0,24 5	---	0,32 9	---	0,19 6	---	0,19 7
NE 0,2-1 mm (D) in % von SUMME (B) NE >1 mm		0,32 6		0,22 5		n.b. n.b.		n.b. n.b.		0,12 4
SUMME NE >0,2 mm ohne Rückstände =B+D in % von SUMME (B) NE >1 mm	---	5,82 106	---	5 105	---	n.b. n.b.	---	n.b. n.b.	---	3,01 104
SUMME NE >0,2 mm mit Rückständen =B+C+D in % von SUMME (B) NE >1 mm	---	6,05 110	---	5 110	---	n.b. n.b.	---	n.b. n.b.	---	3,20 111
Al met <1 mm in Rückständen in % von SUMME (A) NE bzw. "NE" >1 mm in % von SUMME (B) NE >1 mm	1,36 27 28	0,53 10	1,36 33 34	0,66 14	0,90 31 31	0,55 15	0,89 32 35	0,47 15	1,03 40 44	0,52 18
SUMMEN über alles										
SUMME NE bzw. "NE" + Al met in % von SUMME (A) NE bzw. "NE" >1 mm	6,39 127		5,50 133		3,81 131		3,64 132		3,58 140	
SUMME NE + Al met in % von SUMME (B) NE >1 mm	6,19 128	6,58 120	5,39 134	5,89 124	3,78 131	4,59 123	3,45 135	3,75 121	3,37 144	3,73 129

* im Fall von Bach.: Bachema-Analyse + Nachsortierung zum Entfernen des VA-Stahls

In der Bachema-Analysenvariante wurde in den Rückständen nur das Alu-Metall via Wasserstoffmethode (Al met) gemessen. Die Gehalte von Al met aus den Rückständen sind etwa doppelt so hoch wie bei der ZAR-Analysenvariante. Wie aus der Aufstellung unter 4.3.5 zum Verbleib der NE-Metalle bei den Analysen hervorgeht, stammt ein Teil des Al met <1 mm von gebrochenen Alu-Körnern, die ursprünglich der NE-Metall 1-16 mm angehörten. Durch die höheren Anteile an Al met <1 mm in den Rückständen und die niedrigeren Werte für das NE-Metall >1 mm (Summen A oder B) sind auch die relativen Zugewinne beim Addieren der Frachten aus den Rückständen höher. Diese liegen bei der Bachema-Variante bei 27-40 % bezogen auf "NE" bzw. NE >1 mm (Summe A) oder 28-44 % bezogen auf NE >1 mm (Summe B).

In der Tab. 50 sind noch einmal zu Vergleichszwecken die Gehalte an NE-Metallen >1 mm angegeben, einmal in absoluten Zahlen und einmal relativ zu den Werten der ZAR-Variante mit Rückstandsanalyse. Mit den originalen Bachema-Werten kommen die Gehalte für NE- bzw. "NE"-Metall >1 mm auf 78-91 % der Werte mit den ZAR-Ergebnissen. Wenn man die Ergebnisse für das nachsortierte NE-Metall >1 mm vergleicht, sind es 77-88 %.

Tab. 50: Summen der Ergebnisse aus den Bachema- und ZAR-Analyse (ohne Rückstandsanalysen) mit den NE-Metallen >16 mm (entspricht NE >1 mm bzw. Mischung NE + "NE" >1 mm). Werte in % TS in den Rohschlacken.

	ERZ Sep 22		KVA Horgen Sep 22		Limeco Sep 22		KVA Winterthur Sep 22		KEZO Sep 22	
	Bach.	ZAR	Bach.	ZAR	Bach.	ZAR	Bach.	ZAR	Bach.	ZAR
SUMME (A) NE >16 mm + "NE" 1-16 mm	5,03		4,14		2,91		2,75		2,55	
SUMME (B) NE >16 mm + NE 1-16 mm	4,83	5,50	4,03	4,77	2,88	3,73	2,56	3,08	2,34	2,89
SUMMEN in % von SUMME (B), ZAR:										
<i>SUMME (A) NE >16 mm + "NE" 1-16 mm</i>	<i>91</i>		<i>87</i>		<i>78</i>		<i>89</i>		<i>88</i>	
<i>SUMME (B) NE >16 mm + NE 1-16 mm</i>	<i>88</i>	<i>100</i>	<i>84</i>	<i>100</i>	<i>77</i>	<i>100</i>	<i>83</i>	<i>100</i>	<i>81</i>	<i>100</i>

4.4 Methodenvergleich Nasssiebung und Trocknung als Vorbereitung der Proben für die ZAR-Analyse

Das Ziel dieses Vergleichs war es, die Trocknung der Proben als Alternative zur Nasssiebung zu testen, nachdem die Nasssiebung einen großen Aufwand darstellt. Um den Aufwand bei der Untersuchung selbst zu begrenzen, wurde der Versuch für die Korngrößen ab 1 mm unternommen. (Anmerkung: Die Nasssiebung ist bis 1 mm Korngrößenuntergrenze einfach durchführbar. Bei 0,5 mm oder 0,2 mm kommt es bereits oft zum Zusetzen der Siebe.)

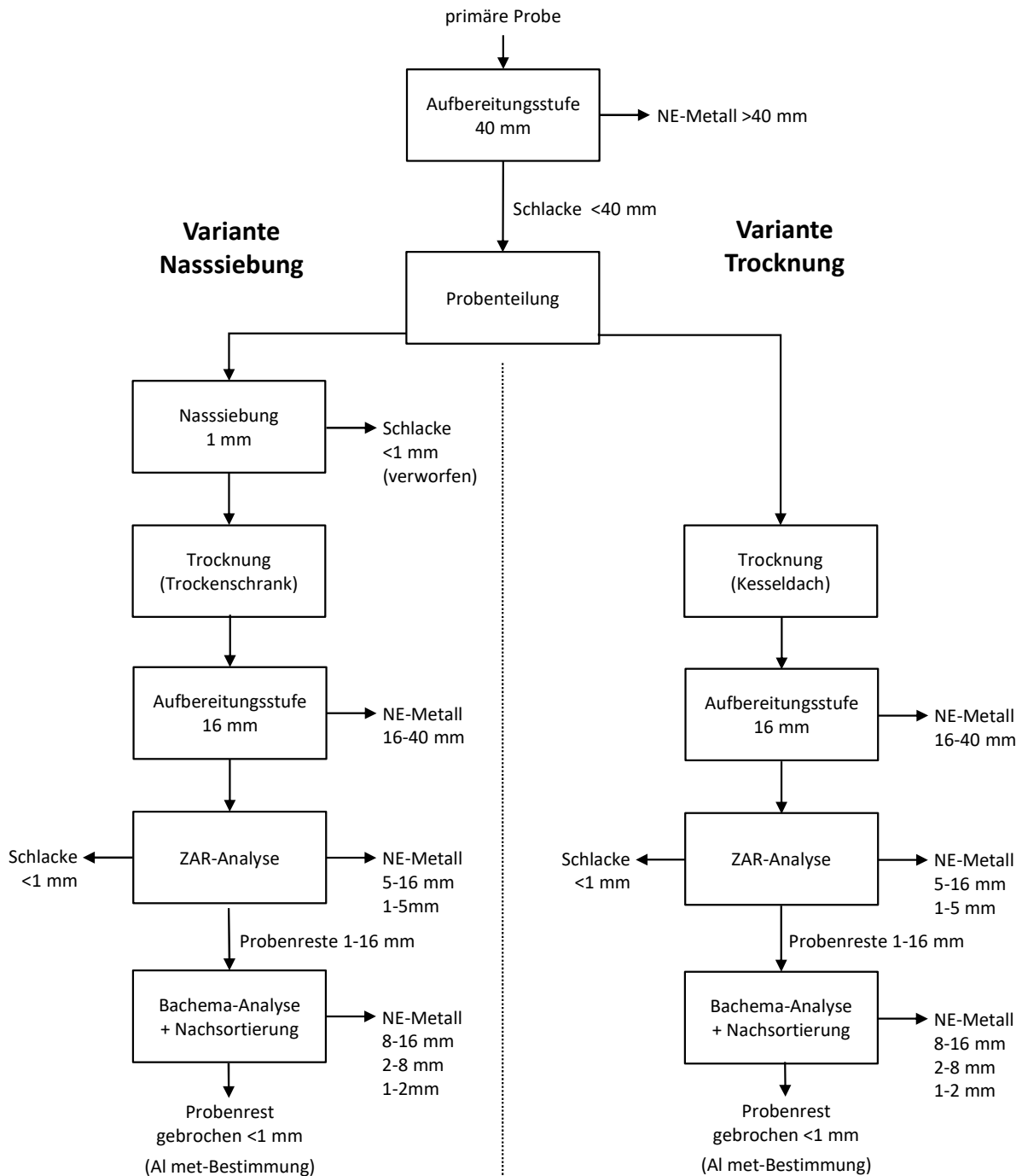


Abb. 47: Versuchsschema für den Vergleich der Probenaufbereitungsvarianten "Nasssiebung" und "Trocknung" als Vorbereitung von Nassschlackenproben für die ZAR-Analyse.

Die beiden Varianten wurden nebeneinander durchgeführt anhand zweier Teilmengen aus derselben primären Probe. Die Gabelung erfolgte bei der Probenteilung nach der Zerkleinerung auf <40 mm. Das Schema des Vergleichs ist in der Abb. 47 dargestellt, die detaillierte Beschreibung der Probenaufbereitungsschritte findet sich im Kapitel über die Methoden (3.8.2).

Die Behandlung der Proben ist in beiden Varianten gleich mit Ausnahme der Nasssiebung und der Art der Trocknung. Die Nasssiebung bei 1 mm wurde nicht quantitativ durchgeführt, sondern nur qualitativ zum Auswaschen des feinen, abbindefähigen Schlammes. Das heißt, dass die nassgesiebten Proben noch einen unbestimmten Anteil der Körnung 0-1 mm enthielten. Bei der Bearbeitungsstufe 16 mm (walzen auf <16 mm und aussieben des Metallkonzentrats 16-40 mm) entsteht auch neuer Feinanteil <1 mm, sodass bei der ZAR-Analyse wie üblich bei 1 mm abgesiebt wurde. In der Regel wird bei der ZAR-Analyse auch das NE-Metall 0,2-1 mm bestimmt. Diese Korngrößenklasse wurde beim Vergleich wie oben erwähnt nicht berücksichtigt, um Aufwand einzusparen. Außerdem wurde erwartet, dass es bereits im Körnungsbereich >1 mm zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen würde und daher die Analyse der Körnung 0,2-1 mm ohne weiteren Nutzen wäre.

4.4.1 Mengenverteilung

Die Mengenverteilungen bei beiden Varianten sind einander in der Tab. 51 gegenübergestellt. Die Bezugsmengen sind jeweils die Trockenmassen der bei der Gabelung vorliegenden Proben <40 mm. Die in der Tabelle angegebenen Siebfraktionen sind jene der Eingangssiebung bei der ZAR-Analyse. "Auswaschverlust" bezeichnet den bei der Nasssiebung ausgeschwemmten Feinanteil <1 mm (dessen Menge ist aus der Massenbilanz der Probenvorbereitung errechnet).

Tab. 51: Mengenverteilung bei der Probenvorbereitung durch Nasssieben oder Trocknen für die Analyse nach ZAR-Methode und bei der Analyse selbst. (Abweichungen von 100 % bei den Summen durch Ungenauigkeit bei Massenerfassung und TS-Bestimmung)

Probenfraktion		Limeco	Limeco	KVA	KVA
		Nasssiebung	Trocknung	Winterthur Nasssiebung	Winterthur Trocknung
Metallkonzentrat 16-40 mm	[% TS <40 mm]	2	2	3	2
Siebfraktion 5-16 mm	[% TS <40 mm]	38	36	33	34
Siebfraktion 1-5 mm	[% TS <40 mm]	32	42	37	43
Summe >1 mm	[% TS <40 mm]	72	80	73	80
Siebfraktion <1 mm	[% TS <40 mm]	4	22	5	22
Auswaschverlust <1 mm	[% TS <40 mm]	25	---	24	---
Summe <1 mm	[% TS <40 mm]	29	22	30	22

Erwartungsgemäß weicht die Mengenverteilung im Feinkornbereich in der Weise ab, dass die getrockneten Proben weniger Anteil <1 mm aufweisen. Bei den getrockneten Proben wurden während der Aufbereitungsstufe 16 mm und der Eingangssiebung im Zuge der ZAR-Analyse die größeren Körner gut desagglomeriert und von Anhaftungen gereinigt. Bei der Körnung 5-16 mm sind die nassgesiebten und getrockneten Proben gleichauf beim Massenanteil. Dieser Effekt der Desagglomeration und Reinigung ist im Körnungsbereich 1-5 mm wie erwartet schlechter. In dieser Körnung sind die Trocknungsproben deutlich massereicher, vermutlich wegen Anhaftungen und ganze Körnchen aus ausgehärtetem Schlamm.

4.4.2 Vergleich der Ergebnisse NE-Metallgehalte

Die NE-Fractionen 1-5 mm aus der ZAR-Analyse wurden in sechs engere Korngrößenklassen gesiebt, um die Unterschiede zwischen den beiden Varianten besser vergleichen zu können. Ursprünglich wurde vermutet, dass aus den getrockneten Proben wegen anhaftender Verunreinigungen eher weniger feines NE-Metall abgeschieden werden könnte als aus den nassgesiebten Proben. Die Fractionen vor der Siebung sind in den Abb. 48 a und b gezeigt. Es ist erkennbar, dass das nassgesiebte Material "sauberer" aussieht, die Alu-Teilchen haben weniger Grauschleier, die Kupfer-Teilchen sind erkennbar rötlich und nicht braun/schwarz. Ein gravierender Unterschied im Massenanteil mineralischer Verschmutzungen ist vom optischen Eindruck her aber nicht erkennbar.



Abb. 48 a und b: Die NE-Fractionen 1-5 mm der ZAR-Analyse aus den Proben der Limeco-Schlacke. Links das Material aus der Variante mit Nasssiebung, rechts aus der Trocknung.

Gesiebt wurden die NE-Metalle mit Analysensieben am Siebrüttler über 10 min. Nach der Siebung sind die NE-Metalle optisch vom Verschmutzungsgrad nicht mehr unterscheidbar.



Abb. 49 a und b: Die NE-Fractionen 4-5 mm der ZAR-Analyse aus den Proben der Schlacke von KVA Winterthur. Links das Material aus der Variante mit Nasssiebung, rechts aus der Trocknung.

Die Massenverteilungen bei der Nachsiebung (Tab. 52) zeigen etwa doppelt so viel Feinanteil <1 mm bei den getrockneten Proben. Der Massenanteil der hauptsächlich mineralischen Fraktion <0,5 mm (hellgrauer Staub) macht bei den nassgesiebten Proben weniger als 1 % des NE-Metalls ab ZAR-Analyse aus, bei den getrockneten Proben rund 3 %. D.h., ein höherer Anteil mineralischer Anhaftungen ist bei den getrockneten Proben beobachtbar, das Ausmaß ist aber gering. Ein Unterschied zeigt sich allerdings auch in der Fraktion 0,5-1 mm. Diese besteht (optisch beurteilt) in beiden Varianten aus reinem NE-Metall (Abb. 50). Der Anteil ist in den getrockneten Proben deutlich höher. Wahrscheinlich kommt das dadurch zustande, dass bei der Nasssiebung ein großer Teil des NE-Metalls 0,5-1 mm bereits verloren wurde und nicht bis zur Eingangssiebung der ZAR-Analyse gelangte. Der Umstand, dass generell merkliche Mengen an NE-Metall 0,5-1 mm in der NE-Fraktion 1-5 mm enthalten sind, zeigt auch, dass die Eingangssiebung bei der ZAR-Analyse deutlich von der Laborsiebung abweicht. Wahrscheinlich trifft das auch auf den Schnitt bei 5 mm zu. Wieso die

Massenverteilung der NE-Metalle in allen Varianten in der Klasse 3,15-4 mm eine markante "Delle" aufweist, ist unklar.

Tab. 52: Nachträgliche Siebung der NE-Metalle 1-5 mm von der ZAR-Analyse. Massenverteilung auf die Korngrößenklassen.

NE-Metall-Fraktion		Limeco		KVA	KVA
		Nasssiebung	Trocknung	Winterthur Nasssiebung	Winterthur Trocknung
NE 4-5 mm	[%]	29,5	25,1	27,6	24,1
NE 3,15-4 mm	[%]	15,5	16,3	17,0	15,0
NE 2-3,15 mm	[%]	30,9	29,8	30,1	30,9
NE 1-2 mm	[%]	19,4	19,8	21,0	21,1
NE 0,5-1 mm	[%]	3,7	6,0	3,5	5,8
Staub <0,5 mm	[%]	0,9	3,0	0,8	3,1
SUMME <1 mm	[%]	4,7	9,0	4,2	8,9



Abb. 50 a und b: Die NE-Fraktion 0,5-1 mm gewonnen durch nachträgliche Siebung der NE-Metalle 1-5 mm aus der ZAR-Analyse (Material aus Limeco-Schlacke). Links das Material aus der Variante mit Nasssiebung, rechts aus der Trocknung.

Durch die Unschärfe bei der Korngrößenzuordnung ist der Vergleich einzelner Korngrößenklassen eingeschränkt aussagekräftig. Dazu kommt, dass in der Bearbeitungsstufe 16 mm die Proben nicht standardisiert zerkleinert werden können. Das Material wird schlicht "so lange" gewalzt, bis beim Aussieben mit dem 16 mm Sieb nur noch Metallkonzentrat bleibt (Metalle, Unverbranntes, vereinzelt Mineralstoffe). Die Zerkleinerungsintensität variiert, je nachdem, wie das Material zum Walzen aufgebracht wird, wie zwischendurch aufgelockert und gemischt wird, ob ein zweiter oder dritter Durchgang nach einer Absiebung erforderlich ist und wieviel Metallstücke zwischendurch händisch ausgeklaut werden. Wenn die Zerkleinerung intensiver ist, gibt das einen höheren mechanischen Aufschlussgrad und damit vermehrt abscheidbare NE-Metalle in der ZAR-Analyse. In der Tab. 53 sind daher nicht nur die Ergebnisse der ZAR-Analyse angegeben, sondern auch die Werte, die sich aus dem vorgelagerten Schritt (NE-Metall 16-40 mm aus der Stufe 16 mm) und der Nachbehandlung der ZAR-Rückstände (Bachema-Analyse der Rückstände >1 mm) ergeben.

Tab. 53: Gegenüberstellung der Ergebnisse für die nassgesiebten bzw. getrockneten Proben. Beiträge zum NE-Gehalt der Proben <40 mm aus den einzelnen Probenfraktionen.

NE-Metall-Fraktion		Limeco	Limeco	KVA	KVA
		Nasssiebung	Trocknung	Winterthur Nasssiebung	Winterthur Trocknung
NE 16-40 mm (Walze + Sieb + Sortierung)	[% TS <40 mm]	0,61	0,57	0,78	0,67
NE 5-16 mm (ZAR-Methode)	[% TS <40 mm]	2,01	2,01	1,44	1,49
NE 4-5 mm mm (ZAR-Methode)	[% TS <40 mm]	0,33	0,25	0,25	0,26
NE 3,15-4 mm (ZAR-Methode)	[% TS <40 mm]	0,17	0,16	0,16	0,16
NE 2-3,15 mm (ZAR-Methode)	[% TS <40 mm]	0,35	0,30	0,28	0,33
NE 1-2 mm (ZAR-Methode)	[% TS <40 mm]	0,22	0,20	0,19	0,23
SUMME NE 1-16 mm (ZAR-Methode)	[% TS <40 mm]	3,08	2,92	2,32	2,47
<i>in % von Trocknungsprobe</i>	<i>[%]</i>	<i>100</i>	<i>95</i>	<i>100</i>	<i>106</i>
SUMME NE 1-40 mm, abgetrennt	[% TS <40 mm]	3,69	3,49	3,10	3,14
<i>in % von Trocknungsprobe</i>	<i>[%]</i>	<i>100</i>	<i>95</i>	<i>100</i>	<i>101</i>
NE 1-16 mm aus ZAR-Rückstand >1 mm	[% TS <40 mm]	0,22	0,32	0,25	0,19
Al met <1 mm aus ZAR-Rückstand >1 mm	[% TS <40 mm]	0,36	0,43	0,30	0,33
SUMME NE aus ZAR-Rückstand >1 mm	[% TS <40 mm]	0,58	0,75	0,55	0,52
<i>in % von Trocknungsprobe</i>	<i>[%]</i>	<i>100</i>	<i>129</i>	<i>100</i>	<i>96</i>
Summe NE in Probe >1 mm, gemessen	[% TS <40 mm]	4,26	4,24	3,65	3,66
(Summe über alles)					
<i>in % von Trocknungsprobe</i>	<i>[%]</i>	<i>100</i>	<i>99</i>	<i>100</i>	<i>100</i>

Fasst man jeweils alles gemessene NE-Metall in den Versuchsmengen zusammen, d.h., inklusive der eingeschlossenen NE-Metalle in den Rückständen der ZAR-Analyse und hier wiederum inkl. des metallischen Aluminiums im Rückstand der Bachema-Analyse, so ergeben sich sehr gute Übereinstimmungen zwischen den Varianten. In diesen Summen sind alle Ungleichbehandlungen durch unterschiedliche Zerkleinerungsintensitäten beim Walzen bzw. in der Bachema-Analyse egalisiert. Die Differenzen dieser Summen zwischen der Trocknungsvariante und der Nasssiebung sind mit relativ bis zu 1 % im Bereich der Messunsicherheiten (vergl. Werte ganz unten in der Tab. 53). Die gute Übereinstimmung in den zwei Varianten für die Summe NE-Metall zeigt, dass die Probenteilung bei der Gabelung und die Messungen in beiden Varianten mit hoher Genauigkeit durchgeführt werden konnten. Das heißt, dass die Aussagekraft dieser Vergleichsmessung hoch ist.

Wie oben bereits erwähnt, bestehen Unschärfen bei der Zuordnung der Korngrößen. Wenn nur die Ergebnisse der ZAR-Analyse miteinander verglichen werden, so ergibt sich bei den Limeco-Proben ein Defizit von 5 % der Trocknungsvariante gegenüber der Nasssiebung, bei den Winterthur-Proben aber ein Überschuss von rund 6 % (Tab. 53, kursiv gehaltene Zeile unter SUMME NE 1-16 mm (ZAR-Methode). Bezieht man die Vorstufe (Metalle NE 16-40 mm) mit ein, so bleibt bei den Limeco-Proben der Unterschied bestehen, bei den Winterthur-Proben schrumpft die Abweichung aber auf 1 %. Es ist wahrscheinlich, dass die Winterthur Trocknungsprobe auf der Stufe 16 mm intensiver zerkleinert wurde, und so auch NE-Metall von der Fraktion NE 16-40 mm Richtung ZAR-Analyse verschoben wurde. Bei der Trocknungsprobe Winterthur wurden auch mehr feine NE-Metalle 1-5 mm in der ZAR-Analyse gewonnen. Auch das spricht für eine intensivere Zerkleinerung und einen stärkeren mechanischen Aufschluss auf der Stufe 16 mm, ebenso dass in der Bachema-Analyse der Rückstände weniger NE-Metall in der Trocknungsprobe gefunden wurde. Bei den Limeco-Proben ist der Sachverhalt umgekehrt. Hier wurde aus der getrockneten Probe bei der ZAR-Analyse weniger NE-Metall gewonnen, dafür mehr in der Bachema-Analyse der Rückstände.

Betrachtet man die feinen NE-Korngrößenklassen zwischen 1 und 4 mm, so ist nicht festzustellen, dass mit abnehmender Korngröße die Abscheidung aus den getrockneten Proben schlechter gelingt als aus den Nassgesiebten. Die Annahme, dass es bereits im Körnungsbereich über 1 mm zu Minderbefunden bei der Analyse getrockneter Proben kommen würde, war falsch.

Insgesamt lässt der Vergleichsversuch den Schluss zu, dass für die NE-Metalle >1 mm die Trocknungsvariante gegenüber der Variante mit Nasssiebung nicht zu systematisch niedrigeren Ergebnissen führt. Die Ergebnisse werden eher von der Zerkleinerungsintensität in der Aufbereitungsstufe 16 mm und generell der Trennschärfe beim Sieben beeinflusst als von der Art der Konservierung, sei es durch Nasssieben oder schnelles Trocknen. Die Abscheidung der NE-Metalle bei der ZAR-Analyse scheint in beiden Varianten quantitativ zu erfolgen. Eine Nachsiebung der Metallfraktion 1-5 mm bei getrockneten Proben ist anzuraten, da dabei einige Massen-% an mineralischen Anhaftungen vom NE-Metall abgereinigt werden können. Die erheblichen Mengen abgeschiedenen NE-Metalls 0,5-1 mm lassen den Schluss zu, dass auch die feineren Körnungen unter 1 mm aus getrockneten Proben analytisch erfasst werden können, wenn das feine Probenmaterial mittels schonender mechanischer Behandlung gezielt weiter desagglomert wird.

4.5 Gehalt an elektrischen Wicklungen (meat balls), Kampagne November 2021

Bei den Sortieranalysen wurden Spulen, Transformatoren und Elektromotoren als eigene Fraktion „Wicklungen“ erfasst (Bezeichnung „meat balls“ im Schrotthandel). Es wurden nur solche Teile in die Fraktion aufgenommen, die eine intakte Kupferwicklung aufwiesen, oder bei denen das Kupfer zwar abgeschmolzen aber noch weitgehend am oder im Gegenstand verblieben war (z.B. Motoren mit weitgehend geschlossenen Gehäusen). Durch die Probenahme der Trockenschlacken hinter der Eingangs-Magnetabscheidung der Schlackenaufbereitungsanlage ist der Anteil an Wicklungen in den Trockenschlacken unterschätzt. Es wurde nicht untersucht, in welchem Ausmaß Wicklungen beim Magnetabscheider erfasst werden. (Anmerkung: Wie die Daten zeigen, kommen Wicklungen in der Schlacke hinter dem Eingangsmagnetabscheider noch vor. Generell ist die schwere, kompakte Form von Wicklungen ungünstig für die Abscheidung am Magneten. Die Eingangsmagnetabscheider sind so ausgelegt, dass sie vor allem leicht abscheidbare, saubere Fe-Teile erfassen. Dadurch werden Wicklungen nur schlecht entfernt. Beim Vergleich der Werte ist auch zu beachten, dass die Feuerungen einen großen Einfluss darauf haben, ob intakte Wicklungen in der Schlacke vorkommen oder nur noch die an Kupfer ausgeschmolzenen Fe-Metall-Reste.

(Anmerkung: Die Daten über Wicklungen aus der zweiten Kampagne wurden nicht ausgewertet. Auf Grund der kleinen Probenmassen und der geringen Häufigkeit großer, schwerer Wicklungen, geben die Daten wenig Information.)

Tab. 54: Ergebnisse je Probe A und B für die Gehalte an Wicklungen (Spulen, Transformatoren, Motoren) in den rohen Schlacken bei der Kampagne Nov. 2021. Werte in % Wicklungen in der Trockensubstanz roher Schlacke.

Wicklungen-Fraktion	ERZ		KVA Horgen		Limeco		KVA Winterthur		KEZO	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Wicklungen >40 mm	0,05	0,04	0,15	0,03	0,17	0,07	0,10	0,10	0	0,01
Wicklungen 16-40 mm	0,02	0,01	0	0,016	0,004	0,001	0,001	0	0,006	0,007
Summe Wicklungen >16 mm	0,07	0,05	0,15	0,05	0,17	0,07	0,10	0,10	0,01	0,02

Insgesamt sind die Gehalte an Wicklungen für die NE-Metallfrachten unbedeutend. Bei geschätzten Kupferanteilen von 10-20 % in den Wicklungen ergeben sich Aufschläge auf den NE-Metallgehalt der rohen Schlacken in der Größenordnung von maximal wenigen Hundertstel Prozentpunkten.

4.6 Gehalte an VA-Stahl, beide Kampagnen

VA-Stahl wurde bei allen Sortieranalyse separat erfasst und gewogen. Allerdings wurden verschmutzte VA-Stahl-Teile nicht gereinigt, da VA-Stahl zu bestimmen, nicht in der Aufgabenstellung der Untersuchung lag. Bei den folgend angegebenen Werten ist daher zu beachten, dass (geschätzt) rund 5 % für Verunreinigungen jeweils mitgewogen wurden.

Kampagne November 2021

Die Gehalte an VA-Stahl geben im Vergleich von KVA zu KVA ein etwa ähnliches Muster wie die NE-Metallgehalte, mit dem höchsten Wert bei ERZ und dem niedrigsten bei KEZO. Die Übereinstimmung der Parallelproben A und B ist insgesamt gut (trotz höherer Abweichung bei KEZO). Das ist bemerkenswert, da gegenüber den NE-Metallgehalten (auf welche der Untersuchungsplan ausgelegt war) die Messbedingungen für VA-Stahl ungünstiger sind wegen tieferer Gehalte und der Dominanz großer Stücke.

Tab. 55: Ergebnisse je Probe A und B für die Gehalte an VA-Stahl in den rohen Schlacken während der ersten Kampagne im Nov. 2021. Werte in % VA-Stahl in Trockensubstanz roher Schlacke.

VA-Fraktion	ERZ		KVA Horgen		Limeco		KVA Winterthur		KEZO	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
VA-Stahl >40 mm	0,53	0,47	0,39	0,35	0,45	0,46	0,45	0,42	0,29	0,20
VA-Stahl 16-40 mm	0,13	0,15	0,11	0,13	0,08	0,09	0,14	0,15	0,09	0,11
VA-Stahl 1-16 mm	0,04	0,05	0,06	0,05	0,05	0,02	0,04	0,05	0,03	0,04
Summe VA-Stahl >1 mm	0,70	0,67	0,56	0,53	0,58	0,56	0,63	0,62	0,41	0,34

Kampagne September 2022

Hier sind alle Messdaten je KVA über sämtliche Parallelbestimmungen zusammengefasst (zum Teil Mehrfachbestimmung in der Korngrößenklasse 16-40 mm). Die Ergebnisse sind sehr ähnlich zu den Daten aus der ersten Kampagne, nur bei KEZO wurde ein höherer Wert gemessen. Allerdings ist der auffällig hohe Wert bei KEZO 1-16 mm auf einzelne, übergroße Stücke zurückzuführen. (Anmerkung: Für die genaue Bestimmung der VA-Stahl-Gehalte mit Einzelmessungen sind die Probenmassen bei der Bachema-Analyse zu klein. Einzelne Übergrößen z.B. Schrauben oder lange Drahtstücke, die in die Proben <16 mm gelangen, können zu "Ausreißern" nach oben führen.)

Tab. 56: Ergebnisse für die Gehalte an VA-Stahl in den rohen Schlacken während der zweiten Kampagne im Sep. 2022. Werte in % VA-Stahl in Trockensubstanz roher Schlacke.

VA-Fraktion	ERZ	KVA	Limeco	KVA	KEZO
		Horgen		Winterthur	
VA-Stahl >40 mm	0,33	0,40	0,40	0,47	0,31
VA-Stahl 16-40 mm	0,13	0,15	0,07	0,13	0,13
VA-Stahl 1-16 mm	0,15	0,14	0,07	0,09	0,20
Summe VA-Stahl >1 mm	0,61	0,68	0,55	0,69	0,64

4.7 Gehalte an Fe-Metall, Kampagne November 2021

Fe-Metalle >16 mm wurden bei der Probenaufbereitung aussortiert und gewogen. Bei den Nassschlackenproben wurden auf diese Weise alle Fe-Metalle erfasst, allerdings als verschmutzte Fraktionen. Nachdem die Messung der Fe-Metallgehalte nicht Ziel der Untersuchung war, wurden die Fe-Metalle nicht gereinigt. (Anmerkung: Die Daten aus der zweiten Kampagne wurden nicht ausgewertet. Auf Grund der kleinen Probenmassen und der zum Teil sehr schweren Stücke des Fe-Metalls, z.B. Bremsscheiben, geben die Daten wenig Information.) Die unten angegebenen Werte für die Nassschlacken beinhalten daher (geschätzt) rund 5 % Schmutzanteil.

Bei den Trockenschlackenproben fehlte ein großer Teil des Fe-Metalls in den Proben wegen der Magnetabscheidung vor dem Probenahmzugriffspunkt. Diese Menge wurde in der Auswertung für alle drei Trockenschlacken mit 6,91 % der Rohschlacke angesetzt (siehe dazu 3.4.4.5).

Die Gehalte für Fe-Metall 1-16 mm sind in den Rückständen der ZAR-Analysen mit der Bachema-Methode gemessen worden.

Tab. 57: Ergebnisse je Probe A und B für die Gehalte an Fe-Metall in der ersten Kampagne Nov. 2021.

		ERZ		KVA Horgen		Limeco		KVA Winterthur		KEZO	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Fe >16 mm	[% TS]	7,7 *	7,7 *	8,2 *	8,1 *	7,3	6,6	4,1	4,7	7,6 *	7,8 *
Fe 1-16 mm	[% TS]	1,3	1,3	1,7	1,5	2,0	1,8	1,6	1,7	1,9	1,9
Fe total >1 mm	[% TS]	9,0 *	9,0 *	9,9 *	9,6 *	9,2	8,3	5,7	6,4	9,5 *	9,7 *

* inklusive der pauschal angenommenen 6,91 % Fe-Metall, abgeschieden als „Groschrott“ vor der Probenahme

Bemerkenswert ist der niedrige Fe-Metallanteil in der Schlacke der KVA Winterthur. Durch die „Pauschalierung“ bei den Trockenschlacken ist leider nicht sichtbar, ob die Fe-Metallgehalte dem Muster an hohen und tiefen NE-Metallwerten von KVA zu KVA folgen (wie das beim VA-Stahl grob der Fall ist; siehe 4.6). Falls für KEZO ähnlich tiefe Fe-Metallgehalte zutreffen, wie bei der KVA Winterthur, hätte das eine (geringe) Auswirkung auf die Hochrechnung der NE-Metallgehalte auf Bezug rohe Schlacke. In diesem Fall wären die NE-Metallgehalte relativ um ca. 3 % unterschätzt, das sind absolut rund 0,08 % für das NE-Metall >0,2 mm der Basisanalyse und 0,1 % für den NE-Gesamtgehalt der KEZO-Schlacke.

4.8 Gehalte an Unverbranntem und TOC, Kampagne November 2021

Unverbrannter Abfall wurde im Zuge der Probenaufbereitungsstufe >16 mm aussortiert, allerdings nicht direkt zum Zweck der Bestimmung, sondern, weil er bei der NE-Metallbestimmung stört. Die aussortierten Mengen Unverbranntes wurde aber gewogen. Mit Hilfe von Schätzwerten über Wassergehalte (20 % der FS) und Schmutzanhaftungen (10 % der TS) des Unverbranntes aus den Nassschlacken kann grob der Gehalt in den rohen Schlacken hochgerechnet werden.

Tab. 58: Ergebnisse je Probe A und B für die Gehalte an Unverbranntem und TOC in den Proben <16 mm. Hochrechnung von TOC aus Unverbranntem siehe Text.

		ERZ		KVA Horgen		Limeco		KVA Winterthur		KEZO	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Unverbranntes >16 mm	[% TS]	0,14	0,10	0,004	0,003	0,66	0,19	0,16	0,20	0,02	0,02
Unverbranntes 1-16 mm	[% TS]	0,01	0,03	0,002	0,01	0,01	0,02	0,03	0,03	0,01	0,01
Schätzung TOC aus UV *	[% TS]	0,07	0,07	0,003	0,01	0,34	0,10	0,09	0,12	0,02	0,01
TOC in Probe <16 mm **	[% TS]	0,5	0,6	0,3	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,3	0,3

* berechnet mit Annahme 50 % TOC in TS des Unverbranntes (UV)

** Wert gilt für Probe <16 mm; nicht rückgerechnet auf rohe Schlacke

Der TOC wurde so wie beim Schlackenmonitoring üblich in den von Metallen und Unverbranntem >1 mm befreiten Probenfraktionen gemessen (Restfraktionen aus der „Bachema-Methode zur Bestimmung der partikulären Metalle; siehe auch Abb. 24 in Punkt 3.5.4 zur Herkunft der Analysenproben für die TOC-Messung). Der TOC-Gehalt des Unverbranntes ist nicht bekannt. Um größenordnungsmäßig die Bedeutung des Unverbranntes im Vergleich mit dem TOC aus der chemischen Analyse abzuschätzen, wurden mit einer groben Annahme von 50 % organischem Kohlenstoff in der TS des Unverbranntes die Näherungswerte in der Tabelle oben berechnet.

Die großen Unterschiede bei Limeco A und B beim Unverbranntes >16 mm liegen in zwei Wurzelstöcken mit ca. 10 kg und 30 kg begründet, die beide in Probe A enthalten waren.

Verteilung des TOC auf Korngrößenklassen in den Proben <16 mm

Um abzuschätzen, ob Staubverluste zu relevanten Verlusten an TOC und somit zu einer Unterschätzung der wahren Gehalte führen könnten, wurden Proben <16 mm in mehrere

Korngrößenklassen gesiebt und separat untersucht. Die Ergebnisse der Analysen und die Verteilungen der TOC-Frachten sind wie folgt.

Tab. 59: Separate Bestimmung der TOC-Gehalte in Siebfraktionen der Proben <16 mm und TOC-Fracht-Verteilung auf diese Korngrößenklassen.

		ERZ A	KVA Horgen A	Limeco A	KVA Winterthur A	KEZO A
TOC in Korngrößenklassen der Proben <16 mm						
5-16 mm	[% TS]	0,3	<0,1	0,3	0,3	<0,1
1-5 mm	[% TS]	0,7	0,3	0,6	0,6	0,2
0,2-1 mm	[% TS]	0,9	0,5	1,0	0,9	0,5
0-0,2 mm	[% TS]	1,0	0,7	1,3	1,3	0,6
0-16 mm berechnet	[% TS]	0,6	0,3	0,5	0,5	0,2
TOC-Fracht-Verteilung und (Korngrößenverteilung)						
5-16 mm	[%]	21 (42)	8 (43)	29 (50)	26 (46)	9 (42)
1-5 mm	[%]	38 (32)	40 (34)	38 (33)	38 (34)	30 (33)
0,2-1 mm	[%]	28 (18)	33 (17)	25 (13)	25 (15)	43 (19)
0-0,2 mm	[%]	13 (8)	19 (7)	9 (4)	12 (5)	18 (7)

Die TOC-Gehalte über die Korngrößenklassen zeigen eine starke Konzentration im Feinanteil. Der TOC-Gehalt ist in allen Schlacken im Staub 0-0,2 mm am höchsten. Dieser Umstand spiegelt sich in der Frachtverteilung wider. Gegenüber der Korngrößenverteilung (Zahlen in Klammern) sind die Verteilungen der TOC-Frachten in Richtung fein verschoben. Der Staub 0-0,2 mm trägt ca. doppelt so viel Frachtanteil an TOC als an Schlackenmasse. Der dennoch moderate Frachtanteil von ca. 10-20 % im Staub lässt aber auf ein geringes Risiko, TOC-Gehalte wegen Staubverlusts zu unterschätzen, schließen. Selbst wenn die Hälfte des Staubes verlorengehe, wären die systematischen Minderbefunde für dem TOC kleiner als relativ 10 %.

5 Diskussion der Untersuchungsmethode

Die Methodik für die Untersuchungen wurde im Zuge der Planungen zum Projekt neu zusammengestellt. Teile davon, wie die ZAR-Analyse oder das Abtrennen der Metalle >16 mm mit Hilfe von Baumaschinen und Wurfgeräten waren schon vorher erprobt. Die Vorbereitung der Nassschlackenproben für die Analyse wurde durch eine Voruntersuchung abgesichert. Insgesamt konnte so in der ersten Kampagne eine komplikationsfreie erste Durchführung erreicht werden.

Die Untersuchungsmethode sollte in der ersten Kampagne vom Nov. 2021 auf ihre Tauglichkeit hin überprüft werden. Um den Aufwand nicht ausufern zu lassen, wurde aber keine separate Evaluierung einzelner Arbeitsschritte durchgeführt. Dadurch ist es nicht möglich, aus den Analysendaten Streuungskomponenten einzelner Bearbeitungsschritte zu quantifizieren. Trotzdem liegen etliche Beobachtungen aus der ersten Untersuchungskampagne vor, die zu einer Diskussion der Untersuchungsmethode und zu Formulierung von Verbesserungsvorschlägen verwendet werden konnten. In der zweiten Kampagne konnte auf Basis der insgesamt niedrigen Wiederholstreuungen eine im Umfang reduzierte Probenahme getestet werden. Außerdem wurde noch einmal versucht, die Probenvorbehandlung der Nassschlackenproben durch Trocknen statt Nasssieben zu vereinfachen.

5.1 Messkonzept der Basisanalyse

Die Methode der "Basisanalyse" wurde zum ersten Mal für diese groß angelegte, vergleichende Analyse von Nass- und Trockenschlacken eingesetzt. Mit dieser Methode werden nicht Gesamtgehalte bestimmt, sondern die im Zuge der und nach der Zerkleinerung der Schlacke auf <16 mm abtrennbaren Metalle. Durch das Brechen auf <16 mm werden alle Proben unabhängig von der ursprünglichen Körnung und dem Sinterschlackenanteil auf den selben Zerkleinerungszustand gebracht. Bei Schlacken mit hohen Anteilen eingeschlossener Metalle (mit Schlacke versintert oder in Schlacke eingeschmolzen) verbleiben bei der Basisanalyse mehr Metalle unbestimmt in den Probenrückständen als bei Schlacken, in denen die Metalle hauptsächlich frei vorliegen. Die Ergebnisse der Basisanalyse bzw. ZAR-Analyse hängen also abgesehen vom NE-Metallgehalt selbst auch davon ab, in welcher Form die Metalle in der Schlacke vorliegen, ob frei oder eingeschlossen. Prinzipiell eröffnet das die Möglichkeit, für jede beliebige Vorbehandlung, z.B. beliebige Korngröße, beliebige Zerkleinerungs- oder Aufschlusstechnik, die Gehalte der dann abtrennbaren NE-Metalle zu bestimmen. So könnte tatsächlich für eine definierte Schlackenaufbereitung das 'Potential' des mit der Wirbelstromtechnik abscheidbaren NE-Metalls bestimmt und für verschiedene Schlacken verglichen werden. Diese Möglichkeit bietet die klassische Labormethode (Bachema-Methode) nicht, weil dabei das Probenmaterial immer auf <1 mm aufgebrochen werden muss und keine Differenzierung in eingeschlossene und frei Metalle möglich ist. (Anmerkung: Zum Testen des Potentials in anderen Verfahrenstechniken z.B. der Dichtesortierung zum Abtrennen von NE-schwer-Komponenten wären bevorzugt ebendiese Techniken für Analysenzwecke einzusetzen und nicht die Wirbelstromabscheidung.)

Für die gegenständliche Analyse wurden die Proben auf <16 mm gebrochen und die Gehalte der dabei bzw. daraus abtrennbaren Metalle bestimmt und verglichen. Durch die Rückstandsanalysen im Nachgang der ZAR-Analyse wurde ersichtlich, dass die Schlacken tatsächlich unterschiedlich hohe Anteile eingeschlossener Metalle aufweisen. D.h., die Schlacken sind verschieden gut zur Metallabtrennung geeignet bzw. lassen bei ein und derselben Schlackenaufbereitung unterschiedliche Restmetallgehalte erwarten. Diese Information über die Schlackencharakteristik könnte genutzt werden, um den Einfluss der Schlacke beim Vergleich von Schlackenaufbereitungsverfahren zu berücksichtigen.

5.2 Genauigkeit

Es war das Ziel, bei der erstmaligen Ausführung in der Kampagne Nov. 2021 bereits eine hohe Genauigkeit zu erreichen. Das ist im Großen und Ganzen gelungen. Die Wiederholstreuung gepoolt über alle fünf Schlacken liegt bei 5,3 % rsd für das NE-Metall $>0,2$ mm aus der Basisanalyse. Bei den Schlacken von Limeco und KVA Horgen sind die Streuungen am größten mit je ca. 7,5 % rsd. Diese liegen aber noch im Rahmen des Ziels von $<8,5$ % rsd.

Von welchem Arbeitsschritt oder welchen Arbeitsschritten die höheren Streuungen resultieren, kann nicht eindeutig beantwortet werden. Bei Limeco sind die tieferen Gehalte in Probe B durchgängig über alle Körnungen von 1 mm bis 40 mm und es gibt keine höheren NE-Metallfrachten als Ausgleich in den Rückständen der ZAR-Analyse. Vermutlich ist hier die Probenahmestreuung Ursache des Unterschieds. Die Erklärung ist aber unsicher. Jedenfalls hat das Sammeln von Doppelschüben weniger wirkungsvoll die Streuung der Inkrementmassen geglättet als erwartet. Minimal- und Maximal-Werte liegen weit auseinander (siehe unten in Tab. 60). Die Ergebnisse für die Schlacke aus der KVA Horgen sind ebenfalls durchgängig über die Körnungen von 1 mm bis 40 mm bei Probe B tiefer. Dass die Beprobung beim Entleeren der Container diesen Fehler allein verursacht hat, ist unwahrscheinlich, nachdem eine hohe Zahl an Inkrementen genommen wurde. Wahrscheinlich kommen hier mehrere Streuungsquellen ungünstig (zufällig gleichsinnig) zusammen. Ein Teil der Differenz erklärt sich vielleicht durch die NE-Metallrestgehalte in den magnetischen Schlacken, die gegengleich zu den Metallen der Basisanalyse streuen.

Die Möglichkeiten, Streuungsursachen aus den Messergebnissen zu identifizieren, sind wie oben bereits erwähnt aufgrund des Untersuchungsplans nicht gegeben. Im Folgenden werden Beobachtungen aus der Kampagne diskutiert, die mit der Verlässlichkeit der Untersuchungsmethode in Zusammenhang stehen und zum Teil Ausgangspunkt für Verbesserungen sein können.

5.3 Probenahme

5.3.1 Probenahmepunkte und Probenahmetechniken

Die Entnahmetechniken erwiesen sich während der Probenahmekampagnen als zuverlässig. Korrekte Entnahmen konnte gewährleistet werden. Zwei geringfügige Einschränkungen sind anzuführen, (1) die Unsicherheit über die Fe-Grobschrottmengen aus den Trockenschlacken, die vor der Probenahmestelle abgeschieden werden und (2) mögliche Grobteilverluste bei der Probenahme an der KVA Winterthur.

Fe-Grobschrottmengen aus Trockenschlacken

Mit pauschalen Jahreswerten über die Anteile der abgeschiedenen Fe-Schrotte wurden die Analysenergebnisse aus den Proben auf die Werte für die rohen Schlacken umgerechnet. Fehler bei den Fe-Schrottanteilen erzeugen (kleine) Fehler bei der Umrechnung. Leider ist die getrennte Erfassung der Fe-Schrottmengen von den Eingangsmagnetabscheidern bei ZAV Recycling AG nicht routinemäßig möglich. Der Schrott kann ab Magnetabscheider nicht separat erfasst werden, sondern gelangt auf jeden Fall in den gemeinsamen Bunker für KEZO- und Containerschlackenschrott. Um den Schrott aus bestimmten Schlackenmengen zu wägen, müsste der Schrottbunker vollständig ausgeräumt und die gesammelte Menge dann verladen werden. Das ist im laufenden Betrieb nicht möglich, sondern könnte nur im Einzelfall realisiert werden. Die dabei gewonnenen Einzelwerte sind vermutlich nicht von besserer Aussagekraft als der verwendete Pauschalwert (zum Pauschalwert siehe 3.4.4.5).

Wie unter 3.4.4.5 beschrieben wurde, ist der maximale Fehler, der durch die pauschale Verrechnung des Fe-Schrottanteils beim Hochrechnen der NE-Metallgehalte auf rohe Schlacke entsteht, im

Bereich von ca. 0,1 %-Punkten NE-Metallgehalt. Die stark verschiedenen Gehalte an NE-Metall und auch VA-Stahl zwischen KEZO und ERZ bzw. KVA Horgen legen allerdings nahe, dass auch die Fe-Metallanteile in den rohen Schlacken stark differieren könnten. Wahrscheinlich ist, dass mit der pauschalen Hochrechnung tatsächlich ein systematischer Fehler verbunden ist, der die Differenz zwischen den NE-Metallgehalten von ERZ bzw. KVA Horgen gegenüber KEZO um schätzungsweise 0,1 %-Punkte vergrößert.

Grobteile KVA Winterthur

Trotz der schwierigen Voraussetzungen konnte für die Probenahme an den Abwurfstellen der Schlackenbänder im Schlackenbunker eine sehr zuverlässige Lösung mit den abgehängten Containern gefunden werden. Einzig der Stahlträger mittig über dem Probenahmecontainer könnte im Einzelfall sehr große Teile abweisen. Möglich wäre auch, dass große Teile hängenbleiben und den Öffnungsquerschnitt blockieren. Beobachtet wurde so ein Fall nie. Auf Grund der geringen Eintrittswahrscheinlichkeit dieses Fehlers besteht keine Notwendigkeit, die Vorrichtung zu verändern.

Während der Probenahmekampagne kam es dazu, dass ein Leitblech an der Bunkerwand (nicht in Zusammenhang mit der Probenahme) abgerissen wurde. Eine korrekte Probenahme ohne Materialverlust ist ohne diese Leitbleche nicht möglich. Wenn Proben gezogen werden, müssen solche Leitbleche montiert sein. Möglicherweise können diese Bleche kürzer gehalten werden, damit sie im normalen Verladebetrieb nicht so leicht touchiert werden.

5.3.2 Inkremente von Nassschlacken und primäre Probenmassen

Die Proben der Nassschlacken, besonders die Proben aus Winterthur waren größer als notwendig. Die Ursache dafür liegt darin, dass immer zwei Entschlackerstöße zu einem Inkrement zusammengefasst wurden. Mit der als minimal angesehenen Inkrementzahl von 32 ist in dieser Konstellation eine (zu) hohe Probenmasse akzeptiert worden. Die Idee, Entschlackerstöße zusammenzufassen, war, Massen aufeinanderfolgender Stöße im Durchschnitt auszugleichen. Das kann besonders dann wirksam sein, wenn z.B. sperrige Teile den Schlackenstrang zusammenhalten und dadurch der Strang bei einem Schub über die Abbruchkannte hinausgeschoben wird, ohne dass Material abrutscht. Beim nächsten Schub ist dann die Menge, die auf das Schlackenband abbricht, umso größer. Dieser Effekt wurde beobachtet, allerdings scheint der Fluss der Schlacke aus dem Ofen über die Schlackenwalze einen größeren Einfluss auf die Inkrementmengen zu haben.

Tab. 60: Kenngrößen zu den Inkrementmassen der Nassschlackenproben aus der ersten Kampagne Nov. 2021.

		Limeco		KVA Winterthur	
		A	B	A	B
durchschnittliche Inkrementmasse					
theoretisch	[kg]	247	247	380	380
Ist-Wert	[kg]	216	221	403	386
Ist-Wert relativ (theor. = 100 %)	[%]	87	89	106	102
Inkrement Einzelmassen					
Minimum	[kg]	29	61	128	124
Maximum	[kg]	688	446	425	491
rsd	[%]	67	49	50	54

Insgesamt ist der Ansatz, zwei Schübe als Inkrement zusammenzufassen, weniger wirkungsvoll gewesen als in der Planung angenommen. Anscheinend variiert der Schlackenanteil je Schub in größeren Wellen über mehrere hintereinanderfolgende Schübe. In der Tab. 60 sind Kenngrößen der Inkrementmassen-Verteilungen angegeben. (Die Werte sind Näherungen, weil nicht jedes Inkrement

gewogen wurde, sondern zum Teil zwei Inkremente als Tagesmengen gemeinsam gewogen wurden.) Die Streuungen unter den Inkrementmassen betragen bei beiden KVA circa 50 % rsd. Die Extreme liegen bei den Inkrementen von Limeco aber weiter auseinander, obwohl die Durchschnittsmasse viel kleiner ist. Möglicherweise sind diese sehr niedrigen Minimalmassen (29 kg und 61 kg) durch Fehler bei der Probenahme entstanden. Es kann sein, dass bei den betreffenden Inkrementen nur ein Schub aufgefangen wurde.

Trotz der hohen Streuungen bei den Inkrementmassen ist insgesamt die mengenproportionale Probenahme gut gelungen. Korrekte Probenahmesysteme liefern Probenmassen, die in einem bestimmten Verhältnis zur Größe der Grundgesamtheit stehen. Das heißt, aus den Probenmassen und den Schubintervallen der Entschlacker lässt sich für jede KVA der Schlackenanteil im Probenahmezeitraum hochrechnen. Die Übereinstimmung mit den Schlackenmengen, die in KW 44-46 (wie angegeben in Tab. 14) tatsächlich von den KVA abtransportiert wurden, ist ein Qualitätsmerkmal für die Probenahme. Diese Abweichungen sind oben in der Tab. 60 unter „Ist-Wert relativ“ ersichtlich. (Anmerkung: rechnerisch gleicher Wert für relative Abweichung theoretische / Ist-Inkrementmasse und Abweichung zwischen Hochrechnung der Schlackenmasse KW 44-46 von tatsächlicher Tonnage) Bei Limeco wurde demnach mit der Probenahme die tatsächliche Schlackenmenge um ca. 12. % unterschätzt (87 % des tatsächlichen Massenflusses wurden mit Probe A und 89 % mit Probe B ermittelt; Tab. 60 „Ist-Wert relativ“), bei KVA Winterthur gab die Probenahme eine kleine Überschätzung des realen Schlackenflusses von ca.+4 % (gemittelt über Probe A und B). Die größere negative Abweichung bei Limeco spiegelt vielleicht wider, dass gelegentlich durch manuelles Auslösen der Entschlacker Schübe oder Entnahme von Einzel- statt Doppelschüben manche Inkremente verkleinert wurden.

Verbesserungsmöglichkeit

Wahrscheinlich ist es ‚besser‘, nicht zwei aufeinanderfolgende Schübe je Inkrement zu entnehmen, sondern nur einen Schub für ein Inkrement. Offensichtlich ist die ausgleichende Wirkung von aufeinanderfolgenden Schüben für die Inkrementmassen gering. Die Wirkung wurde wahrscheinlich stark überschätzt. Es scheint, dass phasenweise, d.h. über mehrere Schübe hinweg Wellen von über- oder unterdurchschnittlich großen Schüben auftreten. Das heißt, der Ausgleich aufeinanderfolgender Schübe tendiert nicht zur durchschnittlichen Inkrementmasse, sondern zum jeweiligen Stand in der Wellenbewegung. Damit reduziert das Zusammenfassen zweier Schübe wahrscheinlich nur einen kleinen Teil der Mengestreueung. Die hohe Probenmasse, die mit der Doppelentnahme einhergeht, wäre damit ineffektiv eingesetzt. Wenn nur ein Schub je Inkrement genommen wird, gibt die kleinere Masse Spielraum, durch eine moderat höhere Zahl an Inkrementen, (1) der Mengestreueung entgegenzuwirken und (2) die Variabilität im NE-Gehalt über die Zeit noch stärker in den Mischproben auszumitteln. Es wäre empfehlenswert, Probenahmepläne mit Inkrementen aus einzelnen Schüben zu verwenden und dabei alle Inkrementmassen jeweils zu erfassen. So könnte evaluiert werden, ob sich die Mengestreueung gegenüber der Variante mit den Doppelschüben merklich erhöht.

Bei der zweiten Kampagne ist diese Probenahmevariante umgesetzt worden. Allerdings wurden je KVA nur 10 Inkremente genommen, daher ist die rsd, die die Mengestreueung beschreibt, sehr ungenau bestimmt. Die Mengestreueungen beliefen sich auf 81 % rsd bei Limeco und 34 % rsd bei KVA Winterthur. Eine abschließende Beurteilung, ob das Zusammennehmen zweier aufeinanderfolgender Schübe doch einen Vorteil bringt, ist damit nicht möglich.

5.3.3 Praktische Durchführung der Probenahmen

Die Probenahmen bei Limeco und KVA Winterthur wurden durch das Schichtpersonal insgesamt in sehr hoher Qualität durchgeführt. Vereinzelt wurden Vorgaben bei Limeco verletzt, z.B. indem Entschlackerschübe manuell ausgelöst wurden.

Verbesserungsmöglichkeit

Es ist sicherzustellen, dass (jenseits der schriftlichen Vorlage einer Arbeitsanleitung) alle Personen, die die Probenahme ausführen, auch Personen, die dazu kurzfristig einspringen, die genaue Vorgangsweise kennen.

5.4 Analysenstufe >16 mm

Bei der Bearbeitung der rohen Proben auf der Bearbeitungsstufe >16 mm sind in der ersten Kampagne keine gravierenden technischen Probleme aufgetreten. Beim selektiven Zerkleinern der Trockenschlackenproben wurde die Bearbeitung mit der Walze bald aufgegeben und mit einem Bagger samt Anbau-Rüttelplatte fortgesetzt. Die Ursache der Schwierigkeiten lag an zu leichten Unterlagsplatten für das Walzen in Zusammenspiel mit dem unebenen Untergrund. Ansonst sind Schwachstellen organisatorischer Natur bei der Bearbeitung der Nassschlacken aufgetreten, die im Bereich IBS lagen. Davon sind Fehler bei der Dokumentation der Massen bedingt und das Lagern nicht gereinigter Metallkonzentrate.

5.4.1 Massenerfassung während der praktischen Durchführung

Bei der täglichen Probenaufbereitung der Nassschlackenproben in der ersten Kampagne sind Fehler beim Wägen oder Dokumentieren der Wägedaten passiert. Dadurch, dass täglich alle Daten für eine Massenbilanzierung der Probenaufbereitung aufgezeichnet wurden, konnten bei der Auswertung unplausible Werte erkannt und alle Fehler über die Massenbilanzen bereinigt werden. Wären die Tages-Massenbilanzen schon während der Probenahmekampagne jeden Tag geprüft worden, hätten die Fehlerquellen gleich zu Beginn der Kampagne gesucht und behoben werden können.

Verbesserungsmöglichkeiten

Beim Wägen auf einer Palettenwaage ist eine Routine zu definieren, wie ein Container (1) auf der Wägeplattform abzustellen ist und (2) zu prüfen ist, dass das Behältnis tatsächlich frei von äußeren Kräften auf der Plattform ruht. Ablesungen aus dem Führerhaus des Gabelstaplers sollen nur bei absoluter Sicherheit erfolgen dürfen. Die Aufzeichnungen müssen jeden Tag über die Massenbilanz auf Plausibilität geprüft werden. Wägedaten von Teilungsresten müssen überschlagsmäßig sofort geprüft werden, bevor der jeweilige Teilungsrest entsorgt wird.

5.4.2 Waschen der Metallkonzentrate >16 mm

Ursprünglich war geplant, die täglich anfallenden Metallkonzentratmengen jeweils noch am selben Tag zu waschen und zur Trocknung aufzubereiten. Aus Zeitmangel wurde dieser Schritt gestrichen. Die Metallkonzentrate wurden verschmutzt und feucht in Bigbags über die ganze Probenahmekampagne hinweg zusammengesammelt. Die feuchte Lagerung in verschmutztem Zustand führte dazu, dass sich hartnäckige Anhaftungen bildeten. Die Metallkonzentrate mussten deshalb hinterher mit Zementschleierentferner im Betonmischer behandelt werden. Diese Reinigung war aufwendig und hätte vermieden werden können.

Verbesserungsmöglichkeit

Die Metallkonzentrate sollten noch am gleichen Tag gewaschen, oder rasch getrocknet werden. Am besten sollte vorher die Magnetsortierung durchgeführt werden, damit das Fe-Metall gewogen und verworfen werden kann. Auch leicht erkennbare Teile aus VA-Stahl, Wicklungen und Unverbranntes sollten gleich separiert werden. Durch das Vorsortieren verringert sich die Menge des

Metallkonzentrats zum Waschen auf einen Bruchteil. Das Material sollte durch Schwenken in einem Sieb im Wasserbad gewaschen und anschließend mit frischem Wasser gespült werden. Ideal wäre es, das gewaschene Konzentrat am Kesseldach zum Trocknen auszubreiten. Lufttrocknen bei (tiefer) Umgebungstemperatur könnte beschleunigt werden, wenn das Material mit Kriechöl besprüht wird. Kriechöl lässt einen Großteil des anhaftenden Wassers rasch abtropfen, wenn das Material z.B. auf einem Sieb liegt. Auch rasches Trocknen der Konzentrate ermöglicht saubere NE-Metallfraktionen. Die Anhaftungen, die beim raschen Trocknen entstehen, sind leicht mechanisch entfernbar. Im Zuge des Hantierens mit den Konzentraten und dem Sortieren gehen diese Anhaftungen von selbst ab und lassen sich absieben.

5.4.3 Intensität der selektiven Zerkleinerung

Nassschlacken- und Trockenschlackenproben wurden in der ersten Kampagne von verschiedenen Personen an verschiedenen Standorten mit verschiedener Ausrüstung aufbereitet. Das ergab sich aus organisatorischen Rahmenbedingungen für die Bearbeitung der großen Mengen an Probenmaterial. Die Freisetzung eingeschlossener Metalle aus Sinterschlacken hängt davon ab, wie intensiv das Probenmaterial zerkleinert wird. Eine höhere Intensität bewirkt eine stärkere Freisetzung von Metallkörnern und damit höhere Messwerte bei der Basisanalyse. Auch wenn kein gravierender Einfluss der unterschiedlichen Behandlungen auf die Ergebnisse festgestellt werden kann (gemessen an den Korngrößenverteilungen der Proben für die ZAR-Methode), würde idealerweise die Aufbereitung aller Proben von denselben Arbeitskräften mit denselben Maschinen erfolgen.

Verbesserungsmöglichkeit

Innerhalb einer Untersuchung sollten die Zerkleinerungstechnik und Ausrüstung einheitlich sein, wenn die beste Vergleichbarkeit erreicht werden soll. Die Aufbereitung sollte am besten von denselben Personen durchgeführt werden, damit die Zerkleinerungsintensität (und als Indikator die Schlackenrestgehalte der Konzentrate) möglichst bei allen Proben gleich sind.

5.4.4 Probenteilung bei <16 mm mittels Riffelteiler

Bei der Aufbereitung der Trockenschlackenproben wurde ein Riffelteiler mit acht Schächten eingesetzt. Das Probenmaterial lief beim Teilen aus einem Krankübel mit Segmentverschluss senkrecht in den Teiler. Der Segmentverschluss wird dabei nur einen kleinen Spalt weit geöffnet, damit der Teiler nicht überfüllt wird. Allerdings neigt der Segmentverschluss bei geringer Öffnung dazu, dass verbogene, überlange Teile z.B. Drahtstücke oder Blechstreifen (solche passieren längs das 16 mm Sieb) an den Segmenten hängenbleiben und einen Teil des Auslasses blockieren. Auch im Riffelteiler können solche Teile hängenbleiben und den Fluss durch einzelne Schächte behindern. Bei vier Schächten je Teilstrom führt ein verstopfter Schacht schnell zu einer ungleichen Verteilung des Probenmaterials. Es ist wahrscheinlich, dass es bei einem Materialstau im Bereich einer Engstelle auch zur Entmischung nach Korngröße und -form kommt. Damit wäre nicht nur das Mengenverhältnis verzerrt, sondern auch die Zusammensetzung der Teilströme. Es wurde daher der Teilungsvorgang immer wieder unterbrochen, um die störenden Teile zu entfernen. Bei den meisten Teilungsvorgängen sind Teilungsverhältnisse zwischen 0,49 und 0,51 (d.h. sehr gut am theoretischen Wert von 0,5) erzielt worden. Nur bei der Probe ERZ A ist die Abweichung mit 0,53 und 0,46 für die beiden Schritte zum Vierteln der Probe größer. Die Ursache für diese Abweichungen bei der Probe ERZ A sind nicht bekannt. Generell haben die „Störstoffe“ beim umsichtigen Arbeiten keinen großen Einfluss auf die Massenverteilung. Das Fehlerpotential, wenn Verstopfungen nicht jeweils sofort entfernt werden, ist aber groß.

Verbesserungsmöglichkeiten

Idealerweise würde für die Probenteilung eine Technik eingesetzt werden, die nicht verstopfungsanfällig ist, bzw. bei der ein in sich entmischter Materialstrom nicht zu Fehlern führen

kann. Beispielsweise könnte die Teilung am Auslauf des Krankübels durch Entnahme von Inkrementen erfolgen. Die Teilung auf ein Viertel (oder andere Verhältnisse, die auf diese Art einfach zu realisieren sind) wäre dann in einem Durchlauf möglich. Unabhängig von der Teilungstechnik sollten Störstoffe, wann immer das möglich ist, aussortiert und als Teilmenge des Metallkonzentrats >16 mm in der Analyse berücksichtigt werden. Insbesondere beim Teilen mit dem Riffelteiler sollten im ersten Durchlauf die aus dem Teiler entfernten Störstoffe separiert und nicht händisch wieder auf die Teilmengen verteilt werden, damit der zweite Durchlauf weniger anfällig ist.

5.5 Analysenstufe <16 mm (ZAR-Methode)

Die ZAR-Analysenmethode besitzt insgesamt einen hohen Grad an Standardisierung. Das heißt, dass die Bestimmung mit den (ob Nass- oder Trockenschlacke) rieselfähigen Proben, die saubere NE-Metalle enthalten, zu vergleichbaren Ergebnissen führt. Der einzige Schritt, bei dem wahrscheinlich nicht alle Proben gleichbehandelt wurden, ist die Abtrennung der magnetischen Schlacken. Hier traten zum Teil große Mengenunterschiede zwischen den Parallelproben A und B auf, die wahrscheinlich auf die Behandlung und nicht die Beschaffenheit der Proben zurückzuführen sind. (vergl. Mengenangaben in Tab. 35 unter 4.2.2.4).

Die Auswirkungen verschieden großer Anteile abgeschiedener magnetischer Schlacken auf das Analysenergebnis sind nicht gravierend. Die Wiederholstreuung bei der ZAR-Analyse und Vergleichbarkeit der Messergebnisse könnte aber noch verbessert werden, wenn die Abscheidungswirkung des Trommelmagneten von Probe zu Probe besser konstant gehalten werden könnte. Wahrscheinlich sind die Mengenschwankungen an magnetischen Schlacken in der ersten Kampagne auf Probleme beim Dosieren zum Trommelmagneten entstanden (ungleichmäßiger Strom in Folge von Verstopfern bei der Dosiereinrichtung). In der zweiten Kampagne wurde auf die Magnetabscheidung am Trommelmagneten in der Fraktion 5-16 mm ganz verzichtet. Bei den beiden feinen Fraktionen wurde besonders auf einen gleichmäßigen Fluss über den Trommelmagneten geachtet.

5.6 Wiederholstreuung bei den Bestimmungen nach Bachema-Methode

Diese Bestimmungsmethode wurde verwendet, um die Restmetallgehalte in den Rückständen der ZAR-Analysen festzustellen und um vergleichend Parallelmessungen zur ZAR-Analyse durchzuführen. Im Zuge der Rückstandsanalysen sind einige Parallelbestimmungen durchgeführt worden. Bei den Parallelmessungen zur ZAR-Analyse wurden jeweils die Proben A und B mit der Bachema-Methode untersucht. Die Doppelbestimmungen bei den Rückstandsanalysen gaben zum Teil hohe Abweichungen untereinander (siehe z.B. Abb. 37 unter 4.2.2.4). Auch bei den zur ZAR-Bestimmung erfolgten Parallelmessungen sind relativ große Streuungen aufgetreten (siehe Tab. 40; 12 % rsd gegenüber 7 % bei der ZAR-Analyse). Es ist unwahrscheinlich, dass diese Wiederholstreuungen allein aus der Metallseparation durch Brechen und Sieben resultieren. Es ist wahrscheinlich, dass die Probenteilung vor oder während der Bachema-Analyse zu den Fehlern beitrug.

In der zweiten Kampagne wurden versuchsweise Änderungen in der Bachema-Methode und der vorgelagerten Probenteilung vorgenommen, ohne die konkreten Fehlerquellen identifiziert oder untersucht zu haben (siehe 3.8.4 und 3.8.5). Die Wiederholstreuung der Bachema-Analyse inklusive der vorangehenden Probenteilung konnte damit auf 6 % rsd reduziert werden. Welcher Arbeitsschritt konkret die hohen Streuungen in der ersten Kampagne verursachte, ist damit aber nicht geklärt worden.

6 Einordnung der Messwerte aus den Untersuchungskampagnen in die historischen Messreihen des Schlackenmonitorings

6.1 Ziel und Zweck der Auswertung

Nach Fertigstellung der ersten Analysenkampagne wurden die Schlackenmonitoring-Daten ab 2017 ausgewertet. Es sollte untersucht werden, ob das Muster an NE-Metallgehalten, das in der Analysenkampagne beobachtet wurde, zu den langjährigen Monitoringdaten passt oder nicht und ob die Ergebnisse aus der Untersuchungskampagne Nov. 2021 auch als repräsentativ für längere Zeiträume bzw. für die ‚typischen‘ NE-Metallgehalte der fünf Schlacken gelten können. Dazu sollte im Besonderen geprüft werden,

- 1) wie weit die absoluten Werte aus der Kampagne November 2021 vom Mittel der Schlackenmonitoring-Werte ab 2017 abweichen und ob sich die Werte aus dem November 2021 in die Verteilung der Monitoringdaten einfügen oder ‚ausreißen‘,
- 2) ob der paarweise Vergleich der NE-Metallgehalte der fünf Schlacken an Hand der Monitoringdaten dasselbe Muster liefert, wie der Vergleich auf Basis der Daten aus der Kampagne November 2021 und
- 3) ob aus den Schlackenmonitoring-Daten die Streuung der NE-Metallgehalte über die Zeit quantifiziert werden kann.

Schließlich lieferte die Kombination der Daten aus der Kampagne November 2021 und des Schlackenmonitorings nicht die erforderliche Sicherheit, um die Frage nach den typischen NE-Metallgehalten der fünf Schlacken abschließend beantworten zu können. Aus diesem Grund wurde, wie ursprünglich geplant, eine zweite Untersuchungskampagne durchgeführt. Die Auswertung der Schlackenmonitoring-Daten wurde zum Abschluss des Analysenprojektes um die Werte von 2022 ergänzt.

6.2 Verwendete Daten

6.2.1 Schlackenmonitoring

Es wurden alle verfügbaren Daten ab 2017 einbezogen. Die Daten sind über den ZAV von den KVA-Betreibern zur Verfügung gestellt worden. Die Datenreihen sind nicht bei allen KVA komplett mit drei Werten pro Jahr. Zum Teil wurden spezielle Untersuchungen im Zuge des Schlackenmonitoring durchgeführt (Untersuchung einzelner Fraktionen oder vorzerkleinerter Proben), sodass diese Messwerte nicht in die Auswertung aufgenommen werden konnten. Es wurden nur die Daten des Parameters NE-Metall >1 mm verwendet. „Ausreißer“ wurden nur in Einzelfällen eliminiert. Die Fälle sind bei den Ergebnissen angeführt und begründet.

6.2.2 Vergleichswerte aus den Untersuchungskampagnen November 2021 und September 2022

Um zu prüfen, ob die Daten aus den Untersuchungskampagnen in die Verteilungen der Schlackenmonitoring-Daten passen, ist es notwendig, die Daten aus der Kampagne auszuwählen, die möglichst dem Parameter „NE-Metall >1 mm“ des Schlackenmonitorings entsprechen. Die Bestimmungsmethode für das „NE-Metall >1 mm“ im Schlackenmonitoring erfasst alle NE-Metalle >1 mm und den VA-Stahl >1 mm (abgesehen von Verlusten durch Kornbruch). Um auszudrücken, dass der Parameter auch VA-Stahl einschließt, wird „NE“-Metall hier unter Anführungszeichen gesetzt. Um das Äquivalent an Metall aus den Daten der Untersuchungskampagnen zusammenzustellen, sind folgende Daten zu addieren:

- 1) NE-Metall 1-40 mm, Basisanalyse (das heißt: NE-Metall 16-40 mm vom Walzen/Sieben/Sortieren und NE-Metall 1-16 mm aus der ZAR-Analyse),
- 2) NE-Restmetall 1-16 mm in den Rückständen der ZAR-Analyse (eingeschlossenes NE-Metall in „aufbereiteter Schlacke“ und „magnetischer Schlacke“ bestimmt mit der Bachema-Methode) und
- 3) VA-Stahl 1-40 mm.

Die Einschränkung auf die Körnung 1-40 mm bei allen Metallarten begründet sich folgendermaßen. In den Daten der Untersuchungskampagnen liegt im groben Körnungsbereich eine Klassierung in 16-40 mm und >40 mm vor. Beim Schlackenmonitoring gibt es laut Probenahmeanweisung eine Einschränkung, dass Grobteile >200 mm auszuschließen sind. Allerdings ist es wahrscheinlich, dass in den Schlackenmonitoring-Proben durch die Art und Weise der Probenahmen auch Stücke im Bereich 40-200 mm unterrepräsentiert sind. Außerdem sind die Probenmassen der Proben, die für das Schlackenmonitoring untersucht werden, meist im Bereich 10-20 kg, zum Teil sogar unter 10 kg. D.h. große NE- oder VA-Stücke mit Massen von etlichen 100 g führen zu „Ausreißern“ nach oben. Wenn diese „Ausreißer“ aus den Daten des Schlackenmonitoring ausgeschlossen werden, wird eine ähnliche Einschränkung getroffen wie sie der Korngrößeneinschränkung auf <40 mm bei den Daten der Kampagne November 2021 entspricht.

6.3 Beschreibende Statistik über die Messdaten des Schlackenmonitorings

6.3.1 ERZ

Bei den Daten von ERZ wurden für 2017 die Tagesprobe von Februar und die Monatsprobe März in die Auswertung aufgenommen. Andere Daten für 2017 liegen nicht vor.

In der folgenden Darstellung sind die Einzelmesswerte des Schlackenmonitorings als blaue Punkte eingetragen, der Mittelwert dieser Einzelwerte als waagrechte Gerade. Die fein punktierte Gerade ist die Regressionsgerade für die Datenpunkte über die Zeit, sie soll einen etwaigen Trend anzeigen. (Hier ist die Trendlinie kaum zu erkennen, da sie fast mit der Mittelwertlinie zusammenfällt.). Die kurzen, grünen Balken stehen für die Vergleichswerte aus der Untersuchungskampagnen.

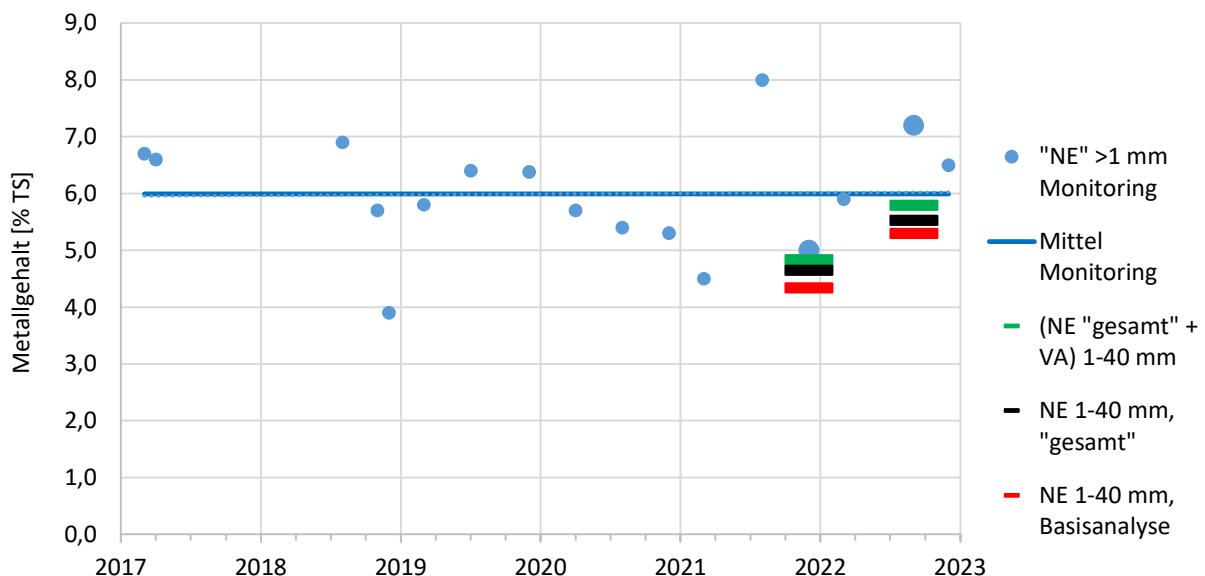


Abb. 51: ERZ, Hagenholz. Schlackenmonitoring-Messwerte seit 2017 im Vergleich mit den Ergebnissen der Untersuchungskampagnen.

Diese umfassen wie oben unter 6.2.2 begründet das NE-Metall 1-40 mm "gesamt" aus der Basisanalyse plus ZAR-Rückstandsanalyse sowie den VA-Stahl 1-40 mm. Der Wert ohne den VA-Stahl 1-40 mm ist ebenfalls angegeben (NE 1-40 mm "gesamt", in schwarz) und auch der Wert aus der Basisanalyse ohne ZAR-Rückstandsanalyse (in rot).

Bei ERZ ist der Einzelwert vom Schlackenmonitoring Herbst 2021 eng neben dem Ergebnis aus der Untersuchungskampagne November 2021. Es ist auch ersichtlich, dass der VA-Stahl 1-40 mm wenig zum (grünen) Vergleichswert beiträgt (Differenz zwischen grünem und schwarzem Balken ist klein). Im September 2022 differieren die Werte aus dem Monitoring und der Untersuchungskampagne stark.

Im Vergleich zum Mittelwert des Schlackenmonitorings über die letzten Jahre ist der (grüne) Kampagnenwert vom November 2021 unter Durchschnitt. In der Tab. 61 sind die konkreten Zahlen angegeben. Die Abweichung beträgt 1,16 %-Punkte, das sind -19 % bezogen auf den Durchschnitt Schlackenmonitoring. Der Wert vom September 2022 liegt mit -3 % relativ knapp unter dem Durchschnitt des Schlackenmonitorings. In der Tab. 61 ist ganz unten ein Wahrscheinlichkeitsmaß angegeben, wie gut die Kampagnenwerte in die Verteilung der Messpunkte des Schlackenmonitorings passen. Angegeben ist jeweils die Irrtumswahrscheinlichkeit, dass ein Wert nicht zur Verteilung gehört. Diese Werte sind hier 25 % und 84 %. Das heißt, den Kampagnenwert von November 2021 aus der Verteilung der Schlackenmonitoring-Werte auszuschließen ist mit 25 %-iger Wahrscheinlichkeit ein Irrtum. Meistens werden 5 % als Signifikanzschwelle verwendet, um Werte als Ausreißer einzuordnen. Insofern ist dieser Wert, der am unteren Rand der Verteilung liegt, nicht als Ausreißer zu bezeichnen. Für den Wert vom September 2022 besteht kein Zweifel, dass er in die Verteilung passt mit einer 84 %-igen Irrtumswahrscheinlichkeit für den Ausschluss.

Tab. 61: ERZ, Hagenholz. Lage- und Streuungsdaten der NE-Metallbestimmungen im Vergleich: Schlackenmonitoring und Untersuchungskampagnen November 2021 und September 2022.

Monitoring		"NE" >1 mm (NE+VA)								
Mittelwert	[% TS]	5,99								
Standardabw.	[% TS]	1,01								
rsd %	[%]	17								
Anzahl Werte	[1]	17								
rsd % für Mittelwert	[%]	4								
Kampagne Nov. 2021 / Sep. 2022		NE "gesamt" 1-40 mm + VA 1-40 mm		NE "gesamt" 1-40 mm		NE Basisanalyse 1-40 mm				
Mittelwert	[% TS]	4,83	/	5,79	4,65	/	5,53	4,34	/	5,30
Abweichung von	[% TS]	-1,16	/	-0,20	-1,34	/	-0,47	-1,66	/	-0,70
Monitoring Mittelwert	[% von Monit.]	-19	/	-3	-22	/	-8	-28	/	-12
Wahrscheinlichkeit										
"Wert innerhalb Monitoring"	[%]	25	/	84						

Die Messpunkte aus den Kampagnen fügen sich also in die Schlackenmonitoring-Daten ein, allerdings unter dem Umstand, dass die Schlackenmonitoring-Daten mit 17 % rsd eine sehr hohe Streuung aufweisen. Es ist unbekannt, wie hoch in dieser Streuung der Anteil echter Variabilität über die Zeit ist und wieviel davon Ungenauigkeiten aus Probenahme, Probenaufbereitung und Analyse ausmachen. Der Schluss, dass die Untersuchungsmethodik der Kampagnen bei einer Anwendung seit 2017 die gleichen Werte wie das Schlackenmonitoring produziert hätte, ist daher nicht möglich.

6.3.2 KVA Horgen

Im Datensatz für die KVA Horgen liegt für 2017 nur ein Datenpunkt vor. Die Punktereihe insgesamt suggeriert einen Anstieg der Gehalte seit 2017. Der Trend zu höheren Gehalten in der aktuellen Auswertung kann durch ein oder zwei niedrige Werte in der Zukunft allerdings verschwinden. Aus diesem Grund wird nicht die Trendlinie als Basis genommen, sondern doch der Mittelwert.

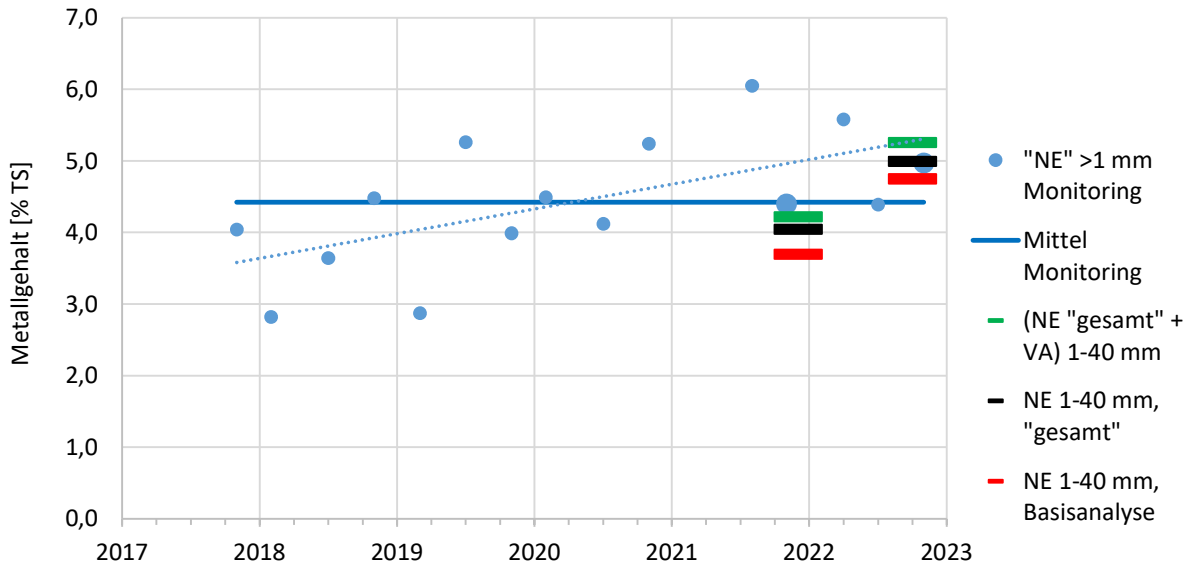


Abb. 52: KVA Horgen. Schlackenmonitoring-Messwerte seit 2017 im Vergleich mit den Ergebnissen der Untersuchungskampagnen.

Die Streuung ist mit 21 % rsd unter den Werten des Schlackenmonitorings hoch. Der Frage, ob ein Teil der Streuung tatsächlich einem systematischen Anstieg der Werte geschuldet ist, wurde hier nicht nachgegangen.

Tab. 62: KVA Horgen. Lage- und Streuungsdaten der NE-Metallbestimmungen im Vergleich: Schlackenmonitoring und Untersuchungskampagnen November 2021 und September 2022.

Monitoring		"NE" >1 mm (NE+VA)								
Mittelwert	[% TS]	4,42								
Standardabw.	[% TS]	0,91								
rsd %	[%]	21								
Anzahl Werte	[1]	15								
rsd % für Mittelwert	[%]	5								
		NE "gesamt" 1-40 mm								
Kampagne Nov. 2021 / Sep. 2022		+ VA 1-40 mm		NE "gesamt" 1-40 mm		NE Basisanalyse 1-40 mm				
Mittelwert	[% TS]	4,22	/	5,26	4,04	/	4,99	3,69	/	4,75
Abweichung von	[% TS]	-0,20	/	+0,84	-0,38	/	+0,57	-0,73	/	+0,33
Monitoring Mittelwert	[% von Monit.]	-5	/	+19	-9	/	+13	-17	/	+7
Wahrscheinlichkeit										
"Wert innerhalb Monitoring"	[%]	82	/	36						

Jedenfalls fügen sich beide Messwerte aus den Kampagnen in die Datenreihe des Schlackenmonitorings ein unabhängig davon, ob der Trend berücksichtigt wird oder nicht. Die Einzelwerte des Monitorings aus den Probenahmezeiträumen der Kampagnen liegen mit den Kampagnewerten gut beisammen. Ob hier tatsächlich eine hohe Korrelation zwischen den Bestimmungen Schlackenmonitoring / Kampagnen-Methoden vorliegt, oder die Übereinstimmung

per Zufall entstanden ist, kann nicht geprüft werden. Die gute Übereinstimmung in zwei Zeitpunkten gibt noch zu wenig Sicherheit für den Schluss, dass die beiden Untersuchungsmethoden zu jeder Zeit sehr ähnliche Werte liefern.

6.3.3 Limeco

Bei Limeco wurden die Werte von Linie 1 und Linie 2 jedes Monitoringtermins jeweils zu einem Wert zusammengefasst (gemittelt). Es ist kein systematischer Unterschied zwischen den Werten von Linie 1 und Linie 2 zu erkennen (siehe Abb. 54). Ein Wert (von 32 Werten) wurde von der Auswertung als „Ausreißer“ ausgeschlossen. Es handelt sich um den Wert der dritten Messung von 2019 bei Linie 2 mit einem Messwert von 13 % „NE“-Metall >1 mm. Vermutlich wurde dieser Wert durch ein übergroßes Stück NE-Metall oder VA-Stahl bedingt. (Anmerkung: Um die Problematik der Elimination solcher Werte zu entschärfen, wurde die Korngrößengrenze von 40 mm bei den Vergleichswerten der Kampagnen eingezogen, siehe weiter oben unter 6.2.2.)

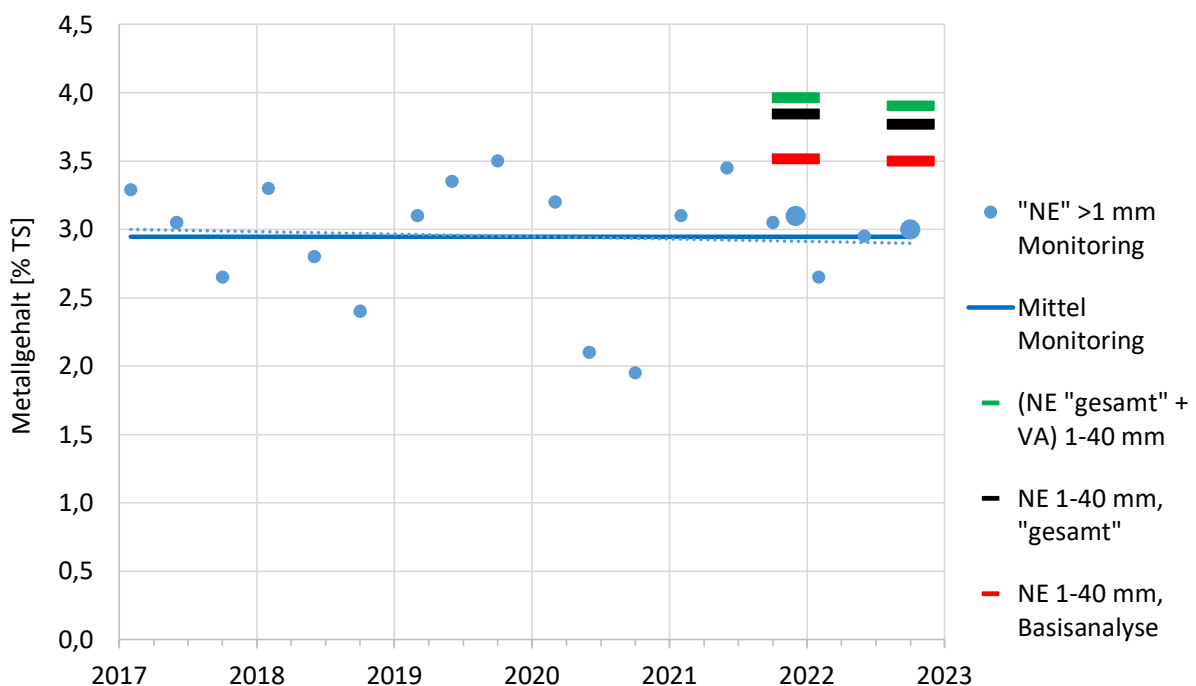


Abb. 53: Limeco. Schlackenmonitoring-Messwerte seit 2017 im Vergleich mit den Ergebnissen der Untersuchungskampagnen.

Die (grünen) Vergleichswerte aus den Kampagnen liegen jeweils rund 1 %-Punkt höher als der Mittelwert des Schlackenmonitorings. Der zusätzlich gemessene Monitoring Punkt im November 2021 (vierte Messung im Jahr 2021) liegt deutlich tiefer als der zugehörige Kampagnenwert und auch der Vergleichswert vom September 2022 liegt ca. 1 % Punkt unter dem entsprechenden Kampagnenwert. Vom Monitoring-Mittelwert aus gerechnet sind die Abweichungen der Kampagnenwerte +34 % und +32 %. Die Wahrscheinlichkeit, dass diese (grünen) Werte in die Messreihe des Schlackenmonitorings passen, ist klein. Die Irrtumswahrscheinlichkeiten, dass die Nicht-Zugehörigkeit zur Verteilung falsch sind, liegen bei 2 % und 3 %, d.h. deutlich unter dem häufig verwendeten Signifikanzniveau von 5 %. Auf Grund dieses zweifachen "Ausreißens" der Kampagnenergebnisse aus den Schlackenmonitoring-Daten ist generell die Übereinstimmung der Monitoringdaten mit Messungen nach Art der Kampagnen sehr unwahrscheinlich. Die Ursache für diese wahrscheinlich systematische Abweichung ist unbekannt.

Tab. 63: Limeco. Lage- und Streuungsdaten der NE-Metallbestimmungen im Vergleich: Schlackenmonitoring und Untersuchungskampagnen November 2021 und September 2022.

Monitoring		"NE" >1 mm (NE+VA)	
Mittelwert	[% TS]	2,95	
Standardabw.	[% TS]	0,43	
rsd %	[%]	15	
Anzahl Werte	[1]	19	
rsd % für Mittelwert	[%]	3	

Kampagne Nov. 2021 / Sep. 2022	[% TS]	NE "gesamt" 1-40 mm		NE "gesamt" 1-40 mm		NE Basisanalyse 1-40 mm	
		+ VA 1-40 mm					
Mittelwert	[% TS]	3,96	/ 3,90	3,84	/ 3,50	3,51	/ 3,77
Abweichung von	[% TS]	+1,02	/ +0,96	+0,90	/ +0,55	+0,57	/ +0,82
Monitoring Mittelwert	[% von Monit.]	+34	/ +32	+30	/ +19	+19	/ +28
Wahrscheinlichkeit							
"Wert innerhalb Monitoring"	[%]	2	/ 3				

Varianzkomponenten der Streuung

Bei Limeco liegt für jeden Termin jeweils ein Wert für Linie 1 und Linie 2 vor. Da sich in den Datenreihen die Werte von Linie 1 und 2 nicht systematisch unterscheiden (siehe Abb. 54; es ist kein Muster erkennbar, dass eine Linie systematisch höhere Werte liefert), können die Wertepaare je Messtermin näherungsweise als zwei Parallelwerte aus ein und derselben Grundgesamtheit angesehen werden. Das heißt, die Zuordnung der Einzelmesswerte zu Linie 1 / 2 kann ignoriert, und jedes Wertepaar als Doppelbestimmung 'der Limeco-Schlacke' für den jeweiligen Termin angesehen werden. Die Abweichungen zwischen den Werten von Linie 1 und 2 je Termin sind damit näherungsweise den Streuungen aus Probenahme, Probenaufbereitung und Analyse zuzuschreiben.

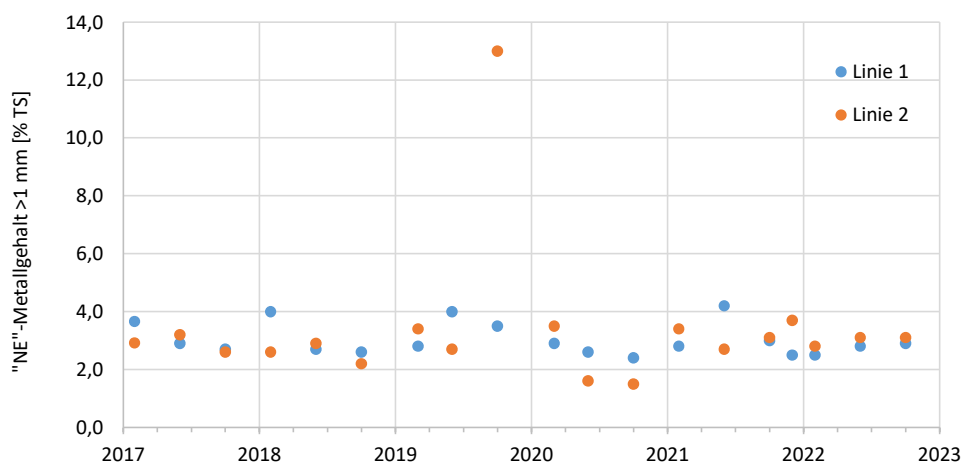


Abb. 54: Limeco. Einzelwerte je Ofenlinie von den Schlackenmonitoring-Messwerten seit 2017.

Die gesamte Streuung, die im Datensatz vorliegt, wurde mittels Varianzkomponentenanalyse aufgespalten in die systematische Komponente des Probenahmetermins und die zufällige Komponente, die hier in der Abweichung zwischen den Werten von Linie 1 und 2 zum Ausdruck kommt. Das Wertepaar mit dem hohen Ausreißer in 2019 wurde aus dieser Auswertung ausgeschlossen. Damit ist es möglich, eine Schätzung abzugeben, wie groß einerseits der Fehler der ganzen Bestimmungsmethodik ist und andererseits die zeitlichen Schwankungen in der Schlacke tatsächlich ausfallen. Die Ergebnisse sind in der Tab. 64 angeführt. Es ist zu beachten, dass die Varianzkomponentenberechnung aus einer niedrig zweistelligen Zahl an Datenpunkten nur grobe

Ergebnisse liefert. Trotzdem ist klar ersichtlich, dass der überwiegende Teil der Streuung vom Probenahme- und Analysenfehler kommt (88 %) und die zeitliche Variabilität („Streuung von Zeitfaktor“) nur einen untergeordneten Einfluss hat (12 %).

Tab. 64: Varianzkomponenten der Streuung in den Schlackenmonitoring-Daten von Limeco.

	Standardabw. [% TS]	Varianz [(% TS) ²]	Varianzanteil [%]
Gesamtstreuung	0,58	0,33	100
Streuung von Zeitfaktor	0,20	0,04	12
Streuung von Probenahme und Analyse	0,54	0,29	88

Die Varianzkomponentenanalyse legt nahe, dass die Bestimmungsmethode des Schlackenmonitorings bei Limeco (die Prozedur von der Probenahme bis inklusive Analyse) eine sehr schlechte Wiederholstreuung hat. Wobei unbekannt ist, in welchem Bearbeitungsschritt oder welchen Schritten die Streuung entsteht. Ausgedrückt als relative Standardabweichung ist die Wiederholstreuung bei rund 20 % rsd. Die Streuung auf Grund von zeitlichen Schwankungen würde aus den Varianzkomponenten auf rund 7 % rsd geschätzt.

6.3.4 KVA Winterthur

Wie bei Limeco liegen von der KVA Winterthur je Termin separate Messwerte beider Linien vor. Diese Daten wurden ungeachtet der etwas verschiedenen Verbrennungskapazitäten der beiden Linien ohne Gewichtung je Termin gemittelt.

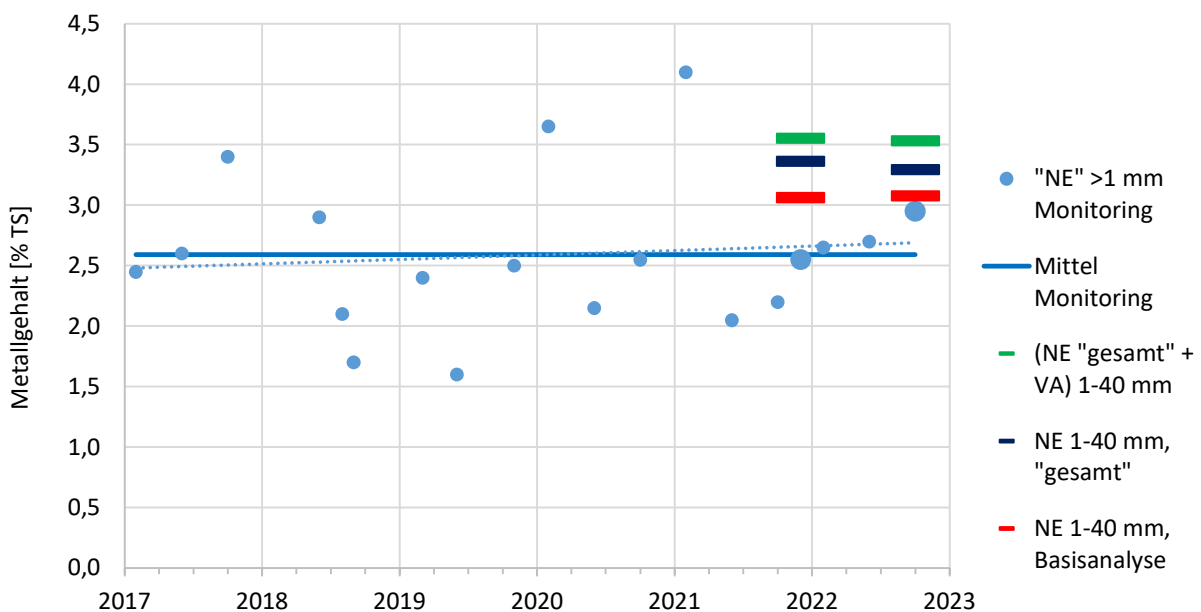


Abb. 55: KVA Winterthur. Schlackenmonitoring-Messwerte seit 2017 im Vergleich mit den Ergebnissen der Untersuchungskampagne.

Der für November 2021 bestimmte Wert vom Schlackenmonitoring trifft den langjährigen Mittelwert aus dem Schlackenmonitoring sehr gut, die Abweichung zum Vergleichswert des "NE-Metall-Gesamtgehaltes" (also inklusive VA-Stahl) aus der Messkampagne November 2021 ist allerdings 0,96 %-Punkte. Bezogen auf den Schlackenmonitoring Mittelwert ist der Abstand des November 2021 Kampagnenwerts +37 %. Der Kampagnenwert vom September 2022 liegt knapp am Wert von

November 2021 und damit ebenfalls über dem langjährigen Schlackenmonitoring-Durchschnitt (+36 %). Der Monitoringwert vom September 2022 ist 14 % über dem langjährigen Monitoring-Durchschnitt. Verwendet man diesen Monitoring-Einzelwert zum Vergleich, statt des langjährigen Mittels, so fallen die Unterschiede zu den Kampagne-Werten September 2022 folgendermaßen aus. Der Wert aus der Basisanalyse Kampagne September 2022 (rot) liegt mehr oder weniger gleichauf (+4 %) mit dem Monitoringwert, der Wert für den Gehalt NE >1 mm "gesamt" (schwarz) liegt 12 % über dem Monitoringwert und der "NE-Gesamtgehalt zuzüglich VA-Stahl 1-40 mm (grün) 20 % über dem Monitoringwert.

Unter den fünf Schlacken streuen die Monitoring-Werte der KVA Winterthur am stärksten (24 % rsd). Dadurch ergibt sich trotz des großen Abstands der Kampagnenwerte zum Schlackenmonitoring-Mittelwert keine Signifikanz zum Ausschluss der (grünen) Vergleichswertes aus der Verteilung der Schlackenmonitoring-Daten. Die Irrtumswahrscheinlichkeiten dafür sind über 10 %.

Tab. 65: KVA Winterthur. Lage- und Streuungsdaten der NE-Metallbestimmungen im Vergleich: Schlackenmonitoring und Untersuchungskampagnen November 2021 und September 2022.

Monitoring		"NE" >1 mm (NE+VA)	
Mittelwert	[% TS]	2,59	
Standardabw.	[% TS]	0,62	
rsd %	[%]	24	
Anzahl Werte	[1]	19	
rsd % für Mittelwert	[%]	6	

Kampagne Nov. 2021 / Sep. 2022	[% TS]	NE "gesamt" 1-40 mm + VA 1-40 mm		NE "gesamt" 1-40 mm		NE Basisanalyse 1-40 mm	
		Mittelwert	3,55 / 3,53	3,36 / 3,08	3,06 / 3,29		
Abweichung von	[% TS]	+0,96 / +0,94	+0,77 / +0,49	+0,47 / +0,70			
Monitoring Mittelwert	[% von Monit.]	+37 / +36	+30 / +19	+18 / +27			
Wahrscheinlichkeit							
"Wert innerhalb Monitoring"	[%]	12 / 13					

Varianzkomponenten der Streuung

Wie bei Limeco konnten aus den Wertepaaren von Linie 1 und 2 Schätzer für die Streuungsquellen „Zeit“ und „Bestimmungsfehler“ berechnet werden. Die Voraussetzung, dass keine systematischen Unterschiede zwischen den Werten von Linie 1 und 2 erkennbar sind, ist auch hier gegeben.

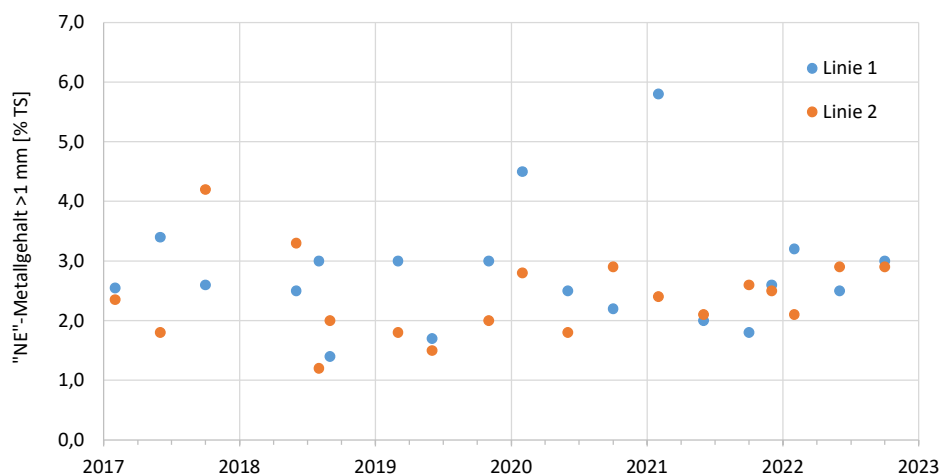


Abb. 56: KVA Winterthur. Einzelwerte je Ofenlinie von den Schlackenmonitoring-Messwerten seit 2017.

Der Schwerpunkt der Varianzkomponenten liegt hier noch stärker auf Seite des Bestimmungsfehlers als das bei Limeco der Fall ist. Der Varianzanteil des Faktors „Monitoringtermin“ liegt nur bei rund 0,5 % der Gesamtstreuung, der Rest sind Streuungen aus Probenahme, Probenaufbereitung und Analyse. (Wieder ist zu beachten, dass diese Varianzkomponentenanalyse nur grobe Werte liefert.) Ausgedrückt in relativen Standardabweichungen kommt die Wiederholstreuung der Bestimmung auf (sehr schlechte) 34 % rsd und die zeitliche Variabilität in der Schlacke auf rund 2 % rsd.

Tab. 66: Varianzkomponenten der Streuung in den Schlackenmonitoring-Daten der KVA Winterthur.

	Standardabw. [% TS]	Varianz [(% TS) ²]	Varianzanteil [%]
Gesamtstreuung	0,88	0,78	100,0
Streuung von Zeitfaktor	0,06	0,004	0,5
Streuung von Probenahme und Analyse	0,88	0,77	99,5

Insgesamt ist es für die Schlacke der KVA Winterthur sehr unwahrscheinlich, dass die Bestimmung nach der Methodik der Kampagnen mit dem Schlackenmonitoring übereinstimmt.

6.3.5 KEZO

Für KEZO liegen Daten ab 2019 vor. Insgesamt stehen neun Messpunkte für die Auswertung zur Verfügung. Durch die hohe Streuung zwischen diesen neun Werten und die niedrige Anzahl an Werten ist die Aussagekraft der Auswertung schlechter als bei den anderen KVA.

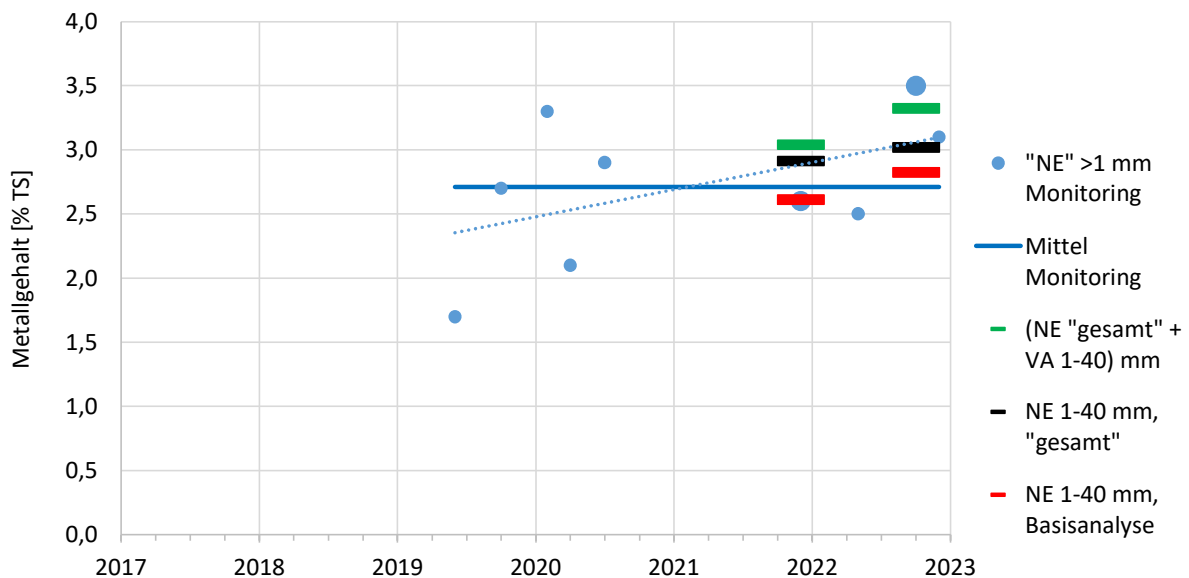


Abb. 57: KEZO. Schlackenmonitoring-Messwerte seit 2017 im Vergleich mit den Ergebnissen der Untersuchungskampagnen.

Die Übereinstimmung der (grünen) Vergleichswerte aus den Kampagnen mit den Einzelwerten des Monitorings ist mäßig im November 2021 und gut im September 2022. Ob die Korrelation zwischen Monitoring und Kampagnen-Untersuchung hoch genug ist, um die Aussagekraft der Werte gleichzusetzen, kann anhand dieser beiden Punkte nicht festgestellt werden.

Die Kampagnenwerte fügen sich in die Monitoringdaten unauffällig ein. Insgesamt lässt sich auf Grund der wenigen Einzelwerte für die KEZO-Schlacke nicht feststellen, ob die Monitoring-Daten von ihrem Mittelwert und der Streuung den Kampagne-Untersuchungen entsprechen.

Tab. 67: KEZO. Lage- und Streuungsdaten der NE-Metallbestimmungen im Vergleich: Schlackenmonitoring und Untersuchungskampagnen November 2021 und September 2022.

Monitoring		"NE" >1 mm (NE+VA)	
Mittelwert	[% TS]	2,71	
Standardabw.	[% TS]	0,57	
rsd %	[%]	21	
Anzahl Werte	[1]	9	
rsd % für Mittelwert	[%]	7	

Kampagne Nov. 2021 / Sep. 2022		NE "gesamt" 1-40 mm		NE "gesamt" 1-40 mm		NE Basisanalyse 1-40 mm	
		+ VA 1-40 mm					
Mittelwert	[% TS]	3,04	/ 3,32	2,91	/ 2,82	2,61	/ 3,02
Abweichung von	[% TS]	+0,33	/ +0,61	+0,20	/ +0,11	-0,10	/ +0,31
Monitoring Mittelwert	[% von Monit.]	+12	/ +23	+7	/ +4	-4	/ +11
Wahrscheinlichkeit							
"Wert innerhalb Monitoring"	[%]	56	/ 28				

6.3.6 Zusammenfassung der Vergleichswerte

In den beiden folgenden Tabellen sind die wichtigsten Kenngrößen aus der Auswertung zusammengestellt. Vor dem Hintergrund der zumindest für Limeco und KVA Winterthur aus den Varianzkomponentenanalysen abgeschätzten, niedrigen zeitlichen Schwankungen der NE-Metallgehalte (Tab. 64 und Tab. 66), sind die Abweichungen zwischen Monitoring-Mittelwerten und Kampagnenwerten insgesamt groß, 81 % - 137 % für November 2021 und 97 - 136 % für September 2022. Auffällig ist, dass das Muster in den Abweichungen in beiden Kampagnen ungefähr gleich ist. Bei den Schlacken von Limeco und KVA Winterthur sind in beiden Terminen die Kampagnenwerte um ca. ein Drittel höher als die Schlackenmonitoring-Mittelwerte. Bei der KEZO-Schlacke geht die Abweichung in die gleiche Richtung, ist aber nicht so groß (12 % und 23 %). Bei KVA Horgen streuen die beiden Kampagnenwerte um dem Monitoring-Mittelwert und bei ERZ ist der Monitoring Mittelwert höher als die beiden Kampagnenwerte, wobei im November 2021 die Abweichung groß war und im September 2022 der Wert fast genau getroffen wurde.

Tab. 68: Zusammenstellung der wichtigsten Größen aus der Auswertung der Datenpunkte für das „NE“-Metall >1 mm aus dem Schlackenmonitoring und der Vergleichswerte aus der Untersuchungskampagne November 2021.

		ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO
Mittelwert Schlackenmonitoring ab 2017 "NE" >1 mm	[% TS]	5,99	4,42	2,95	2,59	2,71
Schlackenmonitoring Nov. 2021	[% TS]	5,00	4,40	3,05	2,20	2,60
Nov. 2021, NE "gesamt" + VA 1-40 mm	[% TS]	4,83	4,22	3,96	3,55	3,04
in % von Mittelwert Schlackenmonitoring	[%]	81	95	134	137	112
Nov. 2021, NE "gesamt" 1-40 mm	[% TS]	4,65	4,04	3,84	3,36	2,91
in % von Mittelwert Schlackenmonitoring	[%]	78	91	130	130	107
Nov. 2021, Basisanalyse NE 1-40 mm	[% TS]	4,34	3,69	3,51	3,06	2,61
in % von Mittelwert Schlackenmonitoring	[%]	72	83	119	118	96

Tab. 69: Zusammenstellung der wichtigsten Größen aus der Auswertung der Datenpunkte für das „NE“-Metall >1 mm aus dem Schlackenmonitoring und der Vergleichswerte aus der Untersuchungskampagne September 2022.

		ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO
Mittelwert Schlackenmonitoring ab 2017 "NE" >1 mm	[% TS]	5,99	4,42	2,95	2,59	2,71
Schlackenmonitoring Sep. 2022	[% TS]	7,20	4,39	3,00	2,95	3,50
Sep. 2022, NE "gesamt" + VA 1-40 mm	[% TS]	5,79	5,26	3,90	3,53	3,32
in % von Mittelwert Schlackenmonitoring	[%]	97	119	132	136	123
Sep. 2022, NE "gesamt" 1-40 mm	[% TS]	5,53	4,99	3,50	3,08	2,82
in % von Mittelwert Schlackenmonitoring	[%]	92	113	119	119	104
Sep. 2022, Basisanalyse NE 1-40 mm	[% TS]	5,30	4,75	3,77	3,29	3,02
in % von Mittelwert Schlackenmonitoring	[%]	88	107	128	127	111

6.3.7 Muster der Metallgehalte auf Basis der Schlackenmonitoring-Daten und der Messkampagnen

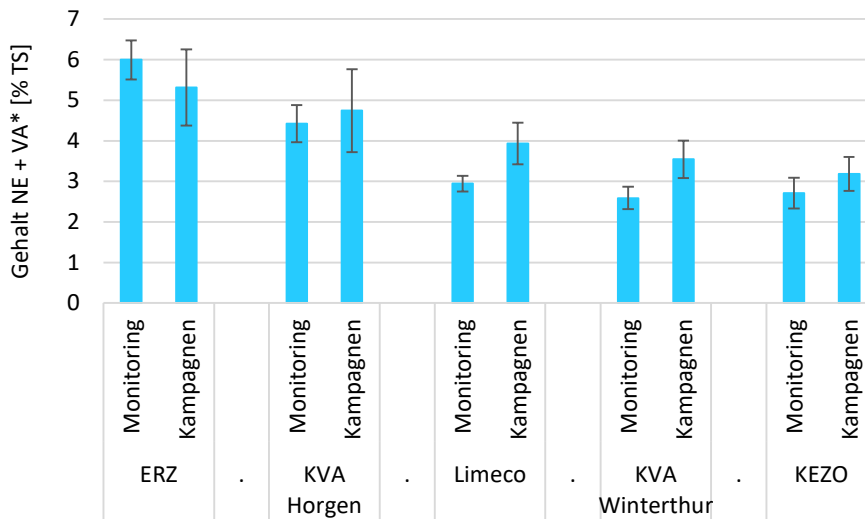
6.3.7.1 Übersicht

In der Abb. 58 sind zur Übersicht die Mittelwerte aus den Monitoring-Daten neben die Mittelwerte aus den beiden Kampagnen gestellt. Dargestellt sind auch die Spannen von 95 %-Konfidenzintervallen für diese Mittelwerte. Um Vergleichbarkeit herzustellen, wurden bei den Kampagne-Daten die Summen aus NE-Metall 1-40 mm ("gesamt", inkl. ZAR-Rückstandsanalyse) und VA 1-40 mm verwendet (zum Herstellen der Vergleichbarkeit siehe 6.2.2).

Die Daten aus den beiden Kampagnen allein geben nur ein grobes Bild über die durchschnittlichen Gehalte an NE-Metallen in den Schlacken der fünf KVA. Unter 4.2.1.2 wurden trotzdem Konfidenzintervalle für die NE-Metallgehalte berechnet, indem auch Streuungsdaten aus dem Schlackenmonitoring in die Auswertung einbezogen wurden. Abschätzungen für die Streuungen nach der selben Berechnungsweise werden hier für die Vergleichswerte NE-Metall "gesamt" 1-40 mm + VA-Stahl 1-40 mm verwendet. Die Streuungswerte für die Monitoring-Daten sind oben in den Tabellen unter 6.3.1 bis 6.3.5 zu finden.

Die Übersicht in der Abb. 58 zeigt, dass die Muster in den beiden Datensätzen verschieden sind. Zwar liegen ERZ, KVA Horgen und Limeco in beiden Fällen in der Rangfolge auf den Positionen 1, 2 und 3, in den Monitoring-Daten besteht aber eine große Stufe zwischen KVA Horgen und Limeco, während in den Kampagne-Daten die Stufen zu niedrigeren Gehalten von KVA zu KVA eher gleichmäßig verteilt sind. Dementsprechend sind die NE-Metallgehalte von Limeco, KVA Winterthur und KEZO in den Kampagne-Daten auch nicht so knapp beisammen, wie das in den Monitoring-Daten der Fall ist. Der Unterschied in der Abstufung liegt hauptsächlich daran, dass für Limeco und KVA Winterthur in den Kampagnen deutlich höhere Werte gemessen wurden als im Schnitt des Schlackenmonitorings über die Jahre ab 2017. Mit den getroffenen Streuungsabschätzungen für die Kampagne-Daten sind die Unterschiede zwischen Monitoring- und Kampagne-Mittelwerten bei Limeco und KVA Winterthur statistisch signifikant (siehe die Spannen der Konfidenzintervalle in Abb. 58). Die Streuungsabschätzungen für die Kampagne-Werte sind zwar mit Vorsicht zu verwenden, sie stehen aber in Übereinstimmung zum Sachverhalt, dass bei Limeco die beiden einzelnen Kampagne-Messpunkte als signifikant über der Monitoring-Zeitreihe liegend erkannt wurden (siehe Tab. 63). Bei KVA Winterthur liegt die Signifikanz für das Ausreißen der Kampagne-Einzelwerte über die

Monitoring-Zeitreihe knapp unter 90 % (Tab. 65; Irrtumswahrscheinlichkeiten für den Ausschluss 12 % und 13 %).



*"NE >1 mm für Monitoring
NE "gesamt" 1-40 mm + VA-Stahl 1-40 mm für Kampagne

Abb. 58: Mittelwertvergleich: Monitoring-Daten ab 2017 und Kampagnenwerte. Als Fehlerindikatoren sind jeweils die Spannen zwischen unterer und oberer Schranke eines 95 % Konfidenzintervalls für den Mittelwert eingezeichnet.

6.3.7.2 Schlackenmonitoring

Wie schon oben in der Abb. 58 ersichtlich ist, ergibt sich in den Schlackenmonitoring-Daten das folgende Muster:

ERZ > KVA Horgen > Limeco = KEZO = KVA Winterthur. (wobei Limeco knapp > KVA Winterthur)

Gegenüber den Kampagne-Werten ist hier die Rangfolge am niedrigen Ende zwischen KVA Winterthur und KEZO umgedreht, wobei die beiden Mittelwerte sehr knapp beieinander liegen. Das Muster für die Unterscheidbarkeit der Schlacken im paarweisen Vergleich mit den Daten aus dem Schlackenmonitoring ist in der Tab. 70 zu sehen.

Tab. 70: Paarweiser Mittelwertvergleich für die „NE“-Metallgehalte >1 mm aus dem Schlackenmonitoring ab 2017. Angegeben sind die Wahrscheinlichkeiten, dass die Nullhypothese „die Werte sind gleich groß“ fälschlich abgelehnt wird. Rot bedeutet: Unterschied sehr sicher; grün: Werte sind "gleich", oder wegen Datenunsicherheit nicht unterscheidbar.

Schlackenmonitoring "NE" >1 mm		ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO
NE-Metallgehalt	MW ± STABW [% TS]	5,99 ± 1,01	4,42 ± 0,91	2,95 ± 0,43	2,59 ± 0,62	2,71 ± 0,57
	NE-Metallgehalt					
	MW ± STABW [% TS]					
ERZ	5,99 ± 1,01	---	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
KVA Horgen	4,42 ± 0,91		---	<0,001	<0,001	<0,001
Limeco	2,95 ± 0,43			---	4,0	27
KVA Winterthur	2,59 ± 0,62				---	61
KEZO	2,71 ± 0,57					---

Die Schlacken von ERZ und KVA Horgen unterschieden sich im Schlackenmonitoring hoch signifikant und auch der Abstand dieser beiden zu den anderen drei Schlacken ist hoch signifikant. Die Limeco Schlacke liegt knapp an der KEZO-Schlacke und ist auf Basis der Monitoring-Daten von dieser nicht unterscheidbar. Der Unterschied zwischen KVA Winterthur- und Limeco-Schlacke ist signifikant, aber in der Nähe der Signifikanzschwelle (4 % Irrtumswahrscheinlichkeit), das Paar KVA Winterthur / KEZO erscheint als 'gleich'.

6.3.7.3 Kampagne vom November 2021

Das Muster, das in der ersten Untersuchungskampagne für die NE-Metallgehalt gefunden wurde (siehe 4.2.2.3), ist

ERZ > KVA Horgen = Limeco > KVA Winterthur > KEZO.

KVA Horgen und Limeco lagen hier nicht signifikant unterscheidbar nebeneinander, es bestanden signifikante Stufen zu KVA Winterthur und weiter zu KEZO.

Um das Muster direkt mit dem des Schlackenmonitorings vergleichen zu können, wurde für die Gehalte an NE-Metall 1-40 mm (inkl. ZAR-Rückstand) und VA-Stahl 1-40 mm in Summe ein neuer Mittelwertvergleich gerechnet. Diese Auswertung ergibt ein leicht unterschiedliches Ergebnis, insofern als die Differenz zwischen Limeco und KVA Winterthur nicht mehr als signifikant erkannt wird:

ERZ > KVA Horgen = Limeco ≥ KVA Winterthur > KEZO.

Die Unterscheidung der Gehalte von Limeco und KVA Winterthur entspricht aber noch einer schwachen Signifikanz mit ca. 15 % Irrtumswahrscheinlichkeit. Die Irrtumswahrscheinlichkeiten für die paarweise Unterscheidbarkeit sind wie folgt:

Tab. 71: Paarweiser Mittelwertvergleich für die Gehalte an NE-Metall "gesamt" + VA-Stahl 1-40 mm aus der Untersuchungskampagne Nov. 2021. Angegeben sind die Wahrscheinlichkeiten, dass die Nullhypothese „die Werte sind gleich groß“ fälschlich abgelehnt wird. Rot bedeutet: Unterschied sehr sicher; gelb: Werte sind verschieden, aber bei Irrtumswahrscheinlichkeit 5-15 %; grün: Werte sind "gleich".

Kampagne Nov. 2021 NE "gesamt" + VA 1-40 mm		ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO
NE-Metallgehalt	MW ± STABW [% TS]	4,83 ± 0,22	4,22 ± 0,20	3,96 ± 0,36	3,55 ± 0,16	3,04 ± 0,14
	NE-Metallgehalt MW ± STABW [% TS]					
ERZ	4,83 ± 0,22	---	0,3	0,4	<0,001	<0,001
KVA Horgen	4,22 ± 0,20		---	38	0,02	<0,001
Limeco	3,96 ± 0,36			---	14	0,08
KVA Winterthur	3,55 ± 0,16				---	0,06
KEZO	3,04 ± 0,14					---

Jedenfalls ist dieses Muster aus dem dreiwöchigen Zeitraum Nov. 2021 sehr verschieden zu dem Muster, das aus den Monitoring-Daten (oben, Tab. 70) entsteht.

6.3.7.4 Mittelwerten aus beiden Kampagnen

Wie oben unter 6.3.7.1 angeführt sind die Streuungsdaten in der Auswertung über beide Kampagnen Abschätzungen, die neben den Streuungen zwischen erster und zweiter Kampagne auch Informationen zur Streuung aus dem Schlackenmonitoring ab 2017 berücksichtigen. In der Tab. 72 sind die Mittelwertvergleiche auf Basis dieser Zahlen angegeben. Ausgewertet wurde wieder die

Summe aus NE-Metall 1-40 mm ("gesamt", d.h. inklusive ZAR-Rückstandsanalyse) und VA-Stahl 1-40 mm.

Tab. 72: Paarweiser Mittelwertvergleich für die Gehalte an NE-Metall "gesamt" + VA-Stahl 1-40 mm über beide Untersuchungskampagnen. Angegeben sind die Wahrscheinlichkeiten, dass die Nullhypothese „die Werte sind gleich groß“ fälschlich abgelehnt wird. Rot bedeutet: Unterschied sehr sicher; grün: Werte sind "gleich" bzw. aufgrund der Datenunsicherheit nicht unterscheidbar.

beide Kampagnen NE "gesamt" + VA 1-40 mm		ERZ	KVA Horgen	Limeco	KVA Winterthur	KEZO
Metallgehalt	MW ± STABW [% TS]	5,31 ± 0,68	4,74 ± 0,74	3,93 ± 0,37	3,54 ± 0,33	3,18 ± 0,30
	NE-Metallgehalt MW ± STABW [% TS]					
ERZ	5,31 ± 0,68	---	42	1	0,09	0,005
KVA Horgen	4,74 ± 0,74	---	---	17	3,6	0,56
Limeco	3,93 ± 0,37			---	27	2,6
KVA Winterthur	3,54 ± 0,33				---	26
KEZO	3,18 ± 0,30					---

Im Vergleich mit den Monitoring-Daten (oben, Tab. 70) liegen hier die fünf Schlacken in einer engeren Spanne und die Abstände zwischen den fünf Werten sind gleichmäßiger verteilt. Das, gemeinsam mit den vergleichsweise hohen Unsicherheiten der Mittelwerte hat zur Folge, dass die "Nachbarschlacken" in der Rangfolge hier nicht signifikant unterscheidbar sind (vergl. die 'grüne Treppe' in Tab. 72). Allerdings sind die Irrtumswahrscheinlichkeiten für die Unterscheidbarkeit mit z.B. 17 % bei der Paarung KVA Horgen / Limeco oder 26 % bei KVA Winterthur / KEZO auch nicht so hoch, dass man von tatsächlich 'gleichen' NE-Metallgehalten ausgehen kann. Es ist wahrscheinlich, dass sich signifikante Unterschiede zeigten, wenn die Anzahl Datenpunkte erhöht wird.

Trotz der hohen Unsicherheit wird in den Kampagne-Daten ein anderes Muster sichtbar als in den Monitoring-Daten. Die große Stufe in den Monitoring-Daten von ERZ und KVA Horgen zu Limeco, KEZO, KVA Winterthur tritt in den Kampagne-Daten nicht auf. In den Kampagne-Daten liegt die Limeco-Schlacke signifikant über der KEZO-Schlacke und näher zur KVA Horgen.

6.4 Fazit aus der Auswertung der Schlackenmonitoring-Daten und der Einordnung der Kampagne-Werte

Verschiedene Muster im Vergleich der Schlacken

Die Kampagnenwerte liefern ein anderes Muster im Vergleich der Schlacken untereinander als die Monitoring-Daten. Der Unterschied wird bedingt durch vergleichsweise höhere Gehalte bei Limeco und KVA Winterthur in den Untersuchungs-Kampagnen gegenüber dem Schlackenmonitoring ab 2017.

Hohe Streuungen beim Schlackenmonitoring wahrscheinlich durch Bestimmungsmethode

Die Streuungen sind bei allen KVA hoch, die rsd liegt im Bereich 15-24 % (Streuung zwischen den Terminen). Die Varianzspaltung, die aus den Daten von Limeco und KVA Winterthur berechnet werden konnte, legt nahe, dass ein großer Teil der Streuungen nicht durch Schwankungen der NE-Metallgehalte über die Zeit verursacht wird, sondern auf Probenahme- und Analysenstreuungen zurückzuführen ist.

Anzeichen von systematischer Unterschätzung der NE-Metallgehalte beim Schlackenmonitoring bei Limeco und KVA Winterthur

Bei Limeco liegen beide Vergleichswerte aus den Kampagnen mit hoher Wahrscheinlichkeit außerhalb der Schlackenmonitoring Datenreihe. Die Abweichungen liegen bei +34 % und +33 % gemessen am Schlackenmonitoring-Mittelwert. Bei der Schlacke der KVA Winterthur ergeben sich Abweichungen von +37 % und +39 %, allerdings ohne, dass die Werte statistisch signifikant außerhalb der Monitoring-Datenreihe lägen. Ob Zufall oder nicht, der Befund wirft die Frage auf, ob bei diesen beiden Schlacken die Gehalte im Monitoring systematisch unterschätzt werden.

Schlechte Aussagekraft für die absoluten Gehalte

Bei Limeco und KVA Winterthur wurden niedrige Varianzkomponenten für die zeitlichen Schwankungen in den Zeitreihen errechnet. (Ob das auch für die anderen KVA zutrifft, ist nicht bekannt.) Trotzdem weichen die Daten aus den Kampagnen weit vom Schlackenmonitoring-Durchschnitt ab. Sollten die zeitlichen Schwankungen tatsächlich gering sein, müssten die Abweichungen der Kampagne-Werte zu den Schlackenmonitoring Mittelwerten kleiner sein. Nachdem das nicht der Fall ist, ist es wahrscheinlich, dass (noch unbekannt) Bestimmungsfehler im Schlackenmonitoring vorliegen. Insgesamt ist dadurch die Aussagekraft der Monitoring-Daten, trotz hoher Anzahlen an Einzelwerten, für die absoluten Gehalte an „NE“-Metallen schlecht.

7 Voruntersuchung zur Aluminiumkorrosion im Nassaustrag

7.1 Einleitung

Aluminium-Metall wird von starken Laugen angegriffen und zersetzt. Bei der Zersetzung des Metalls wird Wasser gespalten und dadurch Wasserstoffgas gebildet. Dieses Verhalten ist hinlänglich bekannt und lange auch an KVA-Schlacken beobachtet. In der Literatur findet sich eine Reihe an Arbeiten, die sich mit der Korrosion des Aluminiums in KVA-Schlacken befassen, sei es hinsichtlich der Verluste rückgewinnbaren Metalls (z.B. de Vries et al., 2009 oder Hedenstedt et al., 2016), der Gewinnung von Wasserstoffgas aus KVA-Schlacken (Ilyas et al., 2010; Nithiya et al., 2018) oder des Problems, dass KVA-Schlacken als Ersatz von Gesteinskörnungen in Beton treiben (z.B. Matosa und Sousa-Coutinhob, 2022). Zur gegenständlichen Fragestellung der Korrosionsverluste im Nassaustrag gibt es aber noch keine Untersuchungen, auch bleibt die Frage in sämtlichen Arbeiten ungenannt. Es lassen sich aus den publizierten Arbeiten auch keine Rückschlüsse ziehen, wie die Korrosion in den ersten Minuten und Stunden im Entschlacker verläuft, da das Aluminium dem heißen, korrosiven Medium ausgesetzt wird.

Nachdem es nicht möglich ist, Schlackenproben an der KVA Winterthur oder der Limeco vor Eintritt ins Wasserbad zu gewinnen, um den Korrosionsverlust durch Analysen vor und nach dem Durchgang zu bestimmen, wurde von den Auftraggebern beschlossen, Modellversuche zur Abschätzung der Korrosionsverluste zu unternehmen. Mangels Vorlagen aus der Fachliteratur sollte die Methodik dazu neu zusammengestellt werden.

7.2 Ziel der Voruntersuchung

Das Ziel dieser Voruntersuchung war es, zu klären, ob Nassschlackenproben, die am Ausgang des Entschlackers gezogen werden, bereits relevante Mengen an Aluminiummetall wegen Korrosion eingebüßt haben. Mit Blick auf die Messtechnik ergaben sich folgende Fragestellungen, die zu beantworten waren:

- Wie hoch ist die Zersetzung in verschiedenen Korngrößenklassen unter typischen Bedingungen des Nassaustrags?
- Wie ist der Reaktionsverlauf? Braucht die Bestimmung der Korrosionsverluste die Information über die genaue, tatsächliche Durchgangszeit der Schlacke durch den Austrag?
- Bis zu welcher Korngröße ist damit zu rechnen, dass sich Körner völlig auflösen, oder durch Korrosion unter die Korngrößenuntergrenze von 0,2 mm der Analysenmethode verschoben werden?
- Wie verschieden ist die Aluminium-Korrosion im Nassentschlacker von Zeit zu Zeit und von KVA zu KVA?

Nachdem Untersuchungen dieser oder ähnlicher Fragestellungen in der Literatur nicht zu finden sind, waren auch methodische Fragen vorab zu klären:

- Nach welchem Konzept soll gemessen werden, durch Versuchsansätze in Apparaturen oder mittels Durchlaufs von Probematerial durch den Nassaustrag?
- Welche Messgröße(n) sollen zum Quantifizieren der Korrosion herangezogen werden?
- Welches Versuchsmaterial soll in den Untersuchungen der Korrosion ausgesetzt werden?

Nach der ersten Prüfung der Varianten und einfachen Tastversuchen wurde entschieden, Versuchsansätze mit Aluminium-Granulat aus Trockenschlacke der ZAV- Recycling AG in

thermostatisierten Reaktionsgefäßen durchzuführen und des Wasserstoffvolumen als Messgröße zu verwenden. Für diese Messungen war zu klären,

- welche Apparaturen verwendet werden sollten und wie die Reaktionsgefäße und die Gaserfassung zu dimensionieren wären,
- unter welchen Bedingungen gemessen werden sollte, ob unter Extrembedingungen zur Abschätzung der maximalen Zersetzung oder in möglichst guter Anpassung an die realen Bedingungen im Entschlacker und
- ob bei den Messungen in den Versuchsansätzen Störungen auftreten, beispielsweise dadurch, dass sich die Korrosivität des Entschlackerwasser erschöpft oder Stoffe im Ansatz Wasserstoff aufzehren.

7.2.1 Vorgangsweise

7.2.1.1 Zusammenstellen der Methodik

Messungen dieser Art wurden zum ersten Mal durchgeführt. In der Fachliteratur finden sich keine Berichte über solche oder ähnliche Messungen. Die Methodik musste selbst zusammengestellt werden.

Es wurde bald entschieden, dass die Messungen in Versuchsansätzen durchgeführt werden sollten und nicht, indem Versuchsmaterialien durch den Entschlacker geschleust wird. Gegen Messungen im Entschlacker sprach, dass nur der Massenverlust oder der Dickenverlust durchgeschleuster Teile bestimmt werden könnte, die indirekte Messung über die Wasserstoffbildung aber nicht möglich wäre. Außerdem wäre es schwierig, die Teile, z.B. Blechstücke in der Schlacke wieder zu finden. Außerdem sollten eher Alu-Granulate, die aus Trockenschlacken gewonnen waren, als Versuchsmaterial eingesetzt werden, anstatt „frischer“ Materialien aus der Produktion, d.h. keine Halbzeuge wie Bleche, Stangen, Profile oder Granulate aus dem Chemikalienhandel. Die Zersetzung findet an der Oberfläche statt, die Oberflächenbeschaffenheit der (so gut wie) ausschließlich umgeschmolzenen Alu-Stücke und -Körner in der Schlacke ist aber sehr verschieden zu dem von Aluminium aus der Produktion. Granulate aus nicht wiedererkennbaren Körnern könnten nur in Netzen aus rostfreiem Stahl oder widerstandsfähigen Fasern durch den Entschlacker geschleust werden, wenn das Material wiedergefunden werden soll. Der Vorteil von Ansätzen außerhalb des Entschlackers ist, dass die technische Umsetzung vergleichsweise einfach ist und der Reaktionsverlauf beobachtet werden kann.

Insgesamt wurden beide Varianten, also der Durchlauf definierten Materials durch den Entschlacker oder Versuchsansätze außerhalb, als grundsätzlich geeignet angesehen, um die Aluminium-Korrosionsverluste zu bestimmen. Die einfachere Umsetzung und die Möglichkeit, den Reaktionsverlauf zu beobachten, führten letztlich zur Entscheidung, die Untersuchung in Versuchsansätzen zu führen.

Auswahl der Messgröße

Es standen mehrere Möglichkeiten zur Auswahl, die Korrosion zu messen:

- die indirekte Messung über die Wasserstoffbildung,
- die direkte Messung über den Massenverlust oder
- die indirekte Messung über gelöstes Aluminium.

Am naheliegendsten war die indirekte Messung über die Wasserstoffbildung. Damit kann der Reaktionsverlauf simultan beobachtet werden, ohne dass der Versuchsansatz gestört wird. Die Messung über gelöstes Aluminium könnte ebenfalls ohne Störung des Ansatzes erfolgen, indem Mengen im Bereich von Zehntel ml in Zeitintervallen entnommen würden. Diese Reihen photometrisch oder mittels ICP-OES zu messen, wäre aber aufwendig.

Die Messung des Massenverlusts nach verschiedenen langen Reaktionszeiten wurde zunächst in Betracht gezogen, weil eine direkte, gravimetrische Bestimmung grundsätzlich sehr genau ist. Allerdings wurde im ersten Tastversuch der KVA Winterthur klar, dass die Korrosion im Entschlackwasser nicht zu blankgeätzten Metalloberflächen führt, sondern zu matten, belegten Oberflächen, mutmaßlich mit Belägen aus Reaktionsprodukten der Korrosion. Somit ist die gravimetrische Bestimmung massiv gestört, außer es gelingt, die Metalloberflächen ohne weiteren Metallabtrag blank zu waschen, bevor die Versuchsmengen ausgewogen werden. Die Messung der Massenverluste hätte den Vorteil, dass sie apparativ am einfachsten umzusetzen ist, wenn sich die Versuche auf die Reaktion des Metalls im Entschlackwasser beschränken.

Aus den oben genannten Gründen wurde die Gasbildung als Messgröße gewählt. Aus Messungen zur Validierung der „Wasserstoffmethode“ zur Bestimmung von Al^0 (siehe 3.5.5) ist bekannt, dass sich die stöchiometrisch erwartete Gasmenge bildet, wenn Aluminium in Natronlauge gelöst wird. Ob dieses Messprinzip Störungen unterliegt, wenn oxidierende Stoffe im Medium vorhanden sind, wurde noch nie geprüft. (Anmerkung: Das würde zu Minderbefunden führen.) Nachdem im Nassentschlacker die Aluminium-Korrosion ständig abläuft, werden wasserlösliche, oxidierende Stoffe wie z.B. Chromate, die im Ofen entstehen können, wahrscheinlich sehr schnell reduziert. Ob auch Stoffe, die nicht stark oxidierend wirken wie z.B. Sulfate, bedeutende Mengen des naszierenden Wasserstoffs verbrauchen, war zunächst unbekannt. In einem Versuchsansatz wurde deshalb geprüft, ob die stöchiometrisch erwartete Menge an Wasserstoff in einem mit Natronlauge angesäuerten Entschlackwasser freigesetzt wird (siehe 7.3.1). In dieser Messung wurde kein relevanter Minderbefund festgestellt. Ob der um zwei Einheiten höhere pH-Wert in diesem Ansatz (pH 14 in Natronlauge gegenüber pH ca. 12 im Entschlackwasser) den Test beeinflusste, ist nicht bekannt und wurde auch nicht geprüft. Niedrigere pH-Werte begünstigen die Reaktionen, die naszierenden Wasserstoff verbrauchen könnten.

Auswahl der Messbedingungen

Zunächst wurden Versuche mit Alu-Granulat in freiem Entschlackwasser geplant, aus der Überlegung, dass die korrosiven Stoffe im Entschlackwasser gelöst sein müssten, und so der schlimmste Fall an Korrosion gemessen werden sollte. Die Erschöpfung der Korrosivität des Entschlackwassers wäre dabei zu prüfen, wenn der Schlacken-Feststoff, der wahrscheinlich Korrosivität nachliefern kann, im Versuchsansatz fehlt. Versuche mit Sand als künstliche Matrix sollten halb-quantitativ den Einfluss einer reduzierten Konvektion zeigen.

In der ersten Messserie wurden nach einer spontanen Entscheidung auch Ansätze mit feiner Schlacke <8 mm als Matrix gemessen. Diese Messungen lieferten deutliche Abweichungen zu den Messungen im freien Entschlackwasser. Die KVA Winterthur ergriff die Initiative, Messungen mit möglichst realen Bedingungen zu ermöglichen, und stellte für die zweite Messserie ein eigens gefertigtes Reaktionsgefäß zur Verfügung (siehe 7.2.1.4). In diesem Gefäß konnten Messungen in Schlackenmatrix unter den nachgestellten Bedingungen der Nassentschlackerpassage durchgeführt werden.

Alle Ansätze wurden im auf 70°C erwärmten Wasserbad reagieren lassen. Temperaturmessungen an frisch ausgestoßener Schlacke am Band und im Entschlackwasser zeigten einen Bereich von 60-65°C. Wahrscheinlich sind die Temperaturen im Kern des Schlackenstranges im Entschlack höher, deshalb wurden 70°C pauschal als Reaktionstemperatur gewählt. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen wurde nicht geprüft.

7.2.1.2 Durchführung der Versuche mit Entschlackerwasser

Apparatur

Die Größe der Reaktionsgefäße wurde aus den Ergebnissen eines Tastversuchs bestimmt. Dieser Tastversuch wurde vorab von der KVA Winterthur unternommen. Dabei konnte mit Aluminiumplättchen, die nacheinander in 500 ml Schlackenwasser gebracht wurden, eine Gasbildung von rund 50 ml beobachtet werden. Der Tastversuch lieferte keinen Hinweis darauf, dass die Korrosivität des Entschlackerwassers damit schon erschöpft worden wäre. Mit dieser Information wurde entschieden, Reagenzflaschen aus Borosilikatglas mit 1 000 ml Nennvolumen als Reaktionsgefäße zu verwenden, um gut messbare Gasvolumina im Bereich von einigen 100 ml anzustreben. Aus dem Tastversuch wurde außerdem der Materialabtrag an den Metalloberflächen abgeschätzt (bewegte sich beim Tastversuch im Bereich weniger μm bis zum Einbremsen der Reaktion), wodurch für bestimmte Korngrößen an Alu-Granulat die Einwaagen für die Versuche grob abgeschätzt werden konnten. Diese Abschätzungen bewegten sich in einem gut handhabbaren Bereich einiger 100 mg bis einige zig g für Körnungen im Bereich 0,2-16 mm.

Wie in der Abb. 59 ersichtlich wurde das Gas jeweils über eine Schlauchleitung samt Möglichkeit zur Belüftung in einen umgedrehten Messzylinder geleitet. Dazu wurden Mehrfachverteiler als Verschlüsse für die Reaktionsgefäße verwendet. In einen Anschluss eines Mehrfachverteilers wurde jeweils eine Folie als „Berstscheibe“ zur Sicherheit eingesetzt. Zur Belüftung wurden T-Stücke in die Schlauchleitungen eingesetzt und mit Quetschhähnen an den Abzweigungen versehen. In die von den Reaktionsflaschen abführenden Schläuche wurden Zwirnfäden eingezogen, die das Kondenswasser aus den Schläuchen sammeln und per Kapillarwirkung zurück ins Reaktionsgefäß führen sollten. So wurde verhindert, dass Wassersäulen in den dünnen Schläuchen die Gasmengenmessung störten. Für die Volumsbestimmung wurden Messzylinder aus PP in verschiedenen Nennvolumina von 100 ml bis 1 000 ml und vom Typ „auf Inhalt kalibriert“ vorbereitet. Verwendet wurden schließlich die Zylinder mit 1 000 ml Volumen.

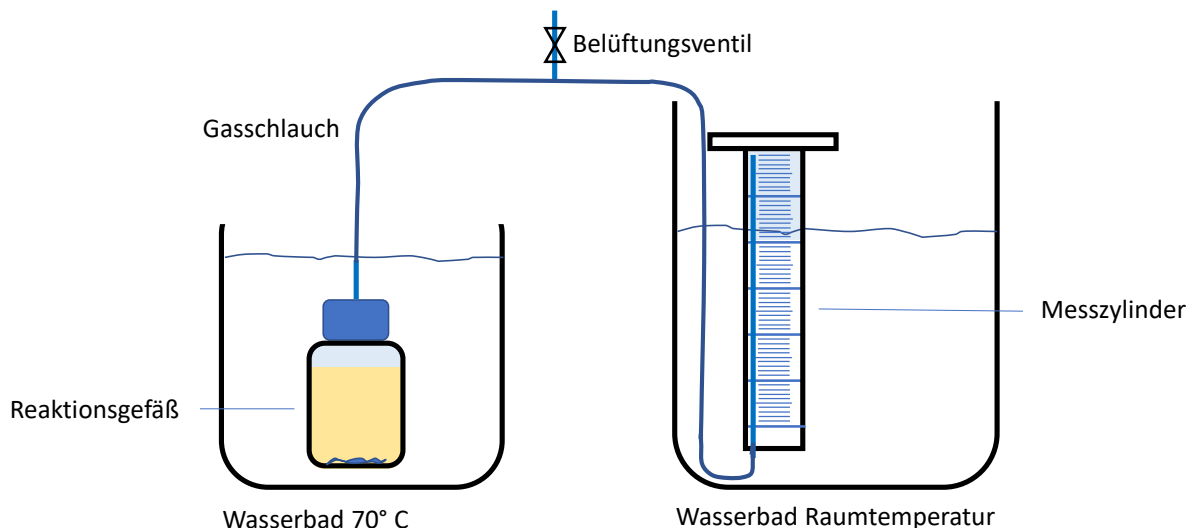


Abb. 59: Versuchsaufbau zur indirekten Bestimmung der Aluminiumkorrosion durch Messung des Volumens an Wasserstoffgas, das bei der Reaktion entsteht.

Um die Versuche bei einer Temperatur von 70 C, die im Entschlacker ungefähr herrscht, durchführen zu können, wurden die Reaktionsgefäße in ein Wasserbad gestellt. Dazu wurde eine sehr einfache Anordnung gewählt aus einem Magnetrührer mit Heizung samt externem Temperaturfühler und Temperatur-Regelung und einem 50 Liter-Alu-Kochtopf mit Deckel. In diesen Topf passten bis zu

sieben Reaktionsgefäße. Die Messzylinder wurden in einer Kunststoffbox ins Wasser gesetzt, wobei die Zylinder jeweils mit einem Ballast versehen werden mussten, um nicht aufzuschwimmen und zu kippen. Die Wassertemperatur wurde immer wieder gemessen, auch die Lufttemperatur. Für die Bestimmung des Gasvolumens und des Wasserdampfdrucks im Zylinder wurde der Mittelwert aus der Lufttemperatur und der (meist ein paar °C niedrigeren) Wassertemperatur verwendet.



Abb. 60a und b: Einfacher Aufbau zum Thermostatisieren der Versuchsansätze und zur Messung des Gasvolumens. Kochtopf auf Magnetrührer und die Messzylinder überkopf im Wasserbad (links), die Reaktionsgefäße im Wasserbad bei 70°C (rechts).

Reagenzien: Alu-Granulate und Schlackenwasser

Aluminium-Granulate

Es wurde entschieden, gereinigtes Aluminium-Granulat aus der Trockenschlackenaufbereitung der ZAV Recycling AG für die Versuche zu verwenden. Dieses Material ist zwar in sich nicht homogen hinsichtlich der enthaltenen Metalllegierungen, Form und Oberflächenbeschaffenheit der Körner etc., entspricht aber am besten dem eigentlichen Untersuchungsobjekt. Das Granulat hat die ‚typische‘ Zusammensetzung an Leichtmetalllegierungen, wie sie in KVA-Schlacken eben anzutreffen sind und die Kornformen und die Oberflächenbeschaffenheit sind überwiegend in einem Zustand „ab Ofen“. (Anmerkung: Das Granulat enthält allerdings auch Aluminiumkörner, die in Sinterschlacken eingeschlossen waren und bei der Aufbereitung in der ZAV Recycling AG aus den Schlacken freigebrochen wurden. Diese Körner besitzen vermutlich eine chemisch anders beschaffene Oberfläche als Körner, die „frei“ durch die Feuerung gegangen sind.)

Das originale Aluminium-Granulat der ZAV Recycling AG enthielt für den Versuchszweck noch zu viele Fremdbestandteile. Darum wurde eine Menge des rohen Granulats mit dem "Induktionsseparator" (einem Wirbelstromabscheider für Handbetrieb) bei ZAR in Hinwil gereinigt. Mit dem Induktionsseparator lassen sich Mineralstoffkörner vollständig entfernen. Buntmetalle oder andere Fremdbestandteile wurden im Zuge der Reinigung am Induktionsseparator händisch ausgelesen. Das gereinigte Aluminium-Granulat wurde mit Analysensieben in die Korngrößenklassen 0,5-1 mm, 1-2 mm, 2-4 mm, 4-8 mm und 8-16 mm fraktioniert.

Entschlackerwasser

Das Entschlackerwasser wurde jeweils frisch aus den Entschlackern entnommen und über ein 0,2 mm Analysensieb filtriert. Das Entschlackerwasser war zu unterschiedlichen Zeiten verschieden gefärbt von gelb bis braun, jeweils mit leichter Trübung von Feststoffen, die sich aber binnen Minuten absetzten. In diesen Flüssigkeiten war optisch keinerlei Gasbildung festzustellen. Ein Blindwertversuch wurde nicht durchgeführt. Blindwerte wären bei den Versuchsansätzen mit halbierten Einwaagen (wie beschrieben unter 7.3.2) aufgefallen.

Bei der KVA Winterthur wurde das Entschlackwasser bei der Verbrennungslinie 1 entnommen. Dazu wurde von oben ein Saugschlauch mittels einer Holzstange in den Entschlacker hinter dem Stößel eingeführt. Auf der Flüssigkeit im Entschlacker befand sich immer eine ca. 10 cm dicke Schwimmdecke aus hauptsächlich geblähten Mineralstoffen (z.B. Perlith) und Unverbranntem. Das Entschlackwasser wurde durch Heberwirkung nach unten abgezogen und unterhalb des Entschlackers direkt aus dem Schlauch über das 0,2 mm Sieb in einen PE-Kübel gefüllt. Die ersten ca. fünf Liter wurden jeweils verworfen.



Abb. 61a und b: Entschlackwasserentnahme Verbrennungslinie 1, KVA Winterthur. Saugschlauch oben aus dem Entschlacker nach unten geführt zum Abziehen der Flüssigkeit mittels Heberwirkung (links), Blick in den Entschlacker auf die Schwimmdecke.

Bei Limeco wurde bei Verbrennungslinie 2 am Entleerschieber unter dem Entschlacker das Wasser entnommen. Dazu wurde jeweils der Entleerstutzen kurz mit Frischwasser rückgespült und dann das Entschlackwasser ausgelassen. Das (kalte) Rückspülwasser und die ersten ca. 10 Liter „heißen“ Entschlackwassers wurden verworfen. Das Entschlackwasser wurde direkt über das 0,2 mm Analysensieb in einen PE-Kübel abgefüllt.

Durchführung

Die Alu-Granulate wurden auf einer Analysenwaage auf 0,1 mg genau eingewogen und in Kunststoffbechern bereitgestellt. Das frische Entschlackwasser wurde in die Reaktionsgefäße gefüllt, wobei das Volumen an der Skalierung der Gefäße bemessen wurde. Bei den ersten Ansätzen wurden je 1 000 ml eingesetzt, später wegen Schaumbildung 900 ml oder auch nur 800 ml, wenn zusätzlich Sand oder Schlacke als Feststoffmatrix beigegeben wurde. Die Reaktionsflaschen wurden verschlossen für ca. 15 min ins Wasserbad eingestellt. Danach wurde jeweils in möglichst zügigem Tempo eine Flasche nach der anderen aus dem Wasserbad gehoben, das vorbereitete Alu-Granulat eingebracht, umgerührt, die Flasche wieder verschlossen ins Wasserbad zurückgestellt und dann der Wasserstand im Messzylinder auf null (bzw. den ersten Skalenstrich) eingestellt und das Belüftungsventil geschlossen. Die Startzeit wurde jeweils notiert.

Die Gasvolumina wurden jeweils zu Beginn in Intervallen von wenigen Minuten abgelesen, beim Abklingen der Reaktion in längeren Intervallen. Beim Ablesen wurden jeweils die Messzylinder so weit aus dem Wasser gehoben, dass der Wasserspiegel im Zylinder gleich hoch war wie außerhalb (druckloser Zustand beim Ablesen).

Der Luftdruck wurde nicht vor Ort gemessen, sondern von der jeweils nächstgelegenen Messstation des Wetterdienstes übernommen und auf die entsprechende Seehöhe des Messstandortes mit der barometrischen Höhenformel umgerechnet. Unterdruck im Gebäude (Messungen wurden neben den Entschlackern durchgeführt) wurde nicht berücksichtigt. Vom Luftdruck wurde der für die jeweilige

Temperatur gültige Wasserdampfdruck abgezogen, da anzunehmen ist, dass das abgemessene Gasvolumen im Zylinder mit Wasserdampf gesättigt ist.

7.2.1.3 Durchführung der Versuche mit Entschlackerwasser und Quarzsand oder Schlacke als Feststoffmatrix

Diese Ansätze wurden genauso gestartet wie die Ansätze mit Entschlackerwasser, jedoch wurde gemeinsam mit dem Entschlackerwasser Quarzsand oder Schlacke <8 mm (bzw. <4 mm) zu Beginn in die Reaktionsflaschen gefüllt. Bei der Zugabe des Alu-Granulats wurde der Feststoffsatz in den Flaschen gut durchmischt. Verwendet wurden 300 g Quarzsand 0,3-2 mm oder 700 g Schlacke <8 mm bzw. 330 g Schlacke <4 mm (330 g bei den Parallelansätzen zu den Ansätzen im Spezialgefäß). Die Schlacke wurde jeweils frisch aus einem einzigen Schub des Entschlackers entnommen und gesiebt. Bei den Ansätzen mit Schlacke wurde jeweils eine Reaktionsflasche mit derselben Schlacke, aber ohne Alu-Granulat mitlaufen lassen, um den Blindwert an Gasbildung aus der Schlackenmatrix zu bestimmen.

Die Ansätze mit dem Sand wurden nach 2,5 Stunden über ein Vlies abfiltriert. Dabei wurde das Entschlackerwasser verworfen. Die Ansätze im Vlies wurden, nachdem das Vlies jeweils zu einem Beutel zusammengebunden und die Füllung von Hand ausgepresst war, in die leeren Flaschen zurückgegeben und die Gaserfassung neu gestartet. Diese Vorgangsweise sollte das Ausfließen des Entschlackerwassers aus der Matrix simulieren, wie das im Entschlacker bei ca. der Hälfte der Durchgangszeit eintritt, wenn die Schlacke über den Wasserspiegel des Entschlackers gelangt.

7.2.1.4 Durchführung der Versuche mit Entschlackerwasser und Schlacke mit Simulation der Entschlackerpassage (Spezial-Reaktionsgefäß)

Spezial-Reaktionsgefäß

Nachdem die Versuche mit Quarzsand oder Schlacke <8 mm starke Effekte der Feststoffmatrix zeigten, wurde versucht, mit einer speziell angefertigten Apparatur die Bedingungen im Nassentschlacker besser zu simulieren. Zu diesem Zweck wurde von der KVA Winterthur eigens ein spezielles Reaktionsgefäß entworfen und hergestellt.



Abb. 62a und b: Spezialbehälter zur Simulation der Bedingungen beim Nassentschlackerdurchgang. (Planung und Ausführung: KVA Winterthur) links: der gesamte Behälter; rechts: der innere Teil mit dem Zylinder für die Versuchsmischung und der Spindel zum Pressen.

Dieses Reaktionsgefäß erlaubt es, dass das Versuchsmaterial ohne Öffnen des Reaktionsgefäßes ins Entschlackwasser eingetaucht oder aus diesem herausgehoben werden kann. Außerdem kann die Schlackenfüllung von außen durch Anziehen einer Spindel ausgepresst werden. Somit kann die Versuchsmischung zunächst lose unter Entschlackwasser reagieren, kann dann zusammengepresst werden, wie das im Entschlack durch den Stößel passiert und im gepressten Zustand aus dem Wasser gehoben werden, damit wie im Entschlack ein Ausfließen des Wassers stattfinden kann.

Die technischen Merkmale des Reaktionsgefäßes sind wie folgt. Das Versuchsmaterial aus Schlacke und Alu-Granulat wird von einem eigenen Zylinder aufgenommen (siehe Abb. 62b). Die Stange, an der der Zylinder sitzt, ist im Deckel des Reaktionsgefäßes zu verschieben. Damit kann der Zylinder von außen auf- und abgeschoben werden. Die Stange ist im Deckel mit O-Ringen eingedichtet. Mit O-Ringen eingedichtet ist auch die Spindel, die in der Stange läuft und den Zylinder mit dem Versuchsmaterial nach oben ziehen kann. Dadurch wird das Versuchsmaterial gegen den Stempel gepresst. Der Boden des Zylinders ist gelocht. Damit das Wasser besser austreten kann und die Löcher nicht verstopft werden, wurde zusätzlich am Boden des Zylinders ein Vlies eingelegt.

Durchführung

In den Versuchen wurde der Spezialbehälter im Wasserbad vorgewärmt, mitsamt des bereits eingefüllten Entschlackwassers. Dann wurde die Mischung aus Alu-Granulat und Schlacke eingefüllt, der Behälter so rasch als möglich gasdicht verschraubt und wieder ins Wasserbad gestellt. Nach ungefähr zwei Minuten Temperaturangleich wurde die Gasmessung gestartet und die Versuchsfüllung in das Schlackwasser abgesenkt. Circa eine Viertelstunde danach wurde die Füllung zusammengepresst und nach ca. 1 Stunde aus dem Entschlackwasser gehoben.

Für diese Ansätze wurde jeweils 330 g Schlacke <4 mm als Matrixmaterial verwendet. Die Schlacke wurde jeweils ab Entschlack frisch aus einem Schub gezogen und dann abgeseibt.

Zu jedem Ansatz im Spezialbehälter wurde je parallel ein gleicher Ansatz mit gleicher Mischung aus Alu, Schlacke und Entschlackwasser in einer Glasflasche gemessen, um den Effekt der Behandlung im Spezialgefäß zu zeigen. Je ein weiterer Parallelansatz mit Schlacke und Entschlackwasser, aber ohne Zugabe von Alu-Granulat diente als Schlackenblindwert, um die Netto-Gasbildung vom zugesetzten Alu-Granulat im Spezialgefäß berechnen zu können. Außerdem wurde jeweils auch ein Ansatz ohne Schlacke in die Messreihe gestellt, um wenigstens qualitativ den Effekt der Schlacke im Vergleich zur Korrosion im freien Entschlackwasser zu sehen. Der Ansatz ohne Schlacke wurde in einigen Reihen mit verschiedenen Alu-Einwaagen doppelt geführt, um zu prüfen, ob sich das Entschlackwasser an Korrosivität erschöpfte.

7.3 Ergebnisse

Im Folgenden sind zuerst die Ergebnisse beschrieben, die mit dem Absichern der Messmethode zu tun haben (7.3.1 und 7.3.2). Es folgt eine Beschreibung der Reaktionsverläufe in den einzelnen Varianten der Versuchsansätze (7.3.3). In 7.3.4 werden die Ergebnisse zusammengefasst und es wird in 7.3.6 die Abschätzung über die Korrosionsverluste im Nassaustrag getroffen. Als Einschub werden in 7.3.5 die Analyseergebnisse der Entschlackwässer angeführt.

7.3.1 Prüfen der Wiederfindung durch Totalersetzung des Aluminiums mit Natronlauge

Nachdem unbekannt war, ob die Messmethode groben Störungen unterliegt, sollte getestet werden,

- wieviel von der theoretischen Wasserstoffmenge (also der Menge bei vollständiger stöchiometrischer Umsetzung des Aluminiums in Natronlauge) tatsächlich gemessen wird, und
- es einen Unterschied gibt, wenn nicht Natronlauge, sondern mit Natronlauge „angeschärftes“ Entschlackwasser verwendet wird.

Dazu wurden zwei Ansätze mit 5 %-iger Natronlauge und ein Ansatz mit 5 % Natronlauge in Entschlackwasser gemessen. Es kam Granulat von ZAV Recycling AG zum Einsatz in Körnung 0,5-1 mm und 1-2 mm mit Einwaagen von jeweils ca. 1 g auf 1 Liter Lauge. Die Messung wurde am 26. 6. 2021 an der KVA Winterthur durchgeführt, das Entschlackwasser wurde um ca. 15:00 entnommen.

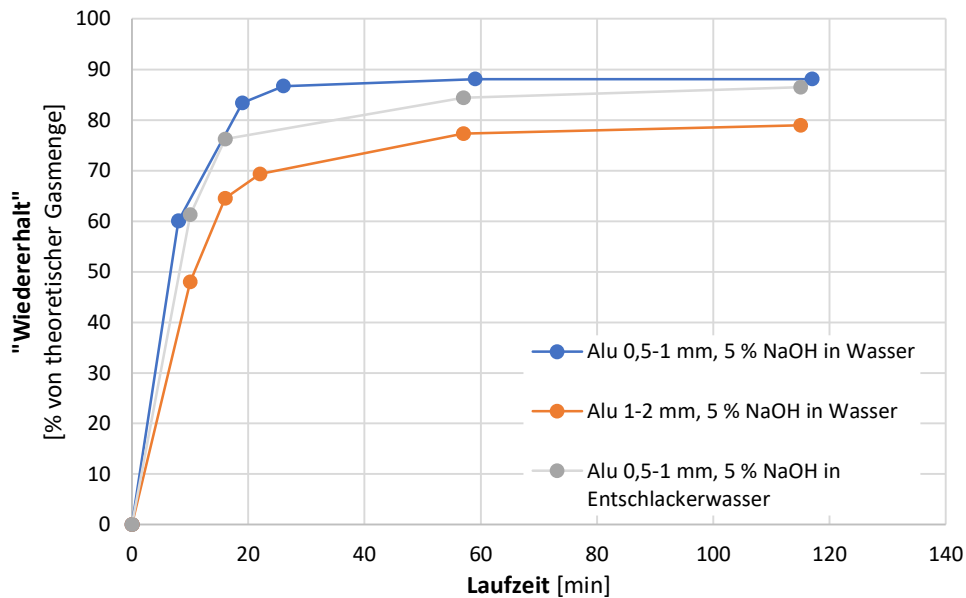


Abb. 63: Gasentwicklung bei der vollständigen Zersetzung von ZAV Alu-Granulat in Natronlauge. Werte geben den Anteil an Gasvolumen, das theoretisch gebildet wird, wenn die Einwaage aus reinem Aluminium bestünde. Entschlackwasser KVA Winterthur, 26. 6. 2021, Nachmittag.

In der Abb. 63 ist die Gasbildung bei der Zersetzung des ZAV Alu-Granulats eingezeichnet. Das Granulat 0,5-1 mm war nach ca. 30 min vollständig zersetzt, das gröbere nach ca. einer Stunde. Die Skalierung in der Abb. ist so gewählt, dass 100 % jener theoretischen Gasbildung entsprechen, die auftritt, wenn reines Aluminium vollständig zersetzt wird und die Reaktion genau im stöchiometrischen Verhältnis abläuft. Beim Alu 0,5-1 mm wurden in reiner Natronlauge 88 % dieser Menge erreicht, im angeschärften Entschlackwasser 86 %. Wieso beim Granulat 1-2 mm in der reinen Natronlauge nur 79 % erreicht wurden, ist unklar. Die Werte haben generell einen kleinen systematischen Fehler, weil die Gasbildung in einem solchen Ansatz sofort und heftig einsetzt, wenn das Metall in die heiße Lauge eingebracht wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist sehr hoch, es entstehen Verluste (wahrscheinlich im Bereich einiger %), bevor die Apparatur verschlossen und die Gasmessung gestartet werden kann. (Anmerkung: Es sollte besser das Alu-Granulat in einem „Schiffchen“ auf das Entschlackwasser gesetzt werden, damit das Gefäß in Ruhe verschlossen und die Gasmessung gestartet werden kann. Durch einen Schwenk des Gefäßes könnte die Reaktion dann im bereits geschlossenen Gefäß gestartet werden.)

Für die Untersuchung der Alu-Korrosion ist die Wiederfindung des Alu-Metalls als ausreichend hoch anzusehen. Es muss berücksichtigt werden, dass das ZAV Alu-Granulat trotz der Nacheinigung noch Schmutzanhaftungen enthält und der Metallanteil selbst nicht zu 100 % aus Aluminium besteht (es sind auch Legierungsmetalle enthalten, die sich nicht in Lauge unter Wasserstoffbildung lösen). Nach dem Lösen blieben verschiedenfarbige feine Körnchen und ein schwarzer Schlamm als Rückstand. (Der Rückstand wurde nicht rückgewogen.) Unter der Annahme von einigen Prozenten Verschmutzung und auch Verlusten beim Start der Messungen, bewegen sich die Wiederfindungsraten in diesem Messsystem im Bereich von knapp 90 bis 100 %. (Anmerkung: Bei den Versuchsansätzen ohne Natronlauge ist die Reaktion zu Beginn nicht so heftig, das heißt, die Verluste

sind kleiner.) Das Schlackenwasser scheint gegenüber der reinen Lauge die Zersetzung etwas zu bremsen, die gesamte Gasbildung ist aber mehr oder weniger gleich. Das Entschlackwasser „schluckt“ also keine großen Gasvolumina. Ein Verbrauch von Wasserstoff könnte durch gelöste Stoffe, die den naszierenden Wasserstoff oxidieren, auftreten. Es wäre aber noch zu prüfen, ob das Ergebnis auch für kleinere Einwaagen zutrifft, wenn z.B. nur 100 mg Aluminium gelöst werden anstatt der eingesetzten Mengen von ungefähr 1 g. Außerdem wurde nicht geprüft, ob Entschlackwasser, das zu anderen Zeiten entnommen wird, andere Eigenschaften hat. Bei Limeco wurde überhaupt kein derartiger Test durchgeführt. Die Frage, ob Entschlackwasser Wasserstoff zehren kann, sollte mit der Messung einiger weiterer Ansätze je KVA noch endgültig geklärt werden. Idealerweise würden Granulate aus reinem Aluminium für diese Bestimmung verwendet werden.

7.3.2 Prüfen auf Erschöpfung der Korrosivität des Entschlackwassers

Die Bedingungen im Entschlack sind so, dass sich die Korrosivität des Entschlackwassers nicht verbraucht, sondern ‚im Überschuss‘ auf das Aluminium einwirken kann, bestenfalls gebremst durch Transportvorgänge an den Oberflächen. In den Untersuchungsansätzen ist diese Bedingung nur dann erfüllt, wenn nicht zu viel Aluminium eingewogen wird, d.h. auch im Ansatz das Entschlackwasser als Reagens im Überschuss vorliegt. Um das sicherzustellen bzw. zu testen, wurden einzelne Ansätze doppelt geführt und zwar mit halber Aluminium-Einwaage in der jeweils zweiten Flasche. Wenn der volle Ansatz die doppelte Gasmenge des Ansatzes mit der halben Einwaage lieferte, war sichergestellt, dass sich die Korrosivität des Entschlackwassers nicht erschöpft hatte. In den folgenden beiden Abbildungen sind Beispiele angeführt, wie die Gasbildung entweder dem Verhältnis der Alu-Einwaagen entsprach (Abb. 64 mit Entschlackwasser KVA Winterthur) oder nicht (Abb. 65, Limeco). (Anmerkung: Bei diesen beiden Ansätzen unterscheidet sich die Zersetzungswirkung des Entschlackwassers um mehr als eine Größenordnung; vergl. die Skalierung der beiden Diagramme.)

In der Abb. 65 ist zu sehen, dass bei einer Zersetzung von ca. 100 mg/g Einwaage sich die beiden Kurven trennen und der Ansatz mit der hohen Einwaage an Reaktionsgeschwindigkeit verliert. Bei 6 g Einwaage liegt dieser Punkt etwa bei (6 x 100 mg/g Alu-Einwaage) 600 mg aufgelöstem Aluminium. Das heißt, dass die 900 ml Entschlackwasser das Potential hatten, ca. 600 mg Aluminium aufzulösen, bevor die korrosiven Bestandteile des Entschlackwassers sich erschöpften und die Reaktionsgeschwindigkeit zu sinken begann. Das heißt aber, dass es selbst im Ansatz mit der kleineren Einwaage von 3 g zur Erschöpfung des Entschlackwassers kam. Umgelegt auf die kleinere Einwaage entsprechen die 600 mg Aluminium, die in 900 ml dieses Entschlackwassers gelöst werden konnten, ca. (600 mg / 3 g Einwaage) 200 mg/g Einwaage. Im Kurvenverlauf in der Abb. 65 ist keine offensichtliche Abflachung bei 200 mg/g der orangen Kurve erkennbar. Benutzt man allerdings eine logarithmische Zeitskala wie in Abb. 66 für dieselben Daten, wird deutlich, dass die orange Kurve in Bereich 200 mg/g ihren Wendepunkt hat, genauso wie die blaue Kurve ihren Wendepunkt im Bereich 100 mg/g findet. Die überproportionale Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Limitierung des Entschlackwassers lässt sich offensichtlich im logarithmischen Diagramm leicht finden. Jedenfalls ist davon auszugehen, dass in dieser Messserie ab ca. 100 min Reaktionszeit, auch im Ansatz mit der kleineren Einwaage die Korrosivität des Entschlackwassers abzunehmen begann.

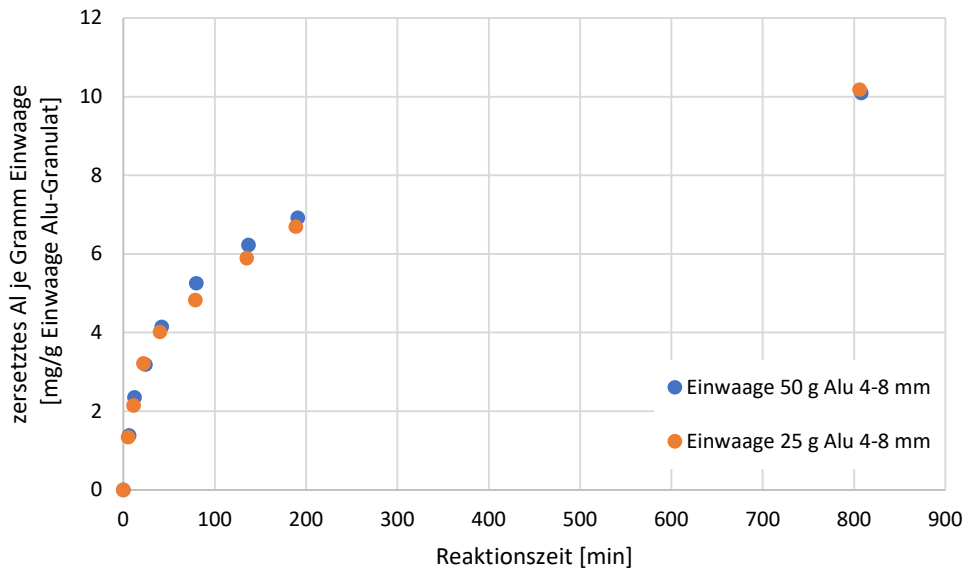


Abb. 64: Zersetzung von Alu-Granulat 4-8 mm in Entschlackerwasser über die Zeit in zwei parallelen Ansätzen mit unterschiedlichen Einwaagen. Gleicher Reaktionsverlauf zeigt an, dass die Korrosivität des Entschlackerwasser selbst im Ansatz mit der hohen Einwaage nicht erschöpft wurde. (Entschlackerwasser von KVA Winterthur, 26. 6. 2021, Abend)

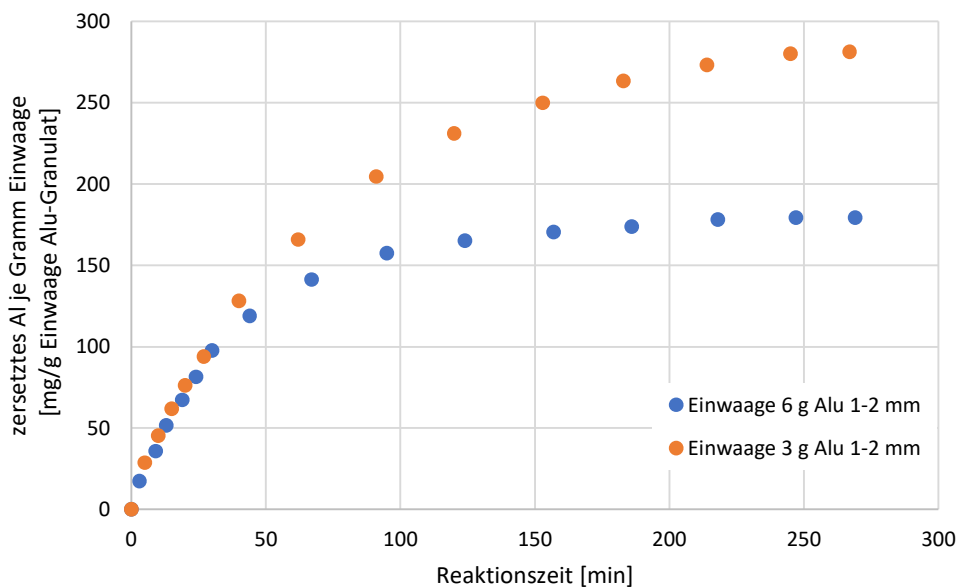


Abb. 65: Zersetzung von Alu-Granulat 1-2 mm in Entschlackerwasser über die Zeit in zwei parallelen Ansätzen mit unterschiedlichen Einwaagen. Der flachere Verlauf beim Ansatz mit der größeren Einwaage zeigt an, dass die Korrosivität des Entschlackerwasser erschöpft wurde. (Entschlackerwasser von Limeco, 18. 3. 2022, Nachmittag)

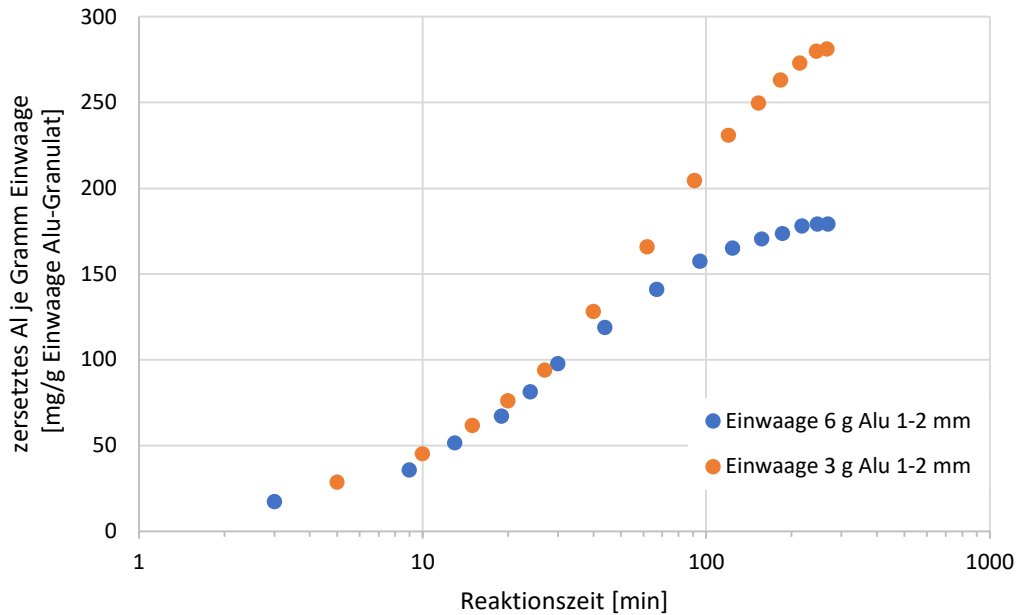


Abb. 66: Daten wie in Abb. 65 aber mit logarithmischer Skalierung der Zeitachse. (Entschlackwasser von Limeco, 18. 3. 2022, Nachmittag)

Nicht bei allen Ansatzserien wurden Parallelansätze mit verschiedenen Einwaagen gemessen. Im Zuge der Auswertung hat sich herausgestellt, dass die Erschöpfung des Entschlackers immer gut am Abflachen der Kurve in der halblogarithmischen Darstellung erkennbar ist. So wurden alle Messreihen darauf geprüft. Alle Messungen, für die eine Erschöpfung des Entschlackers im Zeitbereich der Dauer der Nassentschlackerpassage festgestellt wurde, sind nicht in die Auswertung aufgenommen worden.

7.3.3 Verlauf der Gasbildung – Reaktionskinetik

Für die Abschätzung der Korrosionsverluste ist es wichtig zu wissen, wann die Reaktion einsetzt und mit welcher Geschwindigkeit die Reaktion weiter verläuft. Je höher die Reaktionsgeschwindigkeit in der Phase des Austritts aus dem Entschlacker ist, desto ungenauer ist die Berechnung der Verluste, und zwar sowohl der Verluste während der Entschlackpassage als auch der Verluste, die in frisch gezogenen Proben entstehen. Außerdem kann die Reaktionskinetik Hinweise darauf geben, welche Prozesse bei der Korrosion maßgeblich sind und ob Schlüsse auf ein längerfristiges Verhalten der Proben gezogen werden könnten.

7.3.3.1 Reaktionsverlauf im freien Entschlackwasser

In diesen Ansätzen liegt das korrosive Reagens im Überschuss vor und es gibt keine Feststoffmatrix, die die Konvektion der korrosiven Flüssigkeit behindert. Die Geschwindigkeit der Korrosion ist damit nur abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit in der unmittelbaren Umgebung der Metalloberfläche und der chemischen Reaktion an der Oberfläche selbst. In der Abb. 64 oben ist bereits der Reaktionsverlauf dargestellt, wie er typischerweise mit den Winterthurer Entschlackwässern aufgetreten ist. In der folgenden Abb. ist noch ein weiterer dieser typischen Verläufe wiedergegeben, diesmal einer aus der zweiten Versuchsserie vom März 2022. Es handelt sich auch um eine Messung, die über Nacht gelaufen ist, dadurch erklärt sich jeweils der große Abstand zwischen den letzten beiden Messpunkten.

Der Verzug beim Start der Reaktion konnte bei den Ansätzen nie erfasst werden. Die Reaktion startet schneller, als eine Reaktionsflasche verschlossen und die Gaserfassung gestartet werden kann (Zeit zum Manipulieren ca. 30 Sekunden). Beobachtet wurde, dass die erste Gasbildung nach einigen

Sekunden einsetzt und sich dann rasch intensiviert. Der darstellbare Kurvenverlauf beginnt daher bereits mit der größten Steigung. In allen Ansätzen mit Entschlackerwasser von der KVA Winterthur flacht die Kurve in einer Weise ab, dass sich eine logarithmische Funktion mit hohem Bestimmtheitsmaß R^2 anpassen lässt. Mit logarithmischer Zeitachse ergibt der Reaktionsfortschritt im Diagramm eine Gerade (Abb. 68).

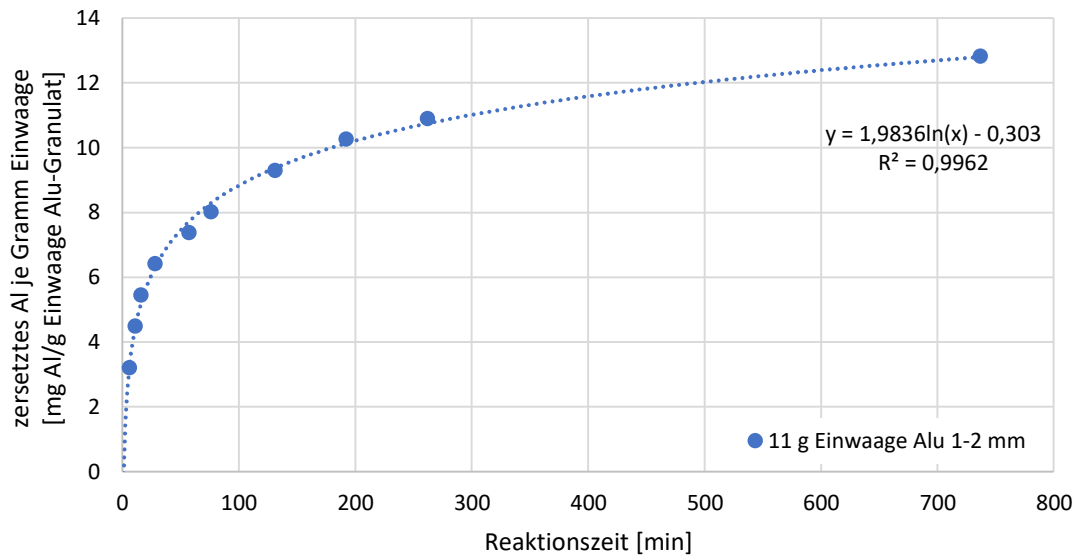


Abb. 67: Zersetzung von Alu-Granulat 1-2 mm in Entschlackerwasser über die Zeit. An den Verlauf lässt sich sehr gut eine logarithmische Kurve anpassen. (Entschlackerwasser von KVA Winterthur, 15. 3. 2022, Abend)

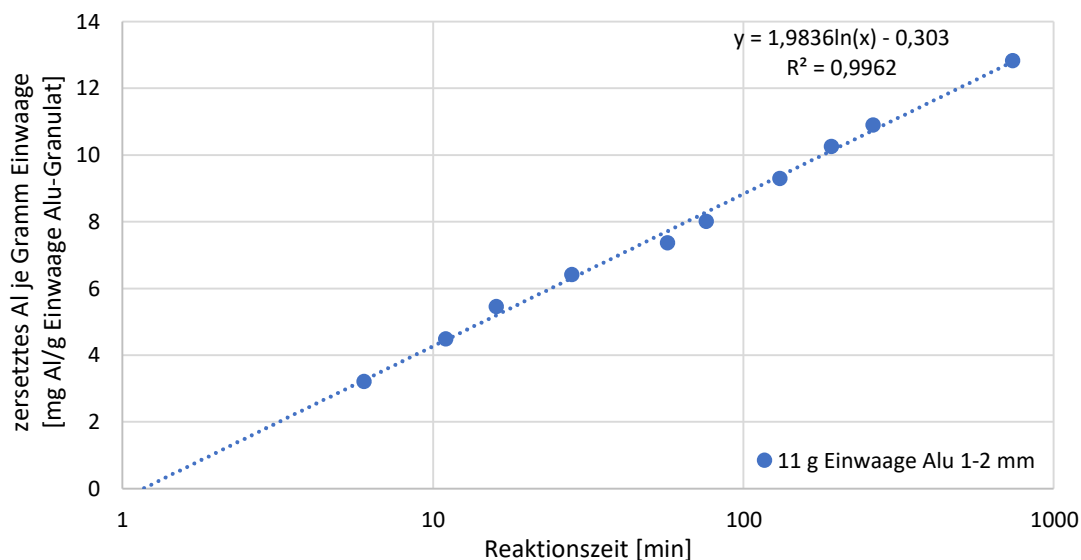


Abb. 68: Daten wie in Abb. 67 aber mit logarithmischer Skalierung der Zeitachse. (Entschlackerwasser von KVA Winterthur, 15. 3. 2022, Abend)

Der Kurvenverlauf deutet auf eine "Reaktion erster Ordnung" hin. Das heißt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nur von einem Faktor abhängt, wobei sich dieser Faktor proportional zum Reaktionsfortschritt reduziert. Es ist wahrscheinlich, dass sich Beläge aus Reaktionsprodukten auf der Metalloberfläche aufbauen, die bewirken, dass mit fortschreitender Reaktion die Metalloberfläche

mehr und mehr abgeschirmt wird und sich so die Reaktion einbremst. Dadurch verlangsamt sich auch der Zuwachs an Belagsstärke, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht konstant, sondern indirekt proportional zur Reaktionszeit abnimmt. In der Abb. 69 ist die Reaktionsgeschwindigkeit (orange Kurve) über die Zeit als erste Ableitung der zersetzten Aluminium-Menge eingezeichnet. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt eben nicht konstant ab, sondern geht asymptotisch gegen Null. Das heißt, die Reaktion verlangsamt sich immer mehr, kommt aber nie zum Stillstand.

Es ist überraschend, dass in einer solch komplexen Mischung an Stoffen, eine so einfache Gesetzmäßigkeit offensichtlich ohne große Störeinflüsse beobachtet werden kann. Wie die gute Kurvenanpassung zeigt (die Gerade in Abb. 68 verdeutlicht das am besten) verlief die Reaktion über die ganze Beobachtungszeit nach dieser Gesetzmäßigkeit egal ob man die ersten Minuten oder letzten Stunden der Messung betrachtet. Ob damit eine Extrapolation auf längere Zeiträume möglich ist, ist nicht bekannt. Es ist aber wahrscheinlich, dass zumindest für die anschließenden 12-24 Stunden (im Hinblick auf die kurzfristige Lagerung von frisch gezogenen Nassschlackenproben) eine Extrapolation vertretbar ist.

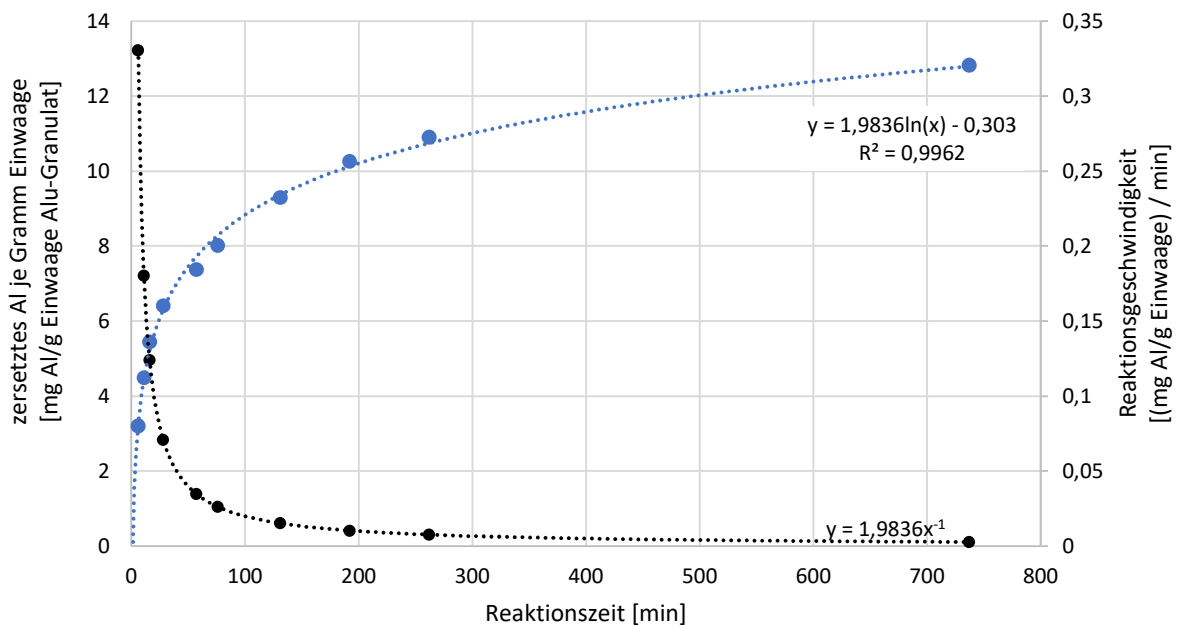


Abb. 69: Reaktionsverlauf (blau) wie in Abb. 67 und die dazugehörige Kurve für die Reaktionsgeschwindigkeit (schwarz). (Entschlackerwasser von KVA Winterthur, 15. 3. 2022, Abend)

(Anmerkung: Eigentlich handelt es sich bei der Zersetzung des Aluminiums um eine Reaktion 2. Ordnung, auf Grund der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von zwei Ausgangsstoffen (Metall und Entschlackerwasser). Im Versuch liegt eine Reaktion "pseudoerster Ordnung" vor, solange keine relevante Menge Metall verschwunden und das Entschlackerwasser im Überschuss vorhanden ist; der einzig limitierende Faktor ist wahrscheinlich die Diffusion der korrosiven Stoffe an die Metalloberfläche.)

Die Charakteristik der Reaktion kann auch in zwei der drei bei Limeco durchgeführten Messserien beobachtet werden, während in der dritten Serie der Reaktionsverlauf völlig abwich.

In der Abb. 70 sind von der Serie bei Limeco am 17. 3. die Verläufe von Ansätzen in zwei verschiedenen Einwaagen gezeigt. Es ist zu erkennen, dass der Ansatz mit der hohen Einwaage (orange) bei etwa 40 mg/g Zersetzung durch Erschöpfen des Entschlackerwassers eingebremst wird

(orange Kurve trennt sich von der blauen). Im Ansatz mit der kleinen Einwaage folgt der Verlauf der Gesetzmäßigkeit erster Ordnung mit dem geraden Verlauf in der halblogarithmischen Darstellung. Allerdings, und wie zu erwarten, erschöpft sich auch hier das Entschlackwasser. Im Reaktionsverlauf mit weniger Alu-Einwaage ist die beginnende Erschöpfung des Entschlackwassers anscheinend weniger wirkungsvoll. Während bei 10 g Einwaage bereits um 40 mg/g Zersetzung die Bremsung sichtbar wird, ist das bei 5 g Einwaage erst über 100 mg/g und nicht bei den erwarteten 80 mg/g der Fall. Auffällig bei allen drei Serien mit Entschlackwasser von Limeco ist, dass die Kurven in der halblogarithmischen Darstellung im Bereich der ersten Stunde an Steigung gewinnen. (Abb. 70, Abb. 73, und oben in Abb. 66) Offensichtlich setzt hier die Passivierung der Metalloberflächen erst später (oder vielleicht gar nicht; Abb. 73) ein.

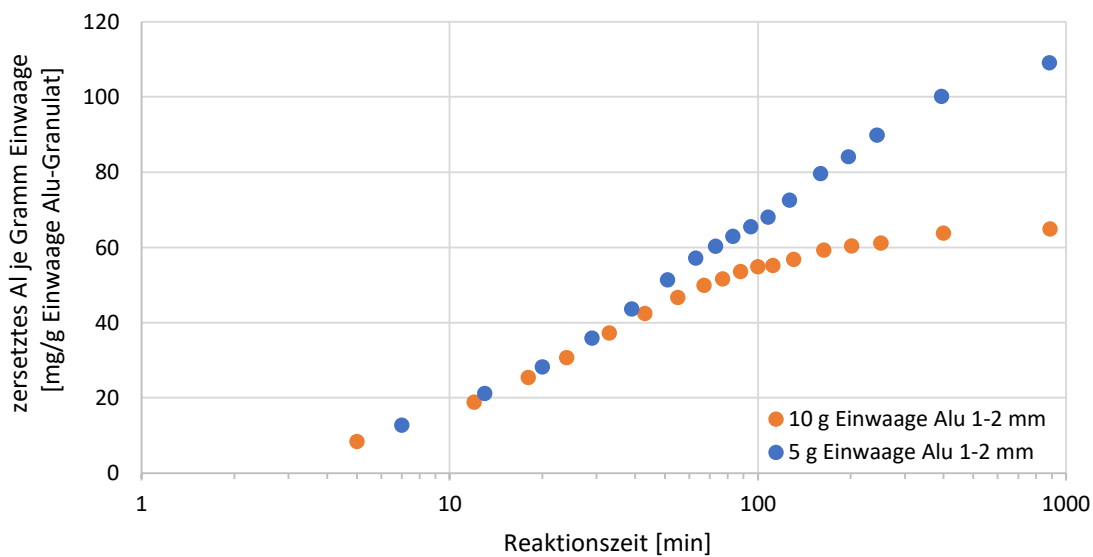


Abb. 70: Zersetzung von Alu-Granulat 1-2 mm in Entschlackwasser über die Zeit. Zwei parallele Ansätze mit verschiedenen Einwaagen. (Entschlackwasser von Limeco, 17. 3. 2022, Nachmittag)

Das Entschlackwasser vom Ansatz Limeco 18. 3. Nachmittag (Abb. 71) war sehr aggressiv. Daher wurde selbst bei einer kleinen Einwaage Alu-Granulats von 3 g die Reaktion bald eingebremst, weil das Entschlackwasser sich zu verbrauchen begann. (Anmerkung: zu dieser Zeit waren bereits ca. 200 mg/g Einwaage, d.h. 20 % des Materials durch die Korrosion zerstört.) Es wurde die Reaktionsgeschwindigkeit berechnet (schwarz in Abb. 71 eingezeichnet), um zu prüfen, wie sich deren Verlauf in der Anfangsphase vor der beginnenden Erschöpfung des Entschlackwassers verhielt. Es ist ersichtlich, dass bis zum Datenpunkt bei etwa 75 min Reaktionszeit die Reaktionsgeschwindigkeit nach der Gesetzmäßigkeit 1. Ordnung abnimmt. Die angepasste, schwarze Kurve entspricht diesem Funktionstyp $1/x$. (auch ersichtlich: die Reaktionsgeschwindigkeit sackt mit Erschöpfen des Entschlackwasser ab: aufgehellte, graue Punkte). Das heißt, obwohl hier ein sehr hoher Materialabtrag in kurzer Zeit passierte, ist doch der typische sich selbst einbremsende Reaktionsverlauf sichtbar (noch bevor das Entschlackwasser sich erschöpft hat).

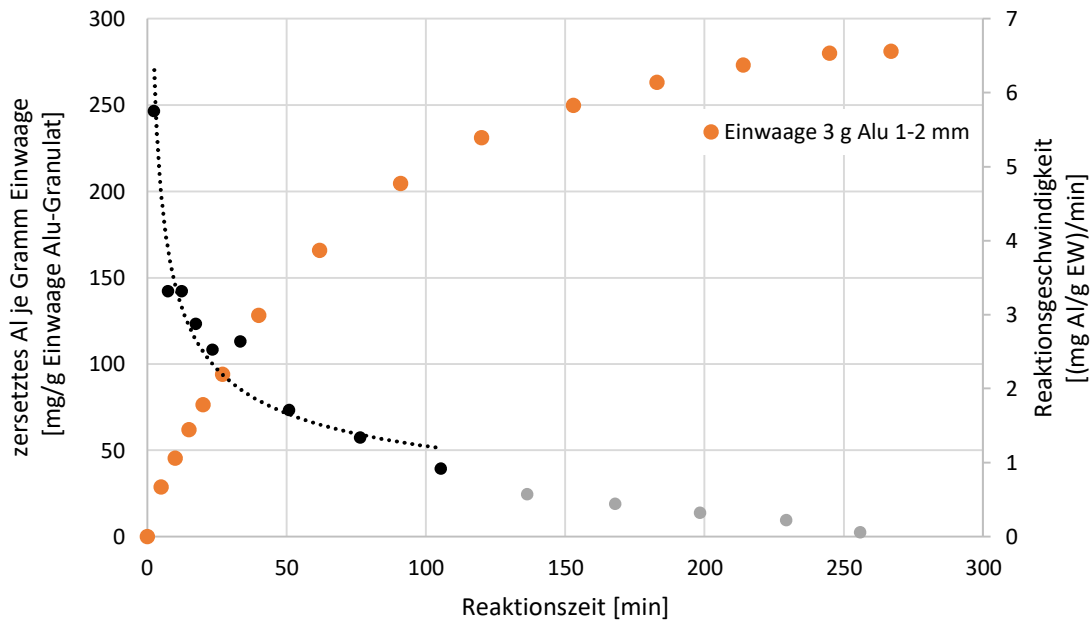


Abb. 71: Zersetzung von Alu-Granulat 1-2 mm in Entschlackerwasser über die Zeit (orange) und der dazugehörige Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit (schwarz). (Entschlackerwasser von Limeco, 18. 3. 2022, Nachmittag)

Völlig anders stellt sich der Verlauf in der Serie mit dem Entschlackerwasser von Limeco 18. 3. 2022, das in der Früh entnommen wurde, dar. In der Abb. 72 ist zunächst der Reaktionsverlauf wieder für zwei Ansätze mit unterschiedlichen Einwaagen an Aluminium eingezeichnet. Wieder zeigt sich eine offensichtliche Erschöpfung des Entschlackerwassers im Ansatz mit der höheren Einwaage (8 g Einwaage, blaue Punkte). Einmalig unter sämtlichen Messungen in dieser Voruntersuchung ist das erneute „Anspringen“ der Reaktion nach ca. 200 min im Ansatz mit der kleineren Einwaage (4 g Einwaage, orange Punkte). In Abb. 73 sind die Verläufe beider Kurven in der halblogarithmischen Darstellung enthalten. Erkennbar ist der parallele Start und das Abflachen der blauen Punktereihe wegen der Erschöpfung des Entschlackerwassers. Bei der orangenen Punkteserie ist zu sehen, dass nach der mit blau gemeinsamen „Linkskurve“ der ersten halben Stunde eine Phase anschließt (bis ca. 200 min Reaktionszeit), in der der Verlauf die typische Gerade beschreibt. Dann knickt die Kurve mit dem Wiederanspringen steil nach oben ab. Es wurden die dazugehörigen Reaktionsgeschwindigkeiten zu den Datenpunkten der orangenen Punkteserie berechnet, diese sind in Abb. 74 schwarz eingezeichnet. Es ist zu sehen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in der Startphase nur ungenau zu bestimmen ist, aber offensichtlich bis ca. 25 min Reaktionszeit nicht abnimmt. Dementsprechend beschreiben die ersten fünf orangenen Messpunkte für die Zersetzung mehr oder weniger eine Gerade. Das heißt, dass die Reaktion ungebremst verläuft. Nach dem erneuten Anspringen der Korrosion erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit nach viereinhalb Stunden fast wieder das Niveau vom Beginn, d.h. der ungebremsten Zersetzung. (Anmerkung: Nachdem in diesem Ansatz bis zum Schluss mehr als 20 % der Alu-Einwaage zerstört wurden, sind die Reaktionsgeschwindigkeiten fortlaufend um den Massenverlust korrigiert worden.)

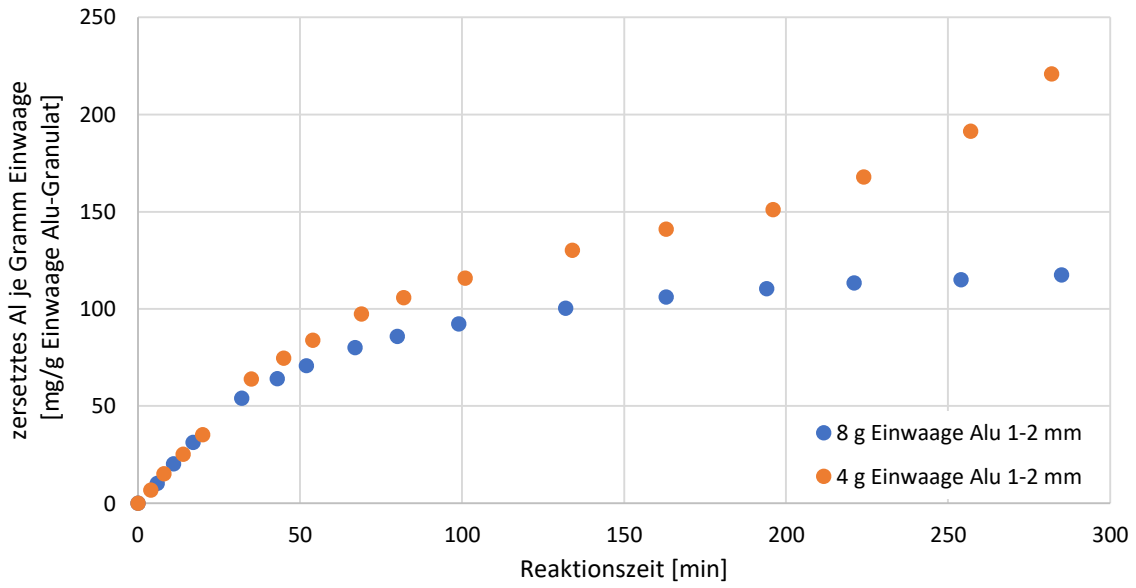


Abb. 72: Zersetzung von Alu-Granulat 1-2 mm in Entschlackwasser über die Zeit. Zwei Ansätze mit verschiedenen Einwaagen an Alu-Granulat. (Entschlackwasser von Limeco, 18. 3. 2022, Früh)

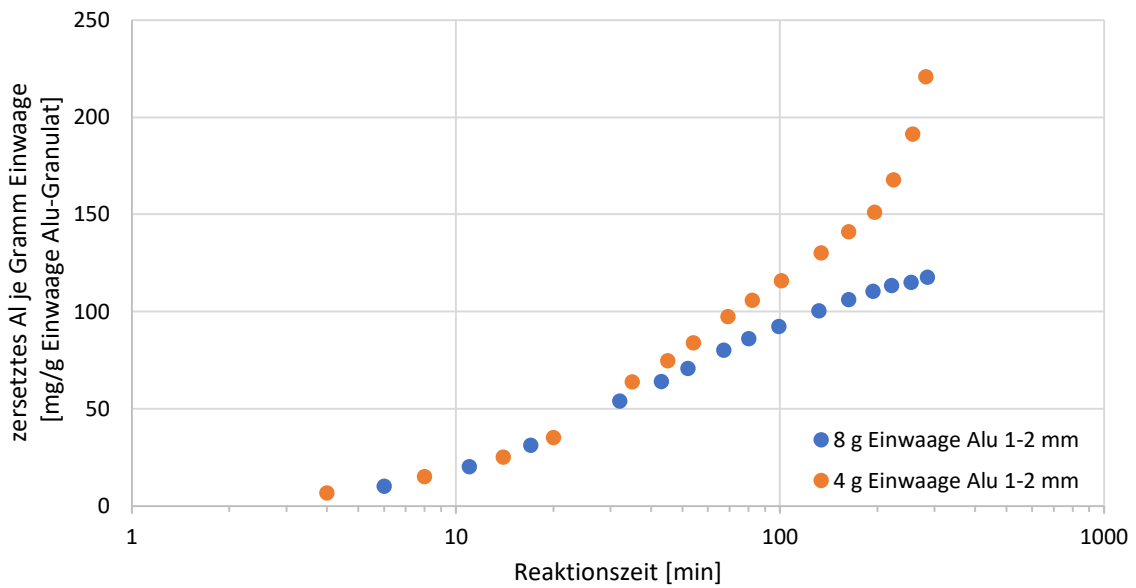


Abb. 73: Daten wie in Abb. 72 aber mit logarithmischer Skalierung der Zeitachse. (Entschlackwasser von Limeco, 18. 3. 2022, Früh)

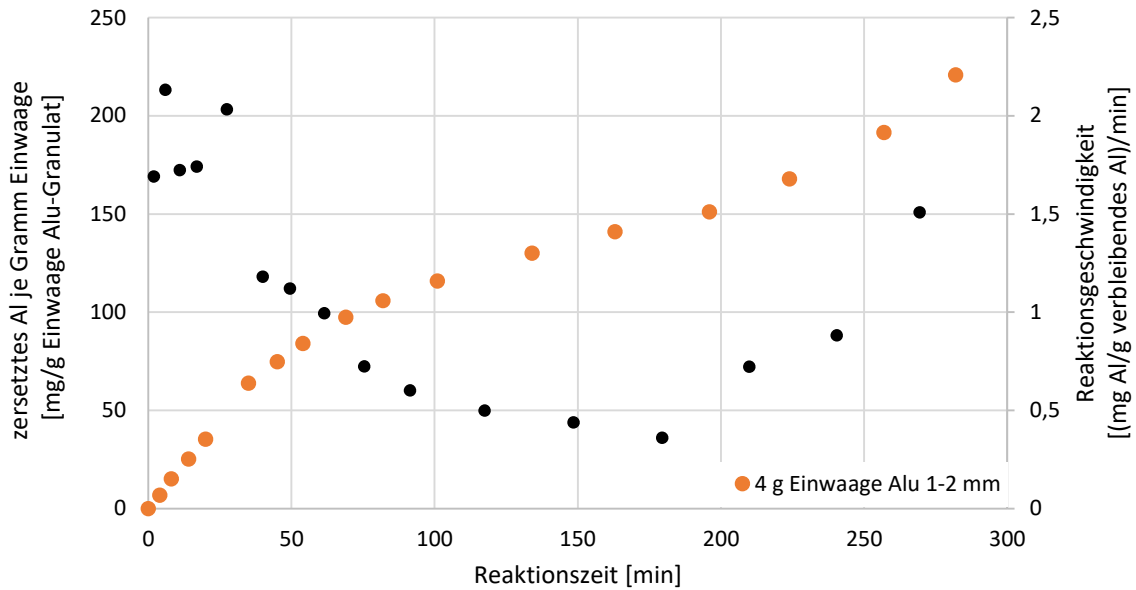


Abb. 74: Daten wie in Abb. 72 für dem Ansatz mit 4 g Alu-Granulat ergänzt mit den Angaben über die Reaktionsgeschwindigkeit (schwarze Punkte). (Entschlackerwasser von Limeco, 18. 3. 2022, Früh)

7.3.3.2 Reaktionsverlauf im Ansatz mit Quarzsand als künstlicher Feststoffmatrix

In den Ansätzen mit Sand sollte geprüft werden, ob das Unterbinden der freien Konvektion den Reaktionsverlauf (wie das erwartet wurde) bremst oder nicht. In Abb. 75 und Abb. 76 sind die Verläufe für Alu-Granulat 0,5-1 mm gezeigt. Der Sand bremst die Reaktion von Anfang an (orange Punkte). Wie aus der halblogarithmischen Darstellung in Abb. 76 hervorgeht (gerader Verlauf der blauen Punkte) bestand in diesen Ansätzen mit 10 g Alu-Granulat 0,5-1 mm keine Erschöpfung des Entschlackerwassers. Der quadratische Datenpunkt unter den orangenen Punkten markiert den Zeitpunkt, ab dem der Ansatz geöffnet und das Entschlackerwasser ausgepresst wurde. Der auf den quadratischen Punkt jeweils folgende runde Punkt ist der neue Startpunkt, bei dem nach dem Auspressen die Gasmessung neu gestartet wurde.

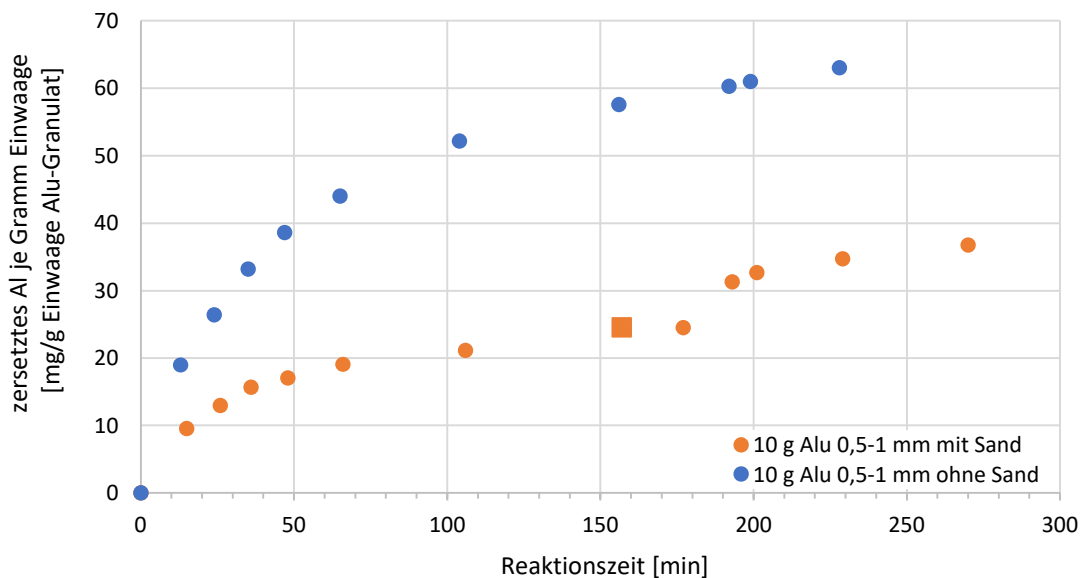


Abb. 75: Vergleich der Reaktionsverläufe von Alu-Granulat 0,5-1 mm im freien Entschlackerwasser vs. in Sand als künstlicher Feststoffmatrix. (Entschlackerwasser von KVA Winterthur, 26. 6. 2021, Vormittag)

Es ist zu sehen, dass die Reaktion durch das Auspressen einen Schub erfährt, der dann wieder abflaut. Der „Fehler“ dieser Versuchsdurchführung im Vergleich zum realen Geschehen im Nassaustrag ist aber, dass beim Abfiltrieren und Auspressen, das (verbrauchte) Entschlackwasser im Porenvolumen der Sandfüllung durch noch unverbrauchtes Entschlackwasser getauscht wird.

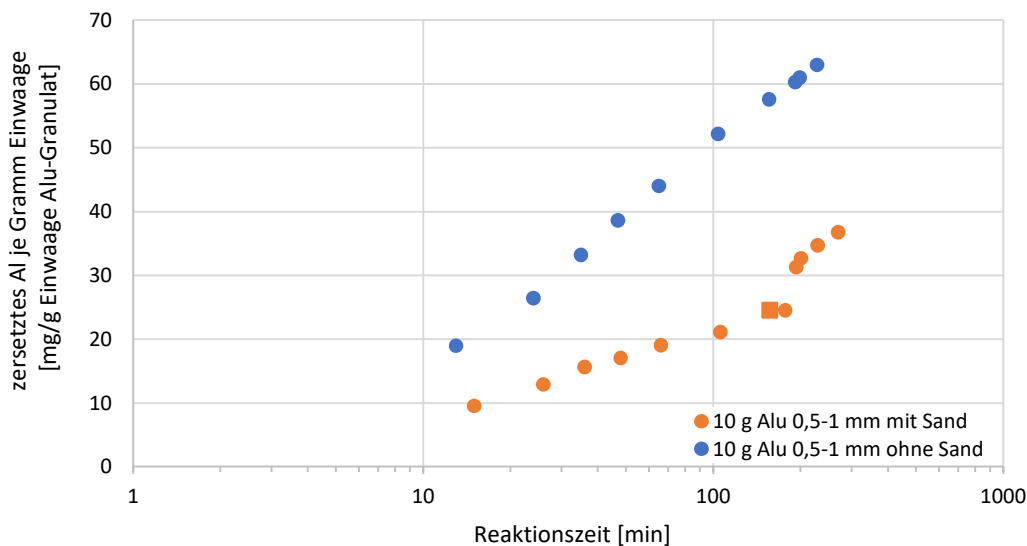


Abb. 76: Vergleich der Reaktionsverläufe von Alu 0,5-1 mm wie in Abb. 76 aber in halblogarithmischer Darstellung. (Entschlackwasser von KVA Winterthur, 26. 6. 2021, Vormittag)

In den Abb. 77 und Abb. 78 sind die vergleichbaren Ergebnisse für das gröbere Granulat 2-4 mm wiedergegeben. Hier ist zu sehen, dass der Ansatz mit 40 g Granulat das Entschlackwasser erschöpfte (Abb. 78; blaue Punkte geben im Gegensatz zu grauen Punkten keine Gerade, sondern die Kurve flacht ab). Der Ansatz mit dem Sand ist durch das Entschlackwasser aber nicht limitiert worden. Der Verlauf in Abb. 78 zeigt keine Abflachung bis zum Auspressen des Materials, außerdem bewegt sich die Kurve insgesamt unter der halben Höhe der grauen Kurve. Die Reaktion bekommt nach dem Auspressen wieder einen Schub.

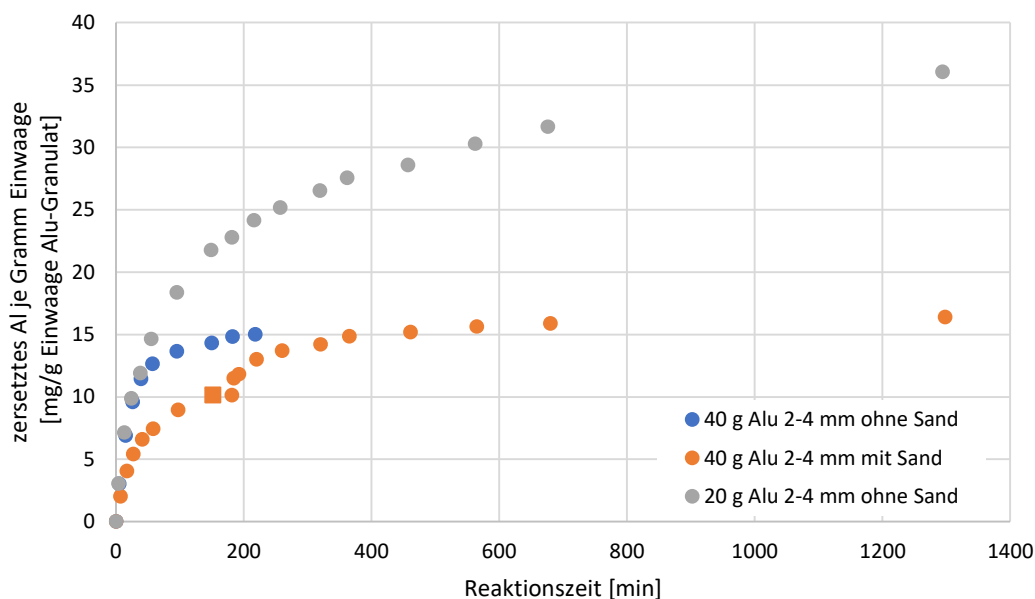


Abb. 77: Vergleich der Reaktionsverläufe von Alu-Granulat 2-4 mm im freien Entschlackwasser vs. in Sand als künstlicher Feststoffmatrix. (Entschlackwasser von KVA Winterthur, 26. 6. 2021, Vormittag)

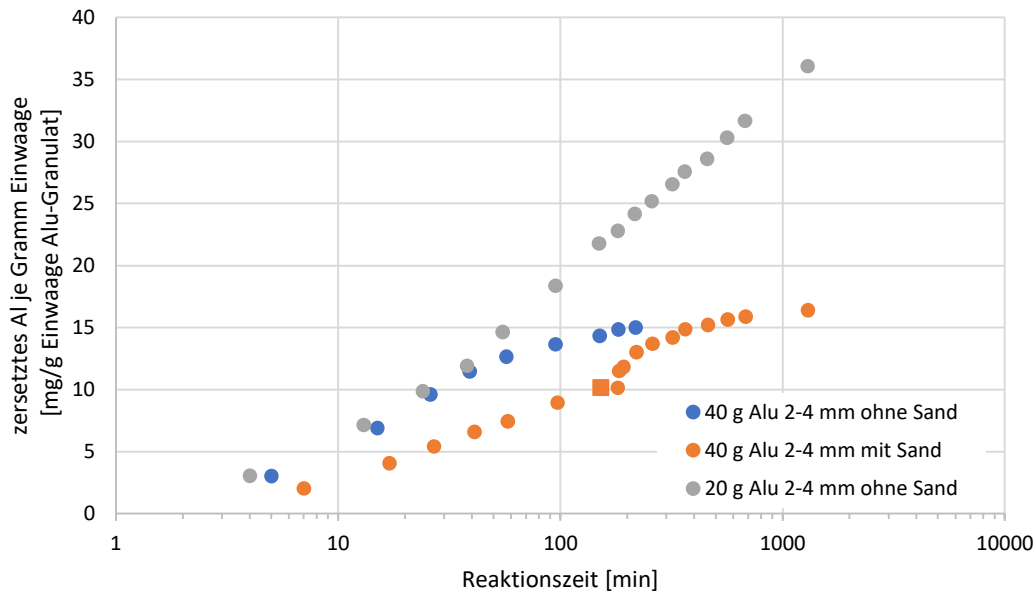


Abb. 78: Vergleich der Reaktionsverläufe von Alu 2-4 mm wie in Abb. 77 aber in halblogarithmischer Darstellung. (Entschlackwasser von KVA Winterthur, 26. 6. 2021, Vormittag)

Insgesamt zeigen die Versuche mit dem Sand, dass die inerte Feststoffmatrix die Reaktion wie erwartet bremst. In der gewählten Mischung mit Quarzsand 0,3-2 mm wird die Reaktionsgeschwindigkeit etwa auf die Hälfte reduziert. Dabei ist zu bedenken, dass die aufsteigenden Gasblasen die Feststoffmatrix auch durchmischen. Andererseits hilft das Gas im Porenraum, frisches, unverbrauchtes Entschlackwasser vom Metall fernzuhalten. In der halblogarithmischen Darstellung geben die Verläufe im Sand bis zum Abpressen Geraden, so wie die Reaktionen im freien Entschlackwasser. Die Matrix bremst die Reaktion offensichtlich über die Zeit mit einem konstanten Faktor.

7.3.3.3 Reaktionsverlauf im Ansatz mit feiner Schlacke als Feststoffmatrix

Bei sämtlichen Ergebnissen im Folgenden ist jeweils der Blindwert an Gasbildung, der aus der Schlackenmatrix stammte, bereits abgezogen. Die Blindwerte wurden immer in Reaktionsflaschen gemessen. Ob die Blindwerte eine andere Höhe annehmen würden, wenn die Schlacke im „Spezialgefäß“ gepresst und aus der Flüssigkeit gehoben würde, wurde nicht bestimmt. Die Blindwerte liegen häufig im Bereich von einem Drittel des gemessenen Gasvolumens, in einigen wenigen Fällen im Bereich der Hälfte.

In der ersten Versuchsstaffel im Sommer 2021 wurden Ansätze mit Schlacke <8 mm als Feststoffmatrix durchgeführt. Die Schlacke wurde „lose“ mit dem Entschlackwasser in die Reaktionsflaschen gefüllt. In der Abb. 79 und Abb. 80 sind die Reaktionsverläufe für das Granulat 0,5-1 mm in Schlackenmatrix den Verläufen ohne Schlacke gegenübergestellt. Der Ansatz ist mit (zu) wenig Alu-Granulat angesetzt worden, sodass aufgrund der kleinen Gasvolumina und des Blindwertabzugs die Kurve aus den grünen Punkten stark ‚wackelt‘. Insgesamt ist aber sicher zu erkennen, dass die Schlacke die Reaktionsgeschwindigkeit um ca. 20 % eingebremst hat. Auch die halblogarithmische Darstellung wackelt sehr. Bei den anderen Ansätzen dieser Versuchsreihe am 27. 6. 2021 mit demselben Entschlackwasser, aber anderen Körnungen von Alu-Granulat in Schlacke ergaben sich durchwegs gute Geraden (hier nicht dargestellt).

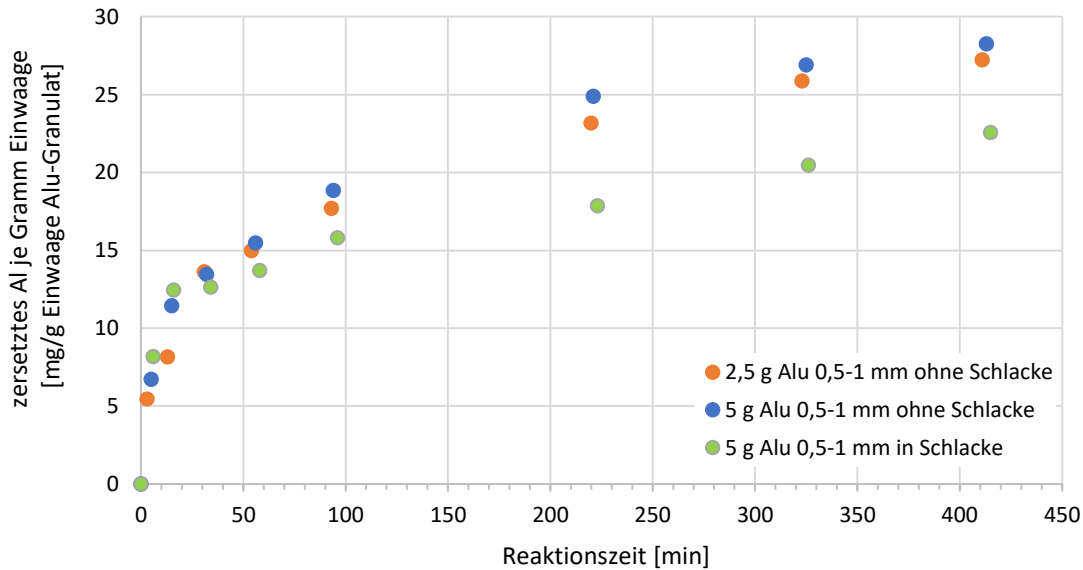


Abb. 79: Vergleich der Reaktionsverläufe von Alu 0,5-1 mm in freiem Entschlackerwasser und in Entschlackerwasser mit Zusatz von Schlacke <8 mm. (Entschlackerwasser von KVA Winterthur, 27. 6. 2021, Vormittag)

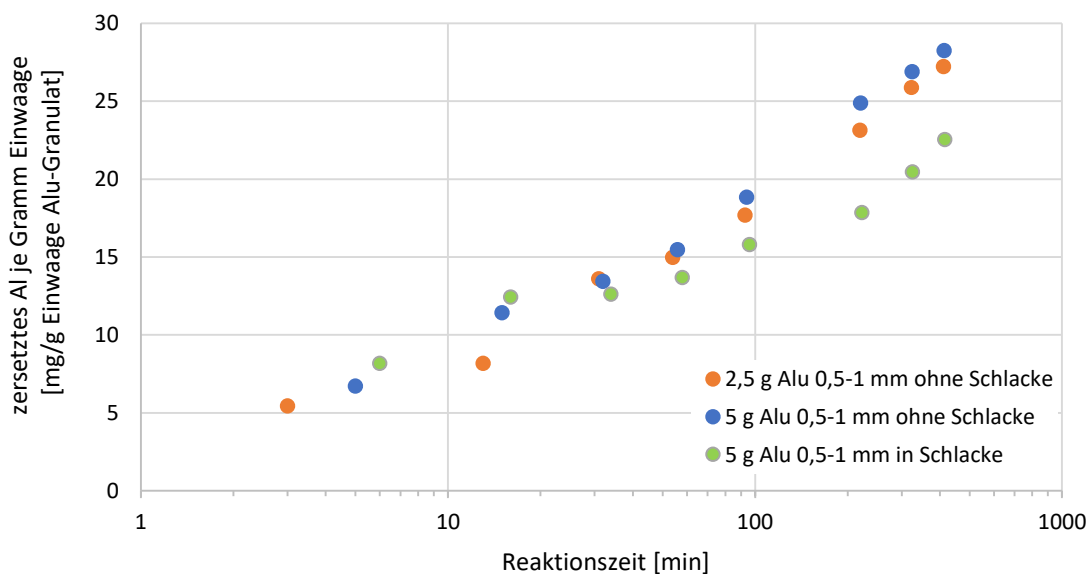


Abb. 80: Vergleich der Reaktionsverläufe wie in Abb. 79 aber in halblogarithmischer Darstellung. (Entschlackerwasser von KVA Winterthur, 27. 6. 2021, Vormittag)

Die folgenden Ergebnisse stammen alle aus der zweiten Versuchsstaffel im März 2022. Hier stand bereits das Spezial-Reaktionsgefäß („Bombe“) zur Verfügung. Der erste Versuch am 15. 3. scheiterte allerdings an einer schadhaften Überdrucksicherung an der Bombe. Nachdem die Versuche verschiedene Ergebnisse lieferten und sich keine typischen Verläufe einstellen, sind im Folgenden alle Serien von KVA Winterthur (15. 3. und 16. 3.) und Limeco (17. 3. und 18. 3.) einzeln beschrieben.

Innerhalb der ersten Serie in Winterthur am 15. 3. (Abb. 81 und Abb. 82) wurde überraschend beim Ansatz in der Bombe die höchste Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet (dunkelgrüne Punkte). Die viereckigen Punkte in den beiden Abbildungen markieren den Zeitpunkt, zu dem die Schlackenfüllung zusammengepresst wurde. Die Dreiecke stehen für den Zeitpunkt, als der Reaktionszylinder aus dem Entschlackerwasser gehoben wurde. Die Änderung des Gasvolumens in der Bombe, die durch das

Verschieben des Reaktionszylinders in der Höhe und das Anziehen der Spindel verursacht wird, wurde aus dem abgelesenen Werten herausgerechnet. Dabei wurde berücksichtigt, dass das Volumen bei 70°C verdrängt oder geschaffen wird und daher nicht nur die Temperaturdifferenz eingerechnet werden muss, sondern besonders der (hohe) Wasserdampfdruck in Abzug zu bringen ist.

Die Kurven in der halblogarithmischen Darstellung sind am aufschlussreichsten zur Beurteilung des Reaktionsverlaufes. Die Reaktionen der Ansätze in den Glasflaschen zeigen den typischen Verlauf in Geraden. Die Schlacke bremst dabei die Reaktion um ca. ein Drittel ein (Vergleich blau / hellgrün). Eine Erschöpfung des Entschlackerwassers ist nicht zu beobachten. In der Bombe korrodierte das Aluminium noch wesentlich schneller als im freien Entschlackerwasser, wobei die Geschwindigkeit von Anfang an hoch war und durch das Pressen nicht beeinflusst wurde. Das Herausheben aus dem Entschlackerwasser bremste die Reaktion anscheinend. Der Verlauf lässt sich in der halblogarithmischen Darstellung grob in zwei Geraden einteilen, wobei beim Herausheben die Reaktion auf den flacheren Verlauf wechselt. Wodurch die viel schnellere Reaktion in der Bombe gegenüber dem identisch zusammengesetzten Ansatz in der Flasche zustande kam, ist unbekannt. Die schlechtere Durchmischung von Schlacke und Entschlackerwasser in der Bombe gegenüber dem Ansatz in der Flasche hätte eher eine langsamere Reaktion in der Bombe erwarten lassen.

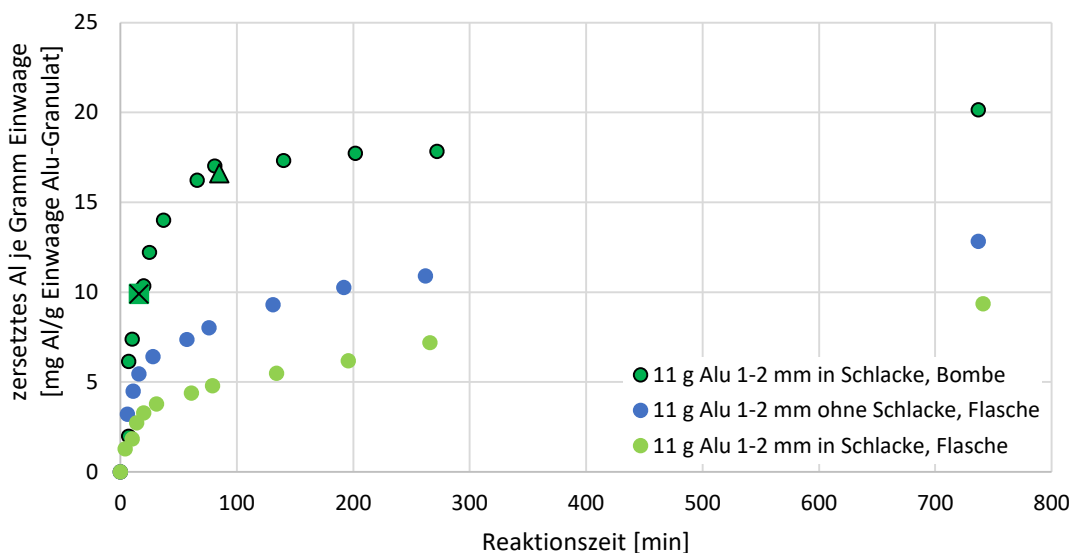


Abb. 81: Vergleich der Reaktionsverläufe von Alu 1-2 mm in freiem Entschlackerwasser sowie in Entschlackerwasser mit Schlacke <4 mm bei der Reaktion entweder in der Bombe oder einer Reagenzflasche. (Entschlackerwasser von KVA Winterthur, 15. 3. 2022, Abend)

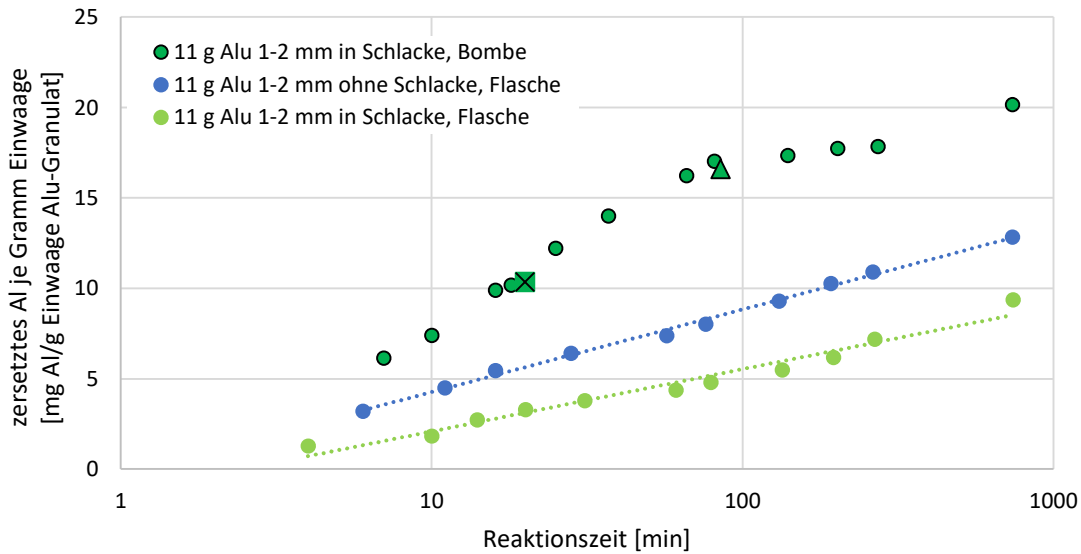


Abb. 82: Vergleich der Reaktionsverläufe wie in Abb. 81 aber in halblogarithmischer Darstellung. (Entschlackewasser von KVA Winterthur, 15. 3. 2022, Abend)

Bei der Serie am 16. 3. Vormittag an der KVA Winterthur gab es bei den Ansätzen in den Flaschen kaum einen Unterschied mit oder ohne Schlackenzusatz (Abb. 83 und Abb. 84, Vergleich der hellgrünen und blauen Punkte). Es ist keine Aufzehrung des Entschlackewassers festzustellen, die Verläufe sind Geraden in der halblogarithmischen Darstellung. Der Ansatz in der Bombe reagierte etwas schneller. Der Unterschied ist aber bedeutend kleiner als bei der Serie am Tag zuvor.

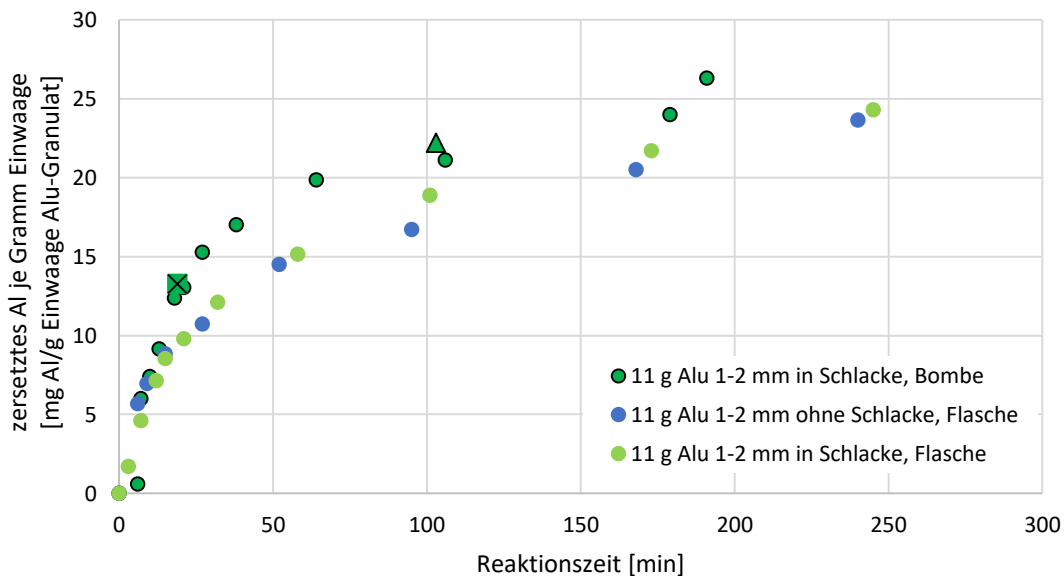


Abb. 83: Vergleich der Reaktionsverläufe von Alu 1-2 mm in freiem Entschlackewasser sowie in Entschlackewasser mit Schlacke <4 mm bei der Reaktion entweder in der Bombe oder einer Reagenzflasche. (Entschlackewasser von KVA Winterthur, 16. 3. 2022, Vormittag)

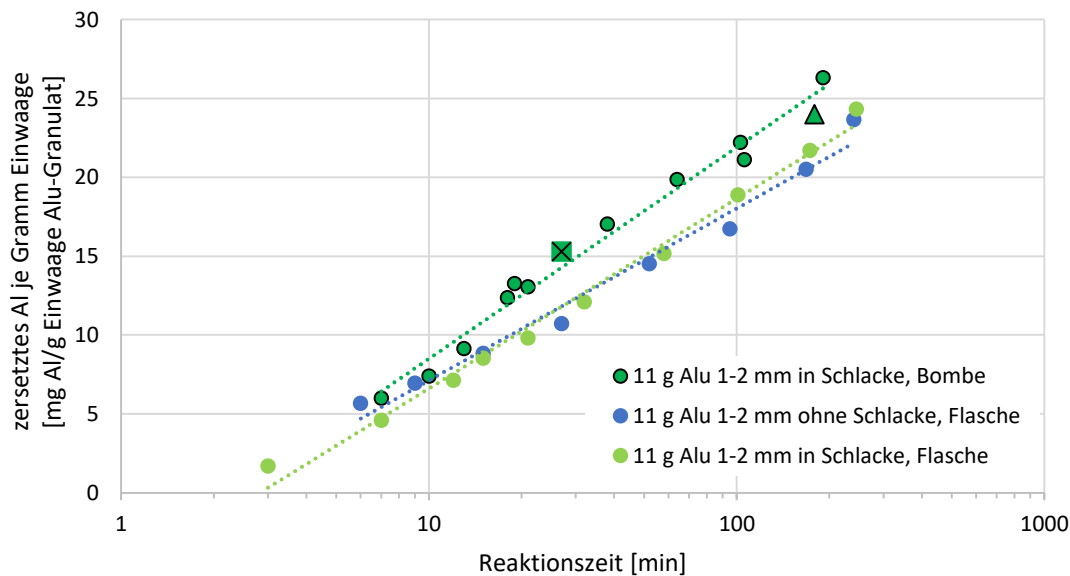


Abb. 84: Vergleich der Reaktionsverläufe wie in Abb. 83 aber in halblogarithmischer Darstellung. (Entschlackerwasser von KVA Winterthur, 16. 3. 2022, Vormittag)

Das Entschlackerwasser, das am Nachmittag des 16. 3. in Winterthur gezogen wurde, war wesentlich aggressiver als das vom Vormittag (vergl. die Skalierungen der Diagramme beider Versuche). Bei gleicher Einwaage von 11 g Alu-Granulat wurden 200 mg zerstörtes Aluminium /g Einwaage im Ansatz ohne Schlacke bereits nach ca. einer Viertelstunde erreicht. In der Serie am Vormittag hatte die Korrosion bis zum gleichen Ausmaß etwas länger als zweieinhalb Stunden gebraucht. Das Entschlackerwasser war zwar offensichtlich aggressiver, erschöpfte sich aber auch rasch. In Abb. 85 ist zu erkennen, dass der zunächst steile Anstieg in der Serie der blauen Punkte bei ca. 20 min abzuknicken beginnt, in der Abb. 86 mit der logarithmischen Zeitachse äußert sich das Aufzehren der Korrosivität ebenfalls in einer Abflachung. Es kommt hier keine Gerade zustande. Beim Ansatz in der Bombe scheint ebenfalls eine Limitierung einzusetzen. Hier beginnt die Kurve in der halblogarithmischen Darstellung nach ca. 30 min Laufzeit abzuflachen. Ob das mit dem Auspressen zu etwa dieser Zeit zu tun hat, ist unklar. Ebenso ist unklar, wieso der gleiche Ansatz mit Entschlackerwasser und Schlacke in der Flasche einen völlig anderen Verlauf nimmt. Dieser Ansatz startet mit einer langsameren Reaktion und schwenkt ab ca. 50 min in einen vergleichsweise steilen, fast linearen (in der linearen Zeitskala) weiteren Verlauf. In der halblogarithmischen Darstellung erscheint dieser Verlauf als nach oben abbiegend. Die Korrosivität erschöpft sich hier nicht. Die Schlacke liefert anscheinend in diesem Ansatz zersetzende Stoffe nach.

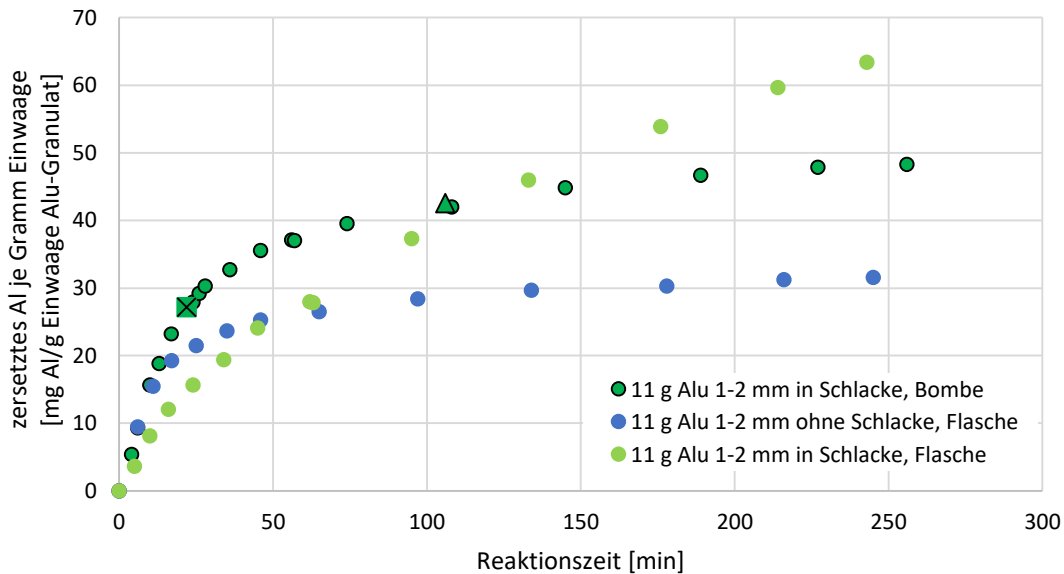


Abb. 85: Vergleich der Reaktionsverläufe von Alu 1-2 mm in freiem Entschlackerwasser sowie in Entschlackerwasser mit Schlacke <4 mm bei der Reaktion entweder in der Bombe oder einer Reagenzflasche. (Entschlackerwasser von KVA Winterthur, 16. 3. 2022, Nachmittag)

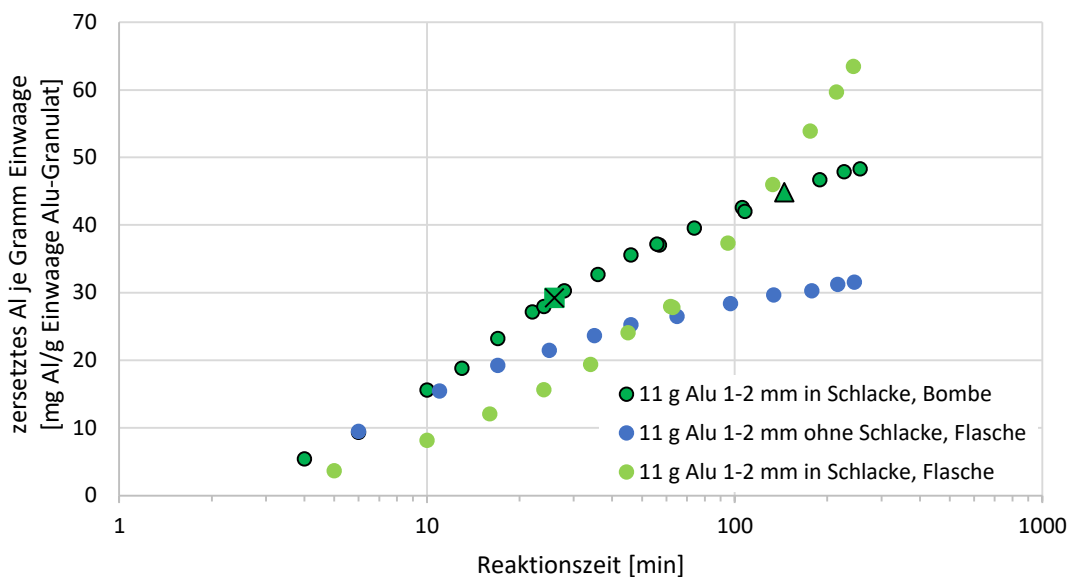


Abb. 86: Vergleich der Reaktionsverläufe wie in Abb. 85 aber in halblogarithmischer Darstellung. (Entschlackerwasser von KVA Winterthur, 16. 3. 2022, Nachmittag)

Bei den drei Serien bei Limeco wurde jeweils die Variante im freien Entschlackerwasser doppelt angesetzt, um die Erschöpfung der Korrosivität im Vergleich der Parallelen feststellen zu können. Es wurden von Serie zu Serie kleinere Einwaagen an Alu-Granulat gewählt, weil das Entschlackerwasser immer verbraucht wurde. Wie schon an der Skalierung der folgenden Diagramme ersichtlich ist, traten bei Limeco in diesen beiden Tagen vielfach höhere Korrosionsraten auf als bei sämtlichen Serien an der KVA Winterthur.

Das Muster zwischen den Varianten bei der ersten Messung bei Limeco am 17. 3. ist wieder ein anderes als bei den vorherigen Serien bei KVA Winterthur. Hier ist der korrosivste Ansatz jener mit Entschlackwasser und Schlacke in der Flasche. Der Reaktionsverlauf dieses Ansatzes in der Flasche gibt eine nach oben gebogene Kurve in halblogarithmischen Darstellung (Abb. 88, hellgrüne Punkte), so wie in der letzten Serie (16. 3. Nachmittag) in Winterthur. Allerdings startet der Ansatz bei Limeco schon von Beginn an mit der höchsten Reaktionsgeschwindigkeit unter allen Varianten. Offensichtlich liefert hier die Schlacke zersetzende Stoffe nach. Das ist aber nicht der Fall im selben Ansatz, der in der Bombe reagierte. Dieser ist ungefähr halb so schnell in der Korrosion, wobei das Pressen und aus dem Wasser heben, keinen sichtbaren Einfluss auf den Kurvenverlauf nehmen.

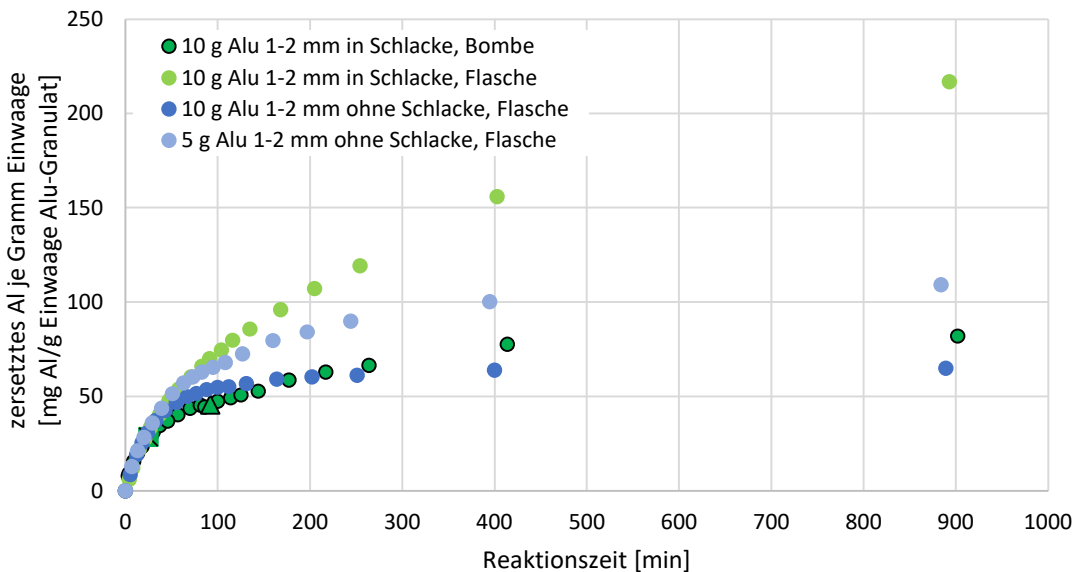


Abb. 87: Vergleich der Reaktionsverläufe von Alu 1-2 mm in freiem Entschlackwasser (in zwei verschiedene Einwaagen) sowie in Entschlackwasser mit Schlacke <4 mm bei der Reaktion entweder in der Bombe oder einer Reagenzflasche. (Entschlackwasser von Limeco, 17. 3. 2022, Nachmittag)

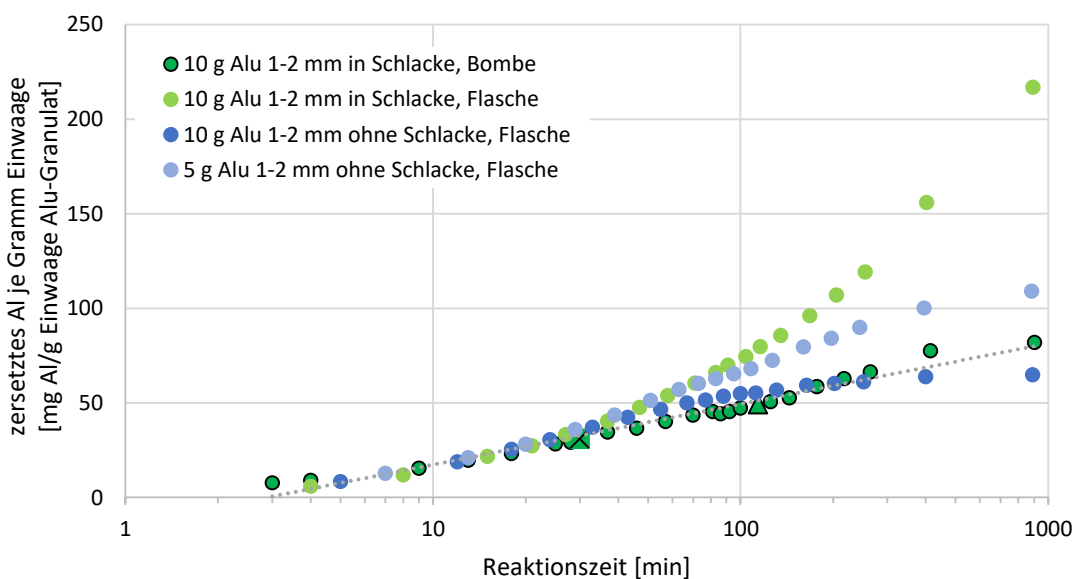


Abb. 88: Vergleich der Reaktionsverläufe wie in Abb. 87 aber in halblogarithmischer Darstellung. (Entschlackwasser von Limeco, 17. 3. 2022, Nachmittag)

Beim Ansatz am 18. 3. in der Früh (Abb. 89 und Abb. 90) wurde die Einwaage von 11 g auf 8 g reduziert. Trotzdem ist der Ansatz im freien Entschlackerwasser mit dieser Einwaage zur Erschöpfung gekommen. In der Abb. 90 ist es deutlich, dass die dunkelblaue Kurve bei etwa 100 mg/g Korrosionsverlust abzufachen beginnt. Die hellblaue Kurve der kleinen Einwaage mit nur 4 g verläuft in der halblogarithmischen Darstellung lange mit konstanter Steigung, biegt dann aber nach oben ab. Es kommt sogar zu einem absoluten Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit. Auch unter der nicht logarithmierten Zeitskala in Abb. 89 biegt diese Kurve nach oben ab. Bemerkenswert ist, dass anders als bei der Serie vom Vortag die Ansätze ohne Schlacke die korrosiveren sind. Im Vergleich Flasche zu Bombe bei den Reaktionsgeschwindigkeiten ist aber wie am Vortag die Reaktion in der Bombe langsamer. Die Verläufe ergeben in beiden Fällen in der halblogarithmischen Darstellung annähernd Geraden.

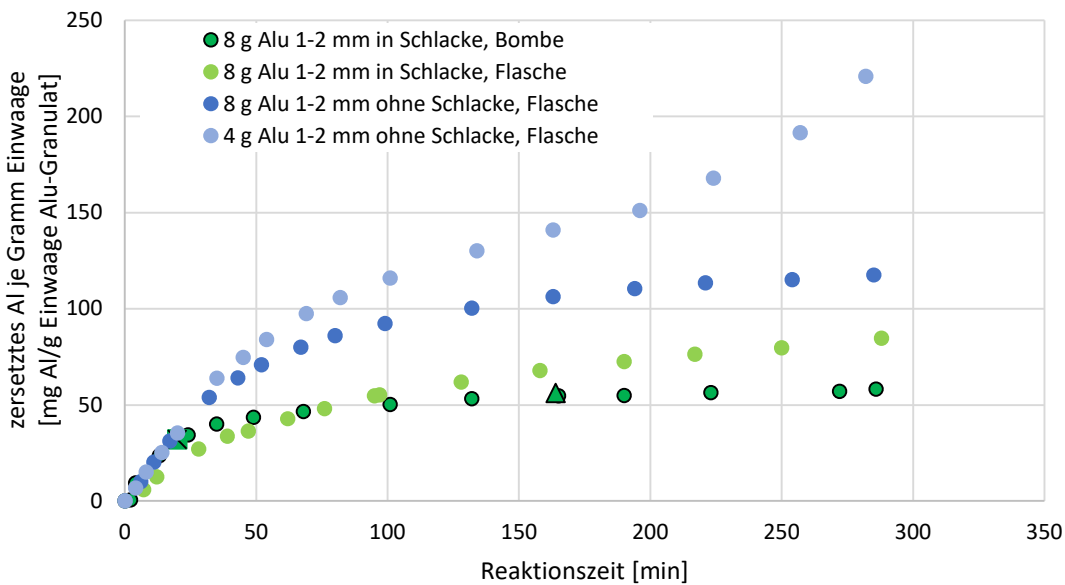


Abb. 89: Vergleich der Reaktionsverläufe von Alu 1-2 mm in freiem Entschlackerwasser (in zwei verschiedene Einwaagen) sowie in Entschlackerwasser mit Schlacke <4 mm bei der Reaktion entweder in der Bombe oder einer Reagenzflasche. (Entschlackerwasser von Limeco, 18. 3. 2022, Früh)

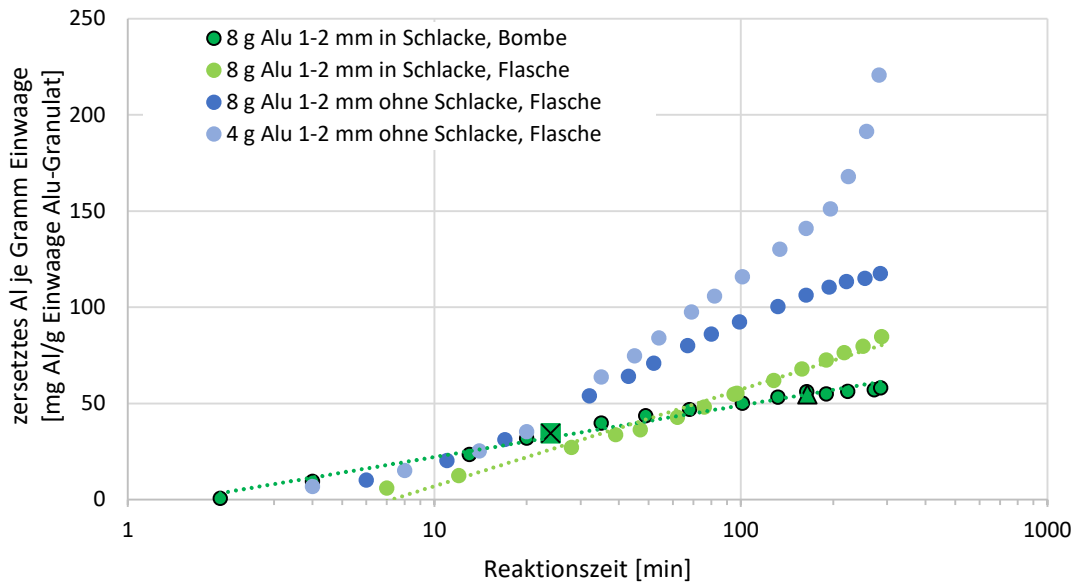


Abb. 90: Vergleich der Reaktionsverläufe wie in Abb. 89 aber in halblogarithmischer Darstellung. (Entschlackerwasser von Limeco, 18. 3. 2022, Früh)

Beim letzten Ansatz, der bei Limeco durchgeführt wurde am 18. 3. nachmittags (Abb. 91 und Abb. 92), wurde die Einwaage an Alu-Granulat noch einmal reduziert und zwar auf 6 g, bzw. 3 g in der halbierten Variante im freien Entschlackerwasser. Die Reaktion verlief so schnell, dass selbst im Ansatz mit 3 g nach ca. 4 h das Entschlackerwasser zur Erschöpfung kam (Abflachen der Kurve aus hellblauen Punkten in Abb. 92). Die Charakteristik dieser Serie am 18. 3. Nachmittag war sonst aber sehr ähnlich wie bei der Messung am Vormittag.

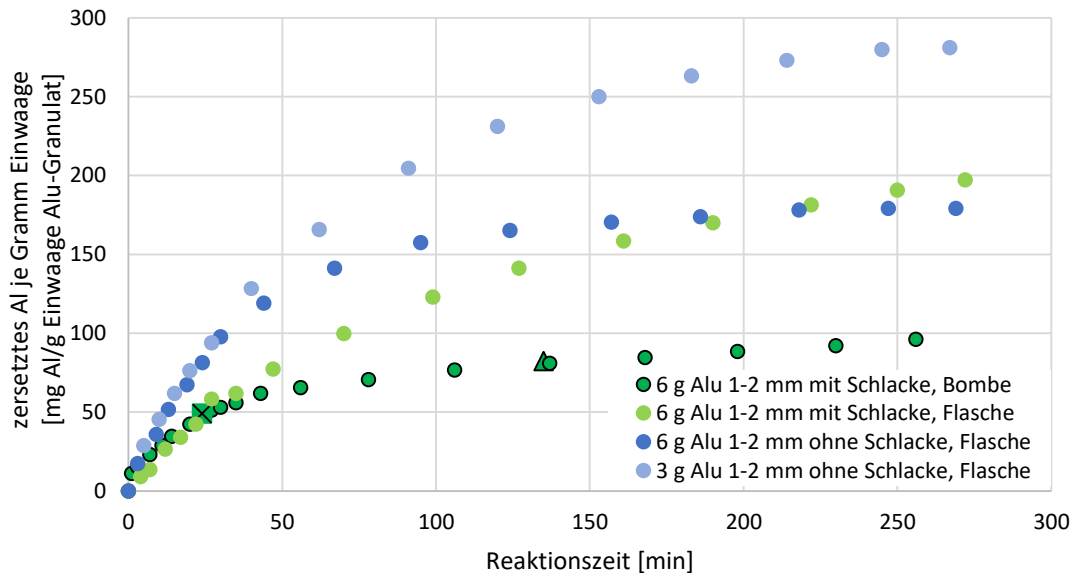


Abb. 91: Vergleich der Reaktionsverläufe von Alu 1-2 mm in freiem Entschlackerwasser (in zwei verschiedene Einwaagen) sowie in Entschlackerwasser mit Schlacke <4 mm bei der Reaktion entweder in der Bombe oder einer Reagenzflasche. (Entschlackerwasser von Limeco, 18. 3. 2022, Nachmittag)

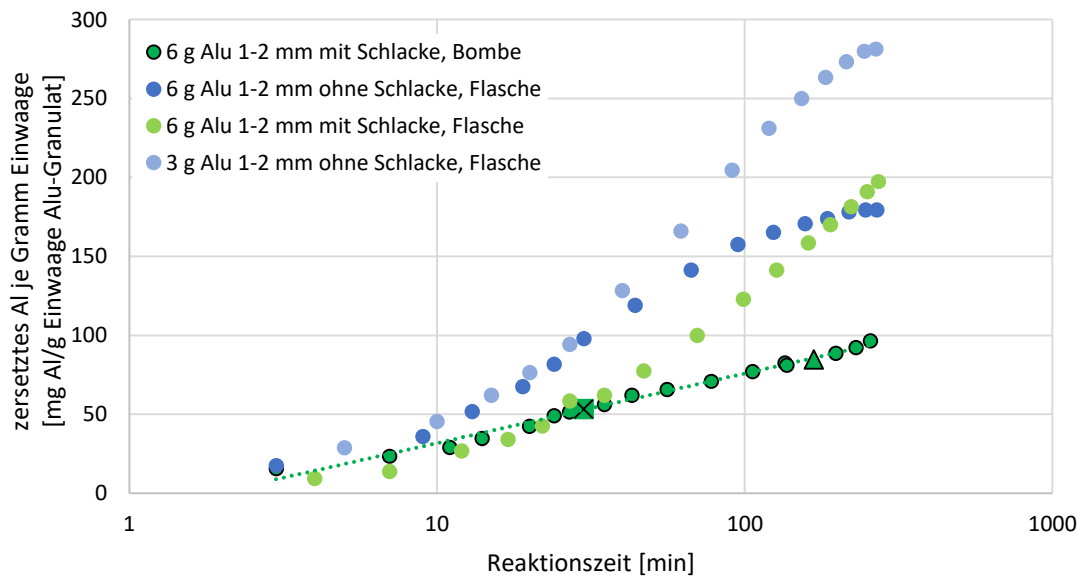


Abb. 92: Vergleich der Reaktionsverläufe wie in Abb. 91 aber in halblogarithmischer Darstellung. (Entschlackwasser von Limeco, 18. 3. 2022, Nachmittag)

Die Ansätze mit Schlacke zeigten die langsameren Korrosionsverläufe, wobei der Ansatz in der Bombe noch einmal langsamer war als jener in der Flasche. Pressen und Aus-dem-Wasser-Heben gaben keine auffälligen Änderungen in den Kurvenverläufen (jeweils bei den eckigen Datenpunkten der dunkelgrünen Reihen). Das Wiederanspringen der Korrosion im freien Entschlackwasser, wie das einmalig im Ansatz vom 18. 3. Früh mit der geringen Einwaage aufgetreten ist, wurde in der Serie am Nachmittag nicht mehr beobachtet.

7.3.4 Zusammenfassung der Messdaten

In der Tab. 73 sind die Ergebnisse aller auswertbaren Ansätze zusammengefasst. Angegeben sind jeweils die Anteile an aufgelöstem Aluminium in % nach 2 h, 3 h und 4 h Einwirkdauer. Rot gekennzeichnet sind Werte, bei denen eine Erschöpfung des Entschlackwasser erkennbar war, die aber trotzdem in die Auswertung aufgenommen wurden, weil sie für die Bestimmung des Durchschnittswerts einen Zugewinn an Information darstellen. (Anmerkung: aus dem einfachen Grund, weil diese Werte trotz beginnender Erschöpfung höher sind als Werte aus anderen Ansätzen.)

Die Zeiten 2 h, 3 h und 4 h wurden gewählt, weil die durchschnittliche Durchgangszeit der Schlacke durch den Nassaustrag ca. 3 h beträgt. In den meisten Fällen verlangsamt sich die Reaktion innerhalb der ersten beiden Stunden bereits so stark, dass eine ungenaue Abschätzung der tatsächlichen Durchgangsdauer wenig Einfluss auf den berechneten Korrosionsverlust hat. Die Werte für die Zeitspannen zwischen 2 h und 4 h sollen das zeigen.

Die Spanne der Werte ist sehr groß. Bei den Tests in reinem Entschlackwasser ist der höchste Wert vom letzten Versuch bei Limeco ca. 20-mal höher als der niedrigste Wert von den Versuchen in Winterthur. Bei der Simulation der Entschlackpassage in der Bombe liegt ungefähr Faktor vier zwischen tiefstem und höchstem Wert.

Tab. 73: Korrosionsverluste nach 2 h, 3 h und 4 h in den unterschiedlichen Korngrößenklassen und Versuchsansätzen. Angaben in % aufgelöstes Al von der eingewogenen Menge.

	8-16 mm			4-8 mm			2-4 mm			1-2 mm			0,5-1 mm		
	2 h	3 h	4 h	2 h	3 h	4 h	2 h	3 h	4 h	2 h	3 h	4 h	2 h	3 h	4 h
KVA WINTERTHUR															
24.06.2021 12:05				0,7	0,8					3,4	3,7		4,0	4,3	
25.06.2021 10:45	0,3	0,4	0,4	0,5	0,6	0,7	0,9	1,0	1,1	1,1	1,3	1,4	1,8	1,9	2,1
25.06.2021 14:00										1,8	2,1	2,2			
26.06.2021 09:15							2,0	2,3	2,5				5,4	5,9	6,4
26.06.2021 09:15							0,9	1,0	1,3	1,4	1,6	2,1	2,2	2,6	3,5
26.06.2021 17:30	0,4	0,4	0,4	0,6	0,7	0,7	0,9	1,0	1,1						
27.06.2021 09:35													1,9	2,2	2,4
27.06.2021 09:35				0,4	0,5	0,5	0,6	0,7	0,8	1,0	1,1	1,2	1,6	1,7	1,8
15.03.2022 14:20										1,0					
15.03.2022 14:20										0,8					
15.03.2022 18:01										0,9	1,0	1,1			
15.03.2022 18:01										0,5	0,6	0,7			
15.03.2022 18:01										1,7	1,8	1,8			
16.03.2022 09:02										1,8	2,1	2,4			
16.03.2022 09:02										2,0	2,2	2,4			
16.03.2022 09:02										2,2	2,4	2,9			
16.03.2022 14:31										2,9	3,0	3,1			
16.03.2022 14:31										4,3	5,4	6,3			
16.03.2022 14:31										4,3	4,6	4,8			
LIMECO															
17.03.2022 14:51										7,1	8,2	8,9			
17.03.2022 14:51										8,1	10	12			
17.03.2022 14:51										5,0	5,9	6,5			
18.03.2022 07:20										12	15	18			
18.03.2022 07:20										6,0	7,1	7,9			
18.03.2022 07:20										5,2	5,5	5,7			
18.03.2022 13:01										23	26	28			
18.03.2022 13:01										14	17	19			
18.03.2022 13:01										7,9	8,6	9,4			

Farblegende

- Ansatz nur in Entschlackwasser
- Ansatz mit Entschlackwasser und Sand in Flasche
- Ansatz mit Entschlackwasser und Schlacke in Flasche
- Ansatz mit Entschlackwasser und Schlacke in Spezialgefäß (Bombe)
- Ansatz mit beginnender Erschöpfung des Entschlackwassers

7.3.5 Chemische Analysen von Entschlackwässern

Bei der zweiten Versuchsstaffel im März 2022 wurden sowohl bei der KVA Winterthur als auch bei Limeco jeweils die Entschlackwässer, die sich als am mildesten bzw. am aggressivsten herausgestellt hatten, zur chemischen Analyse gebracht. Die Ergebnisse sind in der Tab. 74 zusammengestellt.

In der Tabelle sind diejenigen Parameter hervorgehoben, die bei beiden KVA gleichsinnig mit der milden bzw. aggressiven Charakteristik der Wässer variieren. Es sind das bei den Anionen vor allem

das Sulfat, nebst Phosphat und Sulfid, bei den Kationen vor allem das Natrium und gegenläufig Calcium.

Es ist bekannt, dass einwertige Kationen (Na^+ , K^+) die Korrosion fördern, zweiwertige bremsen (Ca^{2+}). (Anmerkung: vergl. heftige Reaktion von Alu-Metall in Natronlauge vs. rasches Passivieren in Kalkmilch) Auch Phosphat wirkt bremsend auf die Korrosion vieler Metalle. Die Muster von Ca^{2+} , Na^+ , PO_4^{3-} stehen also in Einklang mit der Korrosivität. Ob aber tatsächlich ein kausaler Zusammenhang besteht, ist unbekannt. Auch der mögliche Einfluss des Sulfats ist ungewiss.

Tab. 74: Analysendaten der jeweils mildesten und korrosivsten Entschlackewässer aus den Versuchsserien von 15. 3. bis 18.3. 2022 an der KVA Winterthur und bei Limeco.

		KVA Winterthur 15.03.2022 18:01 "mild"	KVA Winterthur 16.03.2022 14:31 "korrosiv"	LIMECO 17.03.2022 14:51 "mild"	LIMECO 18.03.2022 13:01 "korrosiv"
pH	[pH]	12,3	12,4	12,6	12,8
Leitfähigkeit	[$\mu\text{S}/\text{cm}$]	42 500	42 700	31 400	50 200
TS	[mg/l]	31 100	38 900	20 800	37 800
DOC	[mg/l C]	780	380	1 000	1 400
m-Wert	[mmol/l]	45,8	30,7	53,1	94,7
Carbonathärte	[°dH]	229	153	265	473
Anionen					
Chlorid	[mg/l Cl]	13 300	4 930	6 500	7 650
Sulfat	[mg/l SO_4^{2-}]	1 090	17 000	2 390	9 880
Nitrat	[mg/l NO_3^-]	15	<20	105	115
Nitrit	[mg/l NO_2^-]	1,1	1	21	34
Fluorid	[mg/l F]	9	12	14	11
Phosphat	[mg/l PO_4^{3-}]	0,12	<0,1	0,59	<0,1
Silicat	[mg/l Si]	13	<5	10	28
Sulfid	[mg/l S]	8,5	<0,01	81	22,5
Kationen					
Ammonium	[mg/l N]	145	32	49	140
Aluminium	[mg/l Al]	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Barium	[mg/l Ba]	11,5	0,4	306	0,5
Calcium	[mg/l Ca]	3 730	1 020	920	391
Eisen	[mg/l Fe]	4,3	0,6	2,1	10,8
Kalium	[mg/l K]	2 450	5 190	2 320	2 350
Kupfer	[mg/l Cu]	<0,05	5,9	<0,05	<0,05
Lithium	[mg/l Li]	4,1	6,9	2,9	2
Magnesium	[mg/l Mg]	<5	<5	<5	<5
Natrium	[mg/l Na]	4 920	8 030	4 820	10 900

Die Wässer der Limeco haben einen etwas höheren pH-Wert und mehr Alkalinität (m-Wert). Ob das die höhere Aggressivität der Limeco-Entschlackewässer ausmacht, ist aber unklar. Das Muster der Calcium-Konzentrationen passt insgesamt zur Korrosivität unter allen vier analysierten Wässern (steigende Korrosivität mit sinkender Ca^{2+} -Konzentration). Insgesamt ergeben sich aber nur Vermutungen über die Faktoren der Korrosion.

7.3.6 Abschätzung der Korrosionsverluste im Nassentschlacker

Die Abschätzungen wurden aus den Messdaten der Versuche sowie Abschätzungen für die Durchgangszeit der Schlacke und Korngrößenverteilung des Alu-Metalls berechnet.

Dauer der Entschlackerpassage

Aus der Geometrie der Entschlacker an der KVA Winterthur und den Mengenströmen wurde eine Zeitspanne von ca. 3 Stunden bestimmt, die die Schlacke vom Eintritt ins Wasserbad bis zum Austritt auf das Austragsband braucht. Für die Entschlacker von Limeco wurde diese Rechnung nicht angestellt. Wie oben bei den Ergebnissen der Korrosionsversuche vor Tab. 73 bereits erwähnt ist die Hochrechnung aber nicht sehr empfindlich auf Abweichungen der tatsächlichen Durchgangszeit.

Korngrößenverteilung des Alu-Metalls

Die Anteile Alu- und NE-schwer-Metall an den NE-Metallgehalten sind in den Untersuchungskampagnen nicht bestimmt worden. Hier wird deshalb die Korngrößenverteilung der NE-Metalle als Näherung verwendet. (Anmerkung: Das Massenverhältnis zwischen Alu und NE-schwer ist nicht über alle Korngrößen gleich. Der Anteil NE-schwer im NE-Metall ist in den feineren Fraktionen höher. In der Regel ist der Anteil Alu aber in allen Körnungen viel größer als der Anteil NE-schwer. Deshalb lässt sich die Näherung hier verwenden.) Benutzt als Rechenwerte werden die Mittelwerte aus den Korngrößenverteilungen bei Limeco und KVA Winterthur. Die Zahlenwerte sind unten in Tab. 75 und Tab. 76 angegeben.

Zusammenführen der Einzelergebnisse aus den Versuchsansätzen

Zuerst wurde der Zusammenhang zwischen Korngröße und Korrosion bestimmt. Dazu wurden alle Ergebnisse aus Tab. 73 für die Korrosion nach drei Stunden herangezogen, bei denen parallele Messungen mit verschiedenen Körnungen vorliegen. Innerhalb eines Satzes von Parallelmessungen mit verschiedenen Körnungen wurde die Korrosion bei Körnung 2-4 mm gleich eins gesetzt und die Korrosion bei den anderen Körnungen relativ dazu berechnet. Um eine Funktion aufstellen zu können, wurden die mittleren „wirksamen“ Korngrößen jeder Korngrößenklasse berechnet. (Anmerkung: Nachdem die spezifische Oberfläche bei Halbierung der Korngröße auf das Vierfache steigt, sind diese wirksamen Korngrößen tiefer als die Mitte zwischen Ober- und Untergrenze einer Korngrößenklasse.) Die relativen Korrosionsraten wurden gegen diese wirksamen Korngrößen aufgetragen und eine Kurve angepasst.

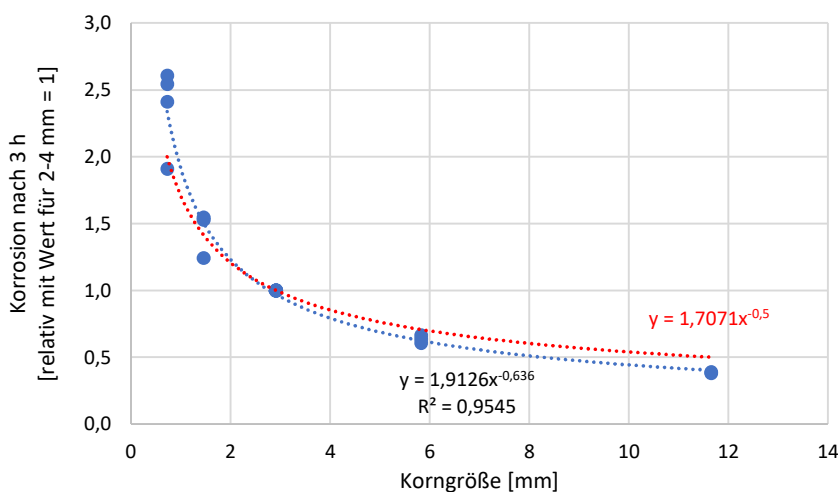


Abb. 93: Abhängigkeit der Korrosion von der Korngröße mit relativen Zahlen für die Korrosion, wobei die Werte für die Klasse 2-4 mm gleich 1 gesetzt wurden. Blau die Messpunkte mit der angepassten Kurve, rot die Kurve des theoretischen Verlaufs der spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit der Korngröße.

Es ist ersichtlich, dass die Messdaten bei den feinen Korngrößenklassen 0,5-1 mm und 1-2 mm streuen. Trotzdem ist die Kurvenanpassung gut und liegt auch nicht weit entfernt vom theoretischen Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche der Alu-Granulats und der Korngröße. Der theoretische Verlauf ist mit der roten Kurve gegeben (Anmerkung: diese Kurve hat -0,5 als Exponent in der Funktionsgleichung als Ausdruck, dass die spezifische Oberfläche invers-quadratisch mit der Korngröße abnimmt). Für die Hochrechnung verwendet wurde die angepasste Kurve mit der Formel $y = 1,9126 * x^{-0,636}$.

Mit diesem Zusammenhang zwischen Korngröße und Korrosion konnten (1) die Werte aus Tab. 73 über die Korngrößenklassen hinweg zu (robusteren) Mittelwerten zusammengefasst werden und (2) diese Mittelwerte auf die Korngrößenklassen der Schlackenanalyse umgerechnet werden. Die Werte sind in den Tab. 75 und Tab. 76 jeweils als „Zersetzung innerhalb Korngrößenklasse“ in Prozent angegeben. In den Tabellen findet sich die Hochrechnung der gesamten Korrosionsverluste. Diese sind aus den Verlusten je Korngrößenklasse aufsummiert. Die Spalten „Zersetzung von Alu gesamt“ enthalten jeweils die Anteile zerstörten Metalls je Korngrößenklasse, wenn man die zerstörten Metallmengen auf das gesamt Alu-Metall aller Körnungen bezieht. Unten in der Zeile „Summe“ ist die Summe dieser Beiträge aus den einzelnen Korngrößenklassen gebildet, entsprechend dem gesamten Korrosionsverlust über alle Korngrößenklassen in Prozent des ursprünglich vorhandenen Alu-Metalls.

In den Tab. 75 und Tab. 76 sind jeweils in verschiedenen Farben zwei unterschiedliche Varianten für die Hochrechnung der Korrosionsverluste angegeben. Aus den Versuchsergebnissen bei der KVA Winterthur (Tab. 75) wurden (1) sämtliche Ergebnisse von den Messungen im freien Entschlackerwasser zusammengefasst (blau) und (2) alle Messungen mit Entschlackerwasser und Schlacke in der Bombe zusammengefasst (grün). Es ergibt sich für beide Varianten ein Korrosionsverlust in der Größenordnung von 1 % des ursprünglich vorhandenen Alu-Metalls. (Das heißt, bei z.B. 2 % (geschätzt) Alu-Metall-Gehalt der rohen Schlacke ein Verlust von absolut 0,02 %-Punkten an NE-Metall.) Im feinen Körnungsbereich beträgt der Verlust innerhalb der Korngrößenklasse um 5 %. Allerdings ist diese Korngrößenklasse mit rund 3 % Frachtanteil nur schwach vertreten, daher relativieren sich die Verluste. Ob durch die Korrosion zusätzlich Teilchen aus dieser Klasse unter die Korngrößenuntergrenze von 0,2 mm gelangen, ist nicht bekannt. Die Verschiebung der Korngrößenklassen durch die Korrosion wurde nicht gemessen.

Tab. 75: Hochrechnung der Korrosionsverluste beim Nassentschlackerdurchgang aus den Messungen bei KVA Winterthur. (berechnet für Durchgangsdauer 3 h)

		Durchschnitt Entschlackerwasser KVA Winterthur, sämtliche Ansätze frei im Entschlackerwasser		Durchschnitt Entschlackersimulation KVA Winterthur alle drei Ansätze mit Schlacke in Bombe	
Fraktion	Korngrößen- Verteilung *	Zersetzung innerhalb Korngrößenklasse [%]	Zersetzung von Alu gesamt [%]	Zersetzung innerhalb Korngrößenklasse [%]	Zersetzung von Alu gesamt [%]
Alu >50 mm	5,3	0,3	0,01	0,4	0,02
Alu 16-50 mm	22,9	0,3	0,07	0,4	0,10
Alu 5-16 mm	47,7	0,7	0,31	0,9	0,44
Alu 1-5 mm	21,0	1,6	0,35	2,3	0,49
Alu 0,2-1 mm	3,1	4,6	0,14	6,5	0,20
Summe			0,9		1,3

In der Tab. 76 ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuche bei Limeco gegeben. Blau hinterlegt ist die Hochrechnung aus den drei Versuchen im reinen Entschlackerwasser. Dabei summieren sich die Verluste auf ca. 7 %. In der zweiten Hochrechnung (grün) sind die Messungen in der Bombe als Basis genommen, das heißt, die Messungen mit Simulation der Nassaustrags. Anders als bei den Ergebnissen aus Winterthur ist hier die Korrosion unter den Bedingungen der Bombe geringer als im freien Entschlackerwasser. Insgesamt summieren sich die Verluste über die Korngrößenklassen auf ca. 3 %, wobei von der feinsten Körnung 0,2-1 mm ca. 15 % verschwinden. Bei, grob geschätzt 2 % Alu-Metallgehalt der rohen Schlacke beliefe sich der Verlust auf größenordnungsmäßig 0,06 % Punkte NE-Metall.

Tab. 76: Hochrechnung der Korrosionsverluste beim Nassentschlackerdurchgang aus den Messungen bei Limeco. (berechnet für Durchgangsdauer 3 h)

		Durchschnitt Entschlackerwasser Limeco, sämtliche Ansätze frei im Entschlackerwasser		Durchschnitt Entschlackersimulation Limeco alle drei Ansätze mit Schlacke in Bombe	
Fraktion	Korngrößen-Verteilung * [%]	Zersetzung innerhalb Korngrößenklasse [%]	Zersetzung von Alu gesamt [%]	Zersetzung innerhalb Korngrößenklasse [%]	Zersetzung von Alu gesamt [%]
Alu >50 mm	5,3	1	0,1	0,8	0,04
Alu 16-50 mm	22,9	2	0,6	1	0,2
Alu 5-16 mm	47,7	5	2,5	2	1,0
Alu 1-5 mm	21,0	13	2,7	5	1,1
Alu 0,2-1 mm	3,1	36	1,1	15	0,5
Summe			7,0		2,9

Aus den Ergebnissen von den Tests bei Limeco wurde der Ansatz im reinen Schlackenwasser vom 18. 3. Nachmittag mit den höchsten beobachteten Werten extra herausgegriffen und hochgerechnet. Diese Messung zeigt mit Abstand die höchsten Korrosionsverluste aller Messserien mit hochgerechnet ca. 11 % Verlust. Bei diesem Ansatz ist rund ein Viertel des Alu-Granulats 1-2 mm nach 3 h aufgelöst gewesen. (Anmerkung: die parallele Messung in der Bombe ergab einen Verlust knapp unter 10 %; siehe Tab. 73 ganz unten). Unter diesen Bedingungen würden von der feinen Fraktion 0,2-1 mm fast 60 % verschwinden, selbst von der Fraktion 5-16 mm noch ca. 8 %.

7.4 Fazit aus den Messungen zur Bestimmung der Korrosionsverluste

Tauglichkeit der Bestimmungsmethode

Die Messmethode mit Versuchsansätzen, in denen unter kontrollierten Bedingungen die Korrosion über das Wasserstoffvolumen verfolgt wird, funktioniert aus messtechnischer Sicht gut. Es bleibt das Problem der Repräsentativität der Messbedingungen. Die Parallelansätze unter verschiedenen Bedingungen (nur Entschlackerwasser / Entschlackerwasser mit Schlacke / Entschlackerwasser mit Schlacke in der Bombe) zeigten sehr verschiedene Ergebnisse. Wahrscheinlich sind die Ansätze in der Bombe den realen Bedingungen am nächsten. Die Idee, mit einfachen Mitteln, d.h. im Ansatz in der Flasche mit Entschlackerwasser, die maximal möglichen Verluste in der Größenordnung zu bestimmen, ist zwar umsetzbar, die Obergrenze dieser Abschätzung liegt aber so hoch (rund 10 % Verlust an Al-Metall im schlimmsten Fall), dass eine treffendere Bestimmung unter besser angepassten Messbedingungen in der Bombe angebracht war.

Sehr überrascht haben die hohen Schwankungen der Korrosivität von Messtermin zu Messtermin und auch zwischen KVA Winterthur und Limeco. Sehr wahrscheinlich sind die Korrosionsverluste von

KVA zu KVA systematisch verschieden, wobei die Unterschiede fünf- bis zehnfach sein können. Pauschalaussagen zum Korrosionsverlust 'im Nassaustrag' sind daher nach diesen Versuchen nicht möglich. Die hohen Streuungen von Zeitpunkt zu Zeitpunkt machen es notwendig, dass etliche Messungen gemacht werden müssen, um einen guten Durchschnitt je KVA abzubilden.

Bedeutung der Korrosionsverluste für die Ergebnisse der vergleichenden Schlackenanalyse

Die Verluste, die vor der Probenahme im Austrag entstehen, sind wahrscheinlich im Größenordnungsbereich von 0,02 bis 0,1 %-Punkten Al-Metall bezogen auf rohe Schlacke. Es ist das ein systematischer Effekt. Falls die Korrosionsverluste an der Obergrenze des angegebenen Bereichs liegen, ist ein Einfluss beim Vergleich der Messwerte von KVA zu KVA merkbar, aber nicht gravierend. Dieser systematische Fehler liegt im Ausmaß in der Größenordnung der zufälligen Streuungen der NE-Metall-Bestimmungen.

8 Voruntersuchung zur Bestimmung des NE-Metalls in Nassschlackenproben

8.1 Einleitung

Für die gegenständliche Schlackenuntersuchung war es entscheidend, uneingeschränkt vergleichbare Ergebnisse für die Nass- und Trockenschlacken zu erhalten. Die Analyse mit der ZAR-Methode ist abhängig von der Beschaffenheit der Schlackenproben. Sind die Metallkörner verschmutzt oder das Probenmaterial verklumpt, wird im Feinkornbereich weniger NE-Metall aus den Proben gewonnen. Ein wichtiger Aspekt der Vergleichbarkeit ist auch die Reinheit der gewogenen NE-Metallfraktionen. Sollten die NE-Metallfraktionen, die bei der ZAR-Analyse gewonnen werden, verschieden stark verschmutzt sein, wäre es notwendig, einen sehr aufwendigen Reinigungsschritt anzuschließen.

Um Nass- und Trockenschlackenproben in ihren Eigenschaften möglichst anzugleichen, wurde die Idee verfolgt, die Nassschlackenproben nass zu sieben und dann zu trocknen. Damit sollte der abbindefähige Feinanteil ausgewaschen werden, noch bevor beständige Anhaftungen an den Metallen entstehen könnten und das Probenmaterial verklumpt. Außerdem sollte mit dieser Behandlung sichergestellt werden, dass die Korrosion der Metalle gestoppt wird. Um die Wirksamkeit der Probenvorbereitung mittels Nasssiebung und Trocknung zu testen und um eine praktikable Lösung dafür zu finden, wurde im Sommer 2021 diese Voruntersuchung durchgeführt.

8.2 Ziel der Voruntersuchung

Mit dieser Voruntersuchung sollte die Aufbereitung der Nassschlackenproben für die ZAR-Analyse getestet werden und zwar in folgenden Fragestellungen:

- Werden mit der Nasssiebung rieselfähige Proben erzielt, die saubere Metalle ohne Schlackenanhaftungen aufweisen?
- Wieviel Zeit darf bis zur Vorbehandlung der Proben vergehen, ohne dass die Sauberkeit der Metalle leidet?
- Wieviel Zeit darf bis zur Vorbehandlung der Proben vergehen, ohne dass merkliche Korrosionsverluste von Alu-Metall auftreten?

8.3 Methodik

Mit Schlacke der KVA Winterthur wurden

- Aufstockversuche mit Alu-Metall zum Test der Wiederfindung durchgeführt und
- die Korrosion von Alu-Metall in lagernden Proben gemessen.

Dazu wurden am 24. 6. 2021 und am 27. 6. 2021 Schlackenproben ab Austragsand genommen (jeweils von einem Schub) gesiebt und die Fraktion <16 mm in Teilmengen von ca. 10 kg für verschiedene Versuchsansätze aufgeteilt. Eine Übersicht über die Ansätze ist in den Abb. 94 und Abb. 95 gegeben.

Am 24. 6. wurde eine Teilmenge der Probenfraktion <16 mm einer sofortigen Nasssiebung unterzogen, wobei der Feinanteil <0,5 mm ausgewaschen und verworfen wurde. Das gewaschene Material 0,5-16 mm wurde am Kesseldach auf einem Leintuch zum Trocknen aufgelegt. In eine zweite Teilmenge wurde Alu-Granulat eingemischt („Aufstockung“) und dann ebenfalls die Nasssiebung durchgeführt. Als Aufstockung wurden jeweils 0,5 % gereinigtes Alu-Granulat 0,5-1 mm, 1-2 mm, 2-4 mm und 4-8 mm der ZAV Recycling AG verwendet. (Anmerkung: zur Vorreinigung des Granulats siehe 7.2.1.2) Das Granulat wurde außerdem vor dem Einmischen ca. eine Stunde in

Entschlackerwasser gelagert, um annähernd den passivierten Zustand herzustellen, wie er nach dem Entschlackerdurchgang besteht.

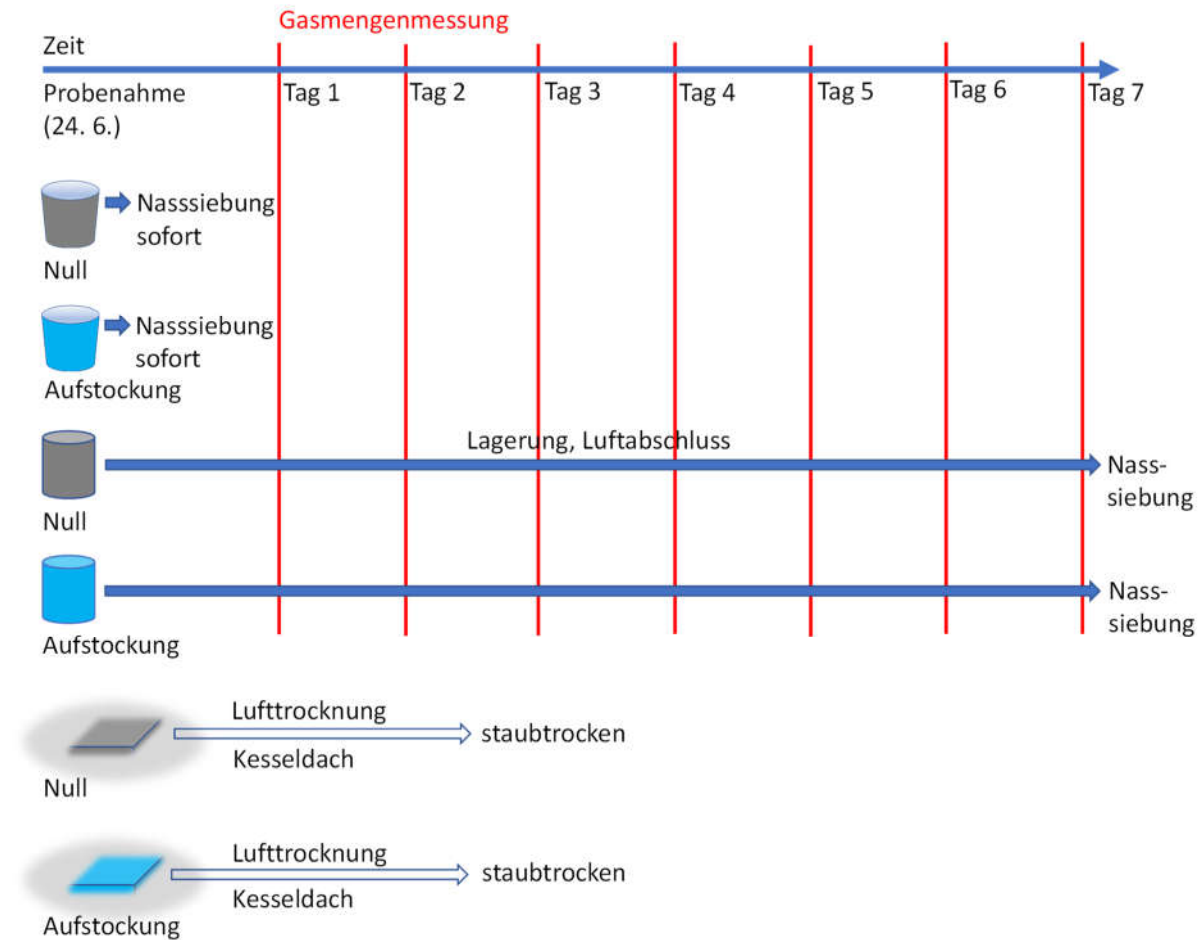


Abb. 94: Schlackenansätze vom 24. 6. 2021 und ihre Behandlung nach unterschiedlichen Varianten zur Bestimmung des Einflusses auf die Abscheidbarkeit von Alu-Metall.

Zwei identische Mengen zu den beiden nassgesiebten Proben wurden in luftdichte Blechkannen eingefüllt und an eine Gasmengenmessung angeschlossen. Das Gasvolumen (Wasserstoffgas aus der Aluminiumkorrosion) wurde jeden Tag einmal abgemessen. Diese Ansätze mit der Gasmengenmessung wurden nach sieben Tagen geöffnet und das Probenmaterial analog zur Behandlung der frischen Proben nassgesiebt. Ein weiteres Paar an Parallelproben wurde ohne Nasssiebung zur Trocknung auf dem Kesseldach auf PE-Folien aufgebracht. Dieses Material war nach ca. zwei Tagen staubtrocken. Am dritten Tag wurde es vom Kesseldach genommen und verpackt.

Am 27. 6. 2021 wurde aus einer frisch gezogenen Schlackenprobe wieder eine Teilmenge sofort nassgesiebt, eine weitere Teilmenge mit Aufstockung für einen Tag gelagert und eine weitere ohne Aufstockung zwei Tage bis zur Nasssiebung gelagert.

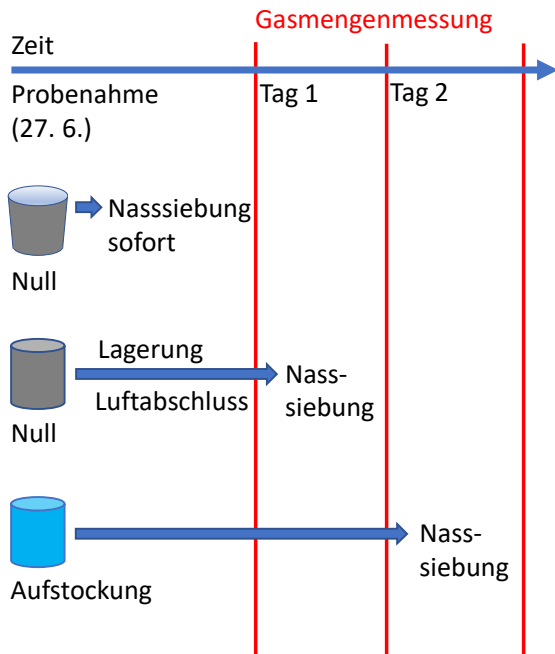


Abb. 95: Schlackenansätze vom 27. 6. 2021 und ihre Behandlung nach unterschiedlichen Varianten zur Bestimmung des Einflusses auf die Abscheidbarkeit von Alu-Metall.

Die getrockneten Proben aller Varianten wurden in die Korngrößenklassen 0,5-1 mm, 1-2 mm, 2-4 mm 4-8 mm und 8-16 mm gesiebt. Aus den Korngrößenfraktionen wurden dann die NE-Metalle mit dem Induktionsseparator in Technikum des ZAR separiert. (zur Arbeitsweise siehe unter 3.5.3; Anmerkung: Der Induktionsseparator ist nicht gut geeignet, um NE-Metalle aus Schlackenproben zu separieren, da das Probenmaterial extrem dünn gestreut werden muss. Die Schlackenkörner, die auf der linken Seite des Arbeitsbehälters liegenbleiben, sind dem NE-Metall, das nach rechts wandern soll, im Weg. Idealerweise wäre diese Separation mit der ZAR-Analysenmaschine durchgeführt und das NE-Metall daraus mit dem Induktionsseparator nachgereinigt worden. Beim Nachreinigen von NE-Metallkonzentraten am Induktionsseparator wandert die Mehrheit der Körner nach rechts und es bleiben nur wenige Schlackenkörner, die die Bewegung behindern.)

Aus Zeitgründen wurde nur die feinste Körnung 0,5-1 mm weiter untersucht, dazu wurde jeweils das Alu-Metall aus den NE-Fractionen mittels Dichtentrennung separiert. Zuvor wurden die Metalle jeweils mit verdünnter Alu-Beize kurz gespült. Die Alu- und NE-schwer-Fractionen wurden zum Teil mit dem Nadelhammer bearbeitet, um Mineralstoffkörner zu entfernen, die überraschenderweise (ebenfalls im Induktionsseparator springend) in die NE-Metallfraktionen gelangt waren.

Im Zuge der zweiten Versuchsstaffel zur Alu-Korrosion im Nassentschlacker wurden bei Limeco am 17. 3. 2022 zwei Kannen zur Korrosionsmessung mit Schlacke <16 mm angesetzt. Eine dieser Kanne wurde mit roher Schlacke <16 mm gefüllt, die zweite mit nassgesiebttem Material. Dieser Versuch sollte vor allem klären, ob das Alu-Metall in den nassgesiebtten Proben dennoch korrodiert. An den Kannen wurde über insgesamt 56 Tage die Gasbildung verfolgt.

8.4 Ergebnisse

8.4.1 Beschaffenheit des Probenmaterials

Die Proben, die sofort nassgesiebt und getrocknet wurden, ergaben ein rieselfähiges Schüttgut, ohne verklebte oder verklumpte Körner. Das Material ähnelt einer trockenen ausgetragenen Schlacke, allerdings mit leichtem Grauschleier auf den Körnern. Das NE-Metall ist frei von Schlackenanhaftungen, auch die Alu-Metallkörner mit stark strukturierten Oberflächen weisen keinerlei Anhaftungen auf. Die Alu-Körner sind aber mehlig angelaufen, wie das auch schon bei den Versuchen zur Korrosion im Entschlackerwasser beobachtet wurde.



Abb. 96: Detailaufnahme eines Alu-Metall-Korns in einer sofort nassgesiebten Schlackenprobenfraktion 4-8 mm.

Nach einem Tag Lagerung konnten immer noch saubere Körner beim Nasssieben erhalten werden, wenn sich auch der Schlamm nicht mehr einfach abspülen ließ, sondern die Bewegung beim Sieben für das Reinigen notwendig war. Nach zwei Tagen Lagerung konnten Schlamm und sandige Bestandteile nicht mehr vollständig aus den Vertiefungen stark strukturierter Oberflächen entfernt werden. (vergl. dazu die im Gegensatz völlig saubergespülten rauen Oberflächen der Körner in Abb. 96). Das betrifft auch Alu-Metallkörner, die oft stark strukturierte Oberflächen aufweisen. Die Proben, die fünf Tage oder 7 Tage gelagert wurden vor dem Nasssieben verhielten sich ähnlich. Die meisten Anhaftungen ließen sich zwar durch die mechanische Beanspruchung beim Nasssieben entfernen, es blieben aber jeweils raue Oberflächen und Vertiefungen von Körnern mit feiner Schlacke gefüllt. Die ohne Nasssiebung getrockneten Proben bildeten Aggregate, die aber von unerwartet niedriger Festigkeit waren. Diese Aggregate ließen sich leicht zerbröseln und beim Sieben lösten sich auch die Anhaftungen gut von den Körnern. Allerdings verblieben, so wie das bei den länger feucht gelagerten Proben in der Nasssiebung der Fall war, konkave Strukturen der Körner mit Schlacke gefüllt.

8.4.2 Abscheidbarkeit der NE-Metalle mit der Wirbelstromtechnik

Aus Zeitmangel wurden nur wenige der gewonnenen Probenfraktionen ganz untersucht. (das Minimum, um eine Entscheidung über die Vorgangsweise in einer Probenahmekampagne treffen zu können)

Wie oben unter 8.3 bereits erwähnt, stellte sich der Induktionsseparator als nicht gut geeignet heraus, um die Abscheidbarkeit der NE-Metalle, d.h. auch die Wiederfindung der Aufstockungen zu messen. Die absoluten Zahlen sind wahrscheinlich zu klein. Das Material hätte bei der Behandlung

mit dem Induktionsseparator jeweils mehrmals neu im Arbeitsgefäß verteilt werden müssen, um die NE-Metallkörner vollständig aus der aufgestreuten Schlacke auswandern zu lassen. Relativ zueinander zeigen die Ergebnisse aber die Veränderung der Abscheidbarkeit nach den verschiedenen Lagerungsdauern und Behandlungsvarianten an.

In der Abb. 97 ist die Wiederfindung des Alu-Granulats 0,5-1 mm aus den verschieden vorbehandelten Proben angegeben. Aus der Probe, die sofort nach dem Einmischen des Alu-Granulats nass gesiebt und getrocknet wurde, konnten knapp über 81 % des zugesetzten Granulats wiedergefunden werden. Bei der Probe, die nach zwei Tagen Lagerung nassgesiebt wurde, waren es 76 %, bei der Lagerung über sieben Tage 59 %. Bei der Probe, die nicht nassgesiebt, sondern gleich nach dem Einmischen des Alu-Granulats zum Trocknen aufgebracht wurde, konnten 50 % des Alu-Granulats wiedergefunden werden. Im Diagramm sind auch die Korngrößenklassen 0,2-0,5 mm und 0-0,2 mm angegeben. Das ist Alu-Metall, das beim Aufreinigen der NE-Fractionen vom Induktionsseparator mit dem Nadelhammer in diese Korngrößenklassen verschoben wurde. Es ist zu sehen, dass diese Anteile sehr klein sind. (Anmerkung: Alu 0,2-0,5 mm wurde gereinigt gewogen, der Rest 0-0,2 mm mit der Wasserstoffmethode bestimmt)

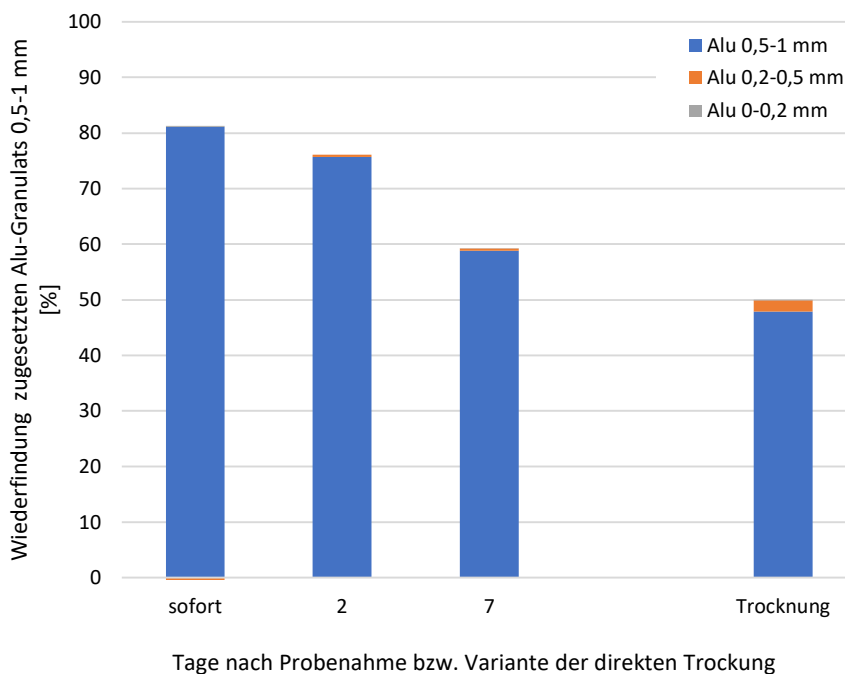


Abb. 97: Wiederfindung des zugesetzten Alu-Granulats nach sofortiger Nasssiebung, Nasssiebung nach zwei bzw. sieben Tagen Lagerung und der direkten Trocknung ohne Nasssiebung.

In der Abb. 98 ist gezeigt, wie sich die Bestimmung des original im Probenmaterial enthaltenen Alu-Metalls in der Probenfraktion 0,5-1 mm verhält. Bei dieser Betrachtung ist der Gehalt, der in der Probenvariante mit der sofortigen Nasssiebung gemessen wurde, als 100 % gesetzt. Es zeigt sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit der Bestimmung in der einen Tag gelagerten Probe. Nach einer Woche Lagerung sinkt das Ergebnis bei der selben Bestimmung auf 70 %. Im Probenmaterial, das nicht nassgesiebt, sondern direkt getrocknet wurde, sind 62 % des Werts aus der sofort nassgesiebten Probe bestimmt worden.

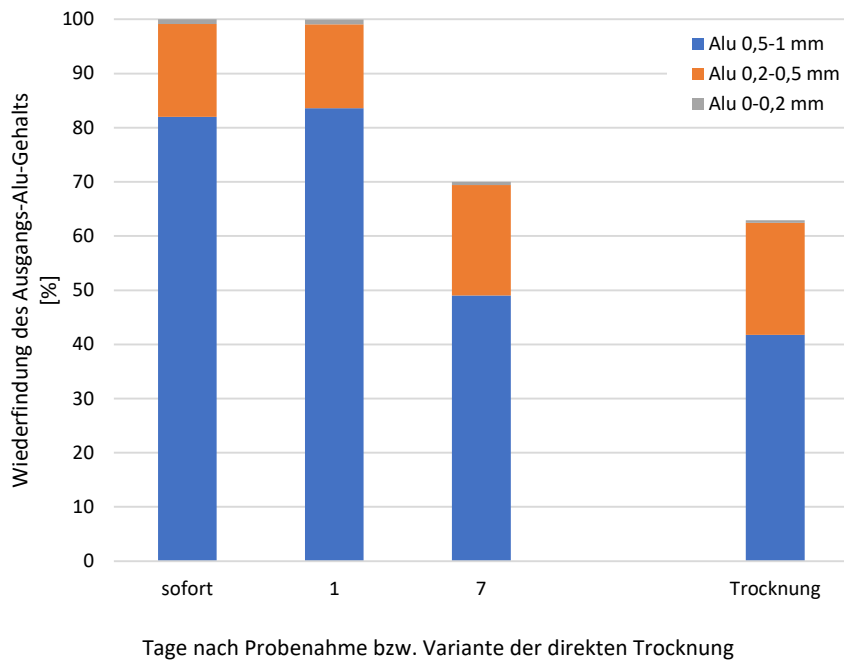


Abb. 98: Wiederfindung des original in der Schlacke enthaltenen Alu-Metalls 0,5-1 mm in den nassgesiebten Proben nach einem bzw. sieben Tagen Lagerung und der Probe, die direkt, ohne Nasssiegung getrocknet wurde. (Gehalte der sofort nassgesiebten Probe = 100 % gesetzt)

Im Zuge dieser Messungen sind die rohen NE-Metall-Fractionen 0,5-1 mm mit dem Nadelhammer bearbeitet worden. Wie die verschiedenfarbigen Abschnitte der Säulen in Abb. 98 zeigen, ist dabei im Fall der länger gealterten bzw. der ohne Nasssiegung getrockneten Probe ein höherer Anteil in die feinere Körnung 0,2-0,5 mm verschoben worden. Bei der eintägigen Lagerung tritt diese verstärkte Verschiebung nicht auf.

8.4.3 Alu-Korrosion während der Probenlagerung

Aus den täglichen Gasmengenmessungen (Wasserstoffvolumen) der in den Blechkannen eingeschlossenen Schlackenproben <16 mm wurden die dazu äquivalenten Mengen Alu-Metall, die korrodiert waren, berechnet. In der Abb. 99 sind die Verläufe von den Winterthurer Proben <16 mm aufgezeichnet. Angegeben ist dort das korrodierte Metall bezogen auf die TS der Proben, anders ausgedrückt sind das die %-Punkte, um die sich der Alu-Metallgehalt über die Zeit verringerte. Es ist zu sehen, dass beide nicht aufgestockte Proben („Nullprobe“) innerhalb von 24 h etwa 0,01 %-Punkte vom (unbekannten) Alu-Metallgehalt verloren haben. Der Verlauf ist annähernd linear. Nach zwei Tagen fehlen bei der Nullprobe vom 24. 6. 0,02 %-Punkte. (Anmerkung: Wie aus den Untersuchungen zur Alu-Korrosion im Entschlacker bekannt ist, ist hier ein logarithmischer Verlauf zu erwarten. Tatsächlich lässt sich eine logarithmische Kurve sehr gut anpassen, wenn die Vorlaufzeit berücksichtigt wird, d.h. die Zeit addiert wird, die das Alu-Metall vorher schon in Kontakt mit der nassen Schlacke war. Insbesondere an der blauen Punktreihe ist erkennbar, dass hier eigentlich eine sich abflachende Kurve vorliegt.) Obwohl von der Schlacke vom 27. 6. nur drei Messpunkte vorliegen (ein roter Punkt der Nullprobe und zwei schwarze von der Aufstockung) lassen sich die Schlacken beider Tage als sehr ähnlich bezeichnen. Die Probe vom 27. 6. wurde um 50 % stärker aufgestockt als diejenige vom 24. 6.. Der Abstand der schwarzen Punkte über den blauen Punkten passt sehr gut zu diesem Verhältnis aus 2 % und 3 % Aufstockung.

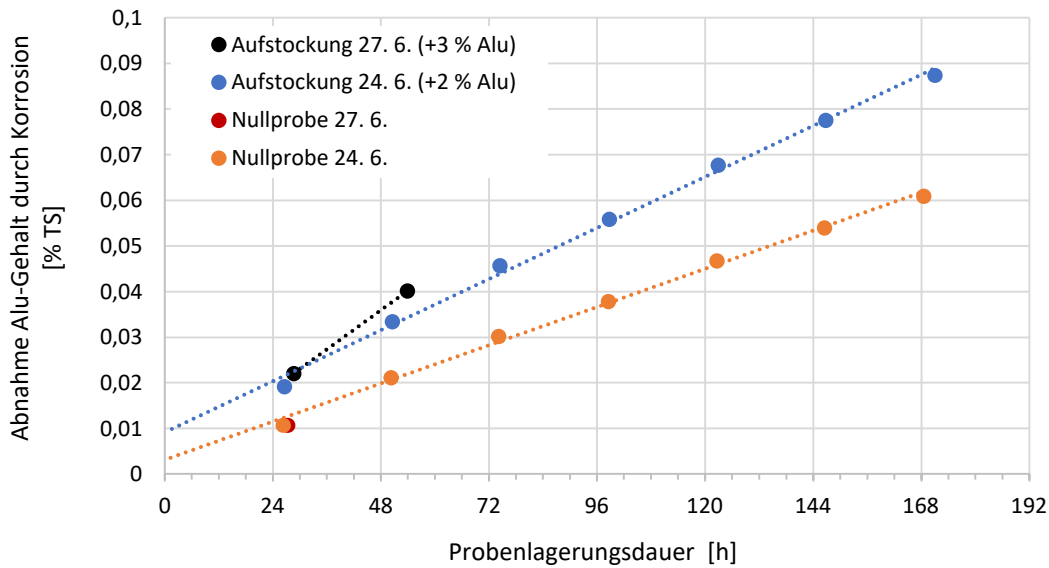


Abb. 99: Aluminiumkorrosion in gelagerten Proben über die Zeit mit und ohne Aufstockung mit Alu-Granulat. Angegeben sind die Werte in %-Punkten, um die sich der ursprüngliche und unbekannte Alu-Metallgehalt des Probenmaterials mit der Zeit verringerte.

Für kurze Lagerdauern von 1-2 Tagen ist also mit einer Unterschätzung des Alu-Metallgehalts von Proben <16 mm in einer Größenordnung von Hundertstel %-Punkten zu rechnen. Nachdem nicht bestimmt wurde, wie hoch der Alu-Metallgehalt in den Schlackenproben <16 mm tatsächlich war, kann der relative Verlust nur für die aufgestockte Menge angegeben werden. In der folgenden Abb. 100 ist der Korrosionsverlauf für die Menge der Aufstockung gezeigt. Es ist zu beachten, dass die Aufstockung willkürlich je 0,5 % Alu-Granulat 0,5-1 mm, 1-2 mm, 2-4 mm und 4-8 mm ausmacht, also in Summe 2 %. Bezogen auf diese 2 % als neue Bezugsgröße ist nach einem Tag 0,4 % verschwunden, das heißt absolut 0,008 %-Punkte von 2 %-Punkten.

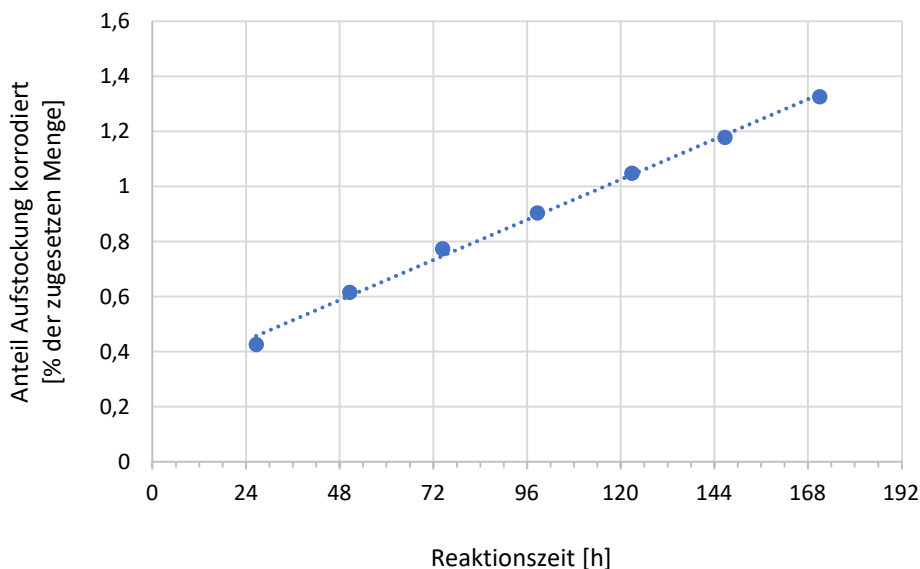


Abb. 100: Korrosion des zugesetzten Alu-Granulats 0,5-8 mm in gelagerten Proben <16 mm von KVA Winterthur über die Zeit. Angegeben ist der Anteil des zerstörten Metalls von der zugesetzten Menge.

Die am 17. 3. 2022 bei Limeco gestarteten Korrosionsmessungen mit roher und nassgesiebter Schlacke <16 mm gaben überraschende Ergebnisse in zweierlei Hinsicht (Abb. 101a und b) Erstens

sind die Korrosionsverluste geringer ausgefallen als in den Winterthurer Proben, obwohl auf Grund der Versuchsansätze mit den Entschlackerwässern eine stärkere Korrosion im Limeco-Ansatz erwartet wurde. Nach 48 h sind in der Limeco-Probe ca. 0,005 %-Punkte Alu-Metall verloren im Vergleich zu 0,02 %-Punkten bei der Schlacke der KVA Winterthur. Die zweite Überraschung betrifft die Korrosion im nassgesiebten Probenmaterial. Die Probe lieferte (wie erwartet) in den ersten 24 Stunden kein Wasserstoffgas (siehe Abb. 101a). Am zweiten Tag sprang die Korrosion aber an und erreichte bald eine Reaktionsgeschwindigkeit ähnlich der rohen Probe. Um das Verhalten weiter zu verfolgen, wurden die Gasmessungen fortgesetzt (Abb. 101b). Die nassgesiebte Probe hat in der zweiten Woche die rohe Probe in der Korrosion eingeholt und behielt eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit über die Beobachtungsdauer von 56 Tagen, während die rohe Probe den typischen degressiven Verlauf zeigte.

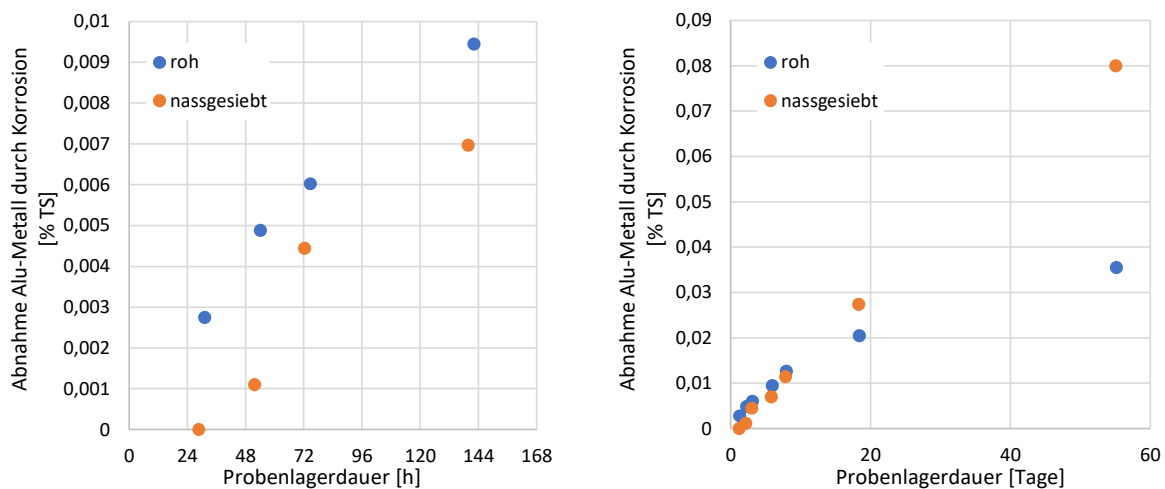


Abb. 101a und b: Aluminiumkorrosion in gelagerten Proben von Limeco über die Zeit, rohes und nassgesiebtes Material <16 mm. Angegeben sind die Werte in %-Punkten, um die sich der ursprüngliche Alu-Gehalt des Probenmaterials mit der Zeit verringert. Links die Phase der ersten Tage, rechts die ganze Beobachtungsdauer von 56 Tagen.

Die Nasssiebung erzielt offensichtlich den gewünschten Effekt, dass die Korrosion unmittelbar gestoppt wird. Allerdings scheint genug Alkalinität in der gewaschenen Schlacke vorhanden zu sein, dass die Korrosion wieder anspringt, wenn die Proben nass unter Luftabschluss (d.h. auch ohne Kohlensäurezutritt) gelagert werden.

Insgesamt ist mit sehr niedrigen Verlusten im Bereich von Hundertstel % Alu-Metall zu rechnen, wenn Proben ab Nassentschlacker gezogen und über ein bis zwei Tage gelagert werden. Eine längere Lagerung von Probenmaterial, das für die ZAR-Analyse vorgesehen ist, ist wegen der beginnenden Verschmutzung der Metalle ohnehin zu vermeiden.

8.5 Fazit aus den Vorversuchen zur Bestimmung von Alu-Metall in Nassschlackenproben

Die Nasssiebung frischen Probenmaterials mit anschließender Lufttrocknung in warmer Umgebung (Kesseldach) liefert rieselfähige Proben, in denen die NE-Metalle sauber vorliegen. Dieses Probenmaterial scheint gut für die Analyse nach der ZAR-Methode, auch für vergleichende Analysen zu Trockenschlackenproben geeignet zu sein.

Nach 24 Stunden Lagerung lassen sich rohe Schlackenproben immer noch in der gleichen Qualität vorbehandeln wie frisch gezogene. Nach 48 Stunden hat aber das Anbinden von feinen Bestandteilen an Metallen und Schlackenkörnern bereits eingesetzt, sodass Verschmutzungen in Vertiefungen von

Metall- und Schlackenkörnern beim Nasssieben nicht mehr vollständig entfernt werden können. Das Probenmaterial sollte daher möglichst innerhalb von 24 Stunden nassgesiebt werden.

Anmerkung: *In der zweiten Kampagne wurden Proben nassgesiebt und alternativ auch sofort getrocknet. Die ZAR-Analyse ergab für beide Varianten im Körnungsbereich 1-16 mm übereinstimmende Ergebnisse (siehe 4.4). Das Kornband 0,2-1 mm wurde in diesem Vergleich aber nicht untersucht. Wahrscheinlich ist die im Vorversuch gewählte Methode, das NE-Metall am händischen Induktionsseparator aus der Schlacke abzuscheiden, auch störungsanfälliger als die Abscheidung am 'richtigen' Wirbelstromabscheider bei der ZAR-Analyse. (Am Wirbelstromabscheider werden die NE-Metallteilchen nicht von Schlackenteilchen behindert. Am Induktionsseparator müssen die NE-Metallteilchen aber durch die aufgestreuten Schlackenteilchen auswandern.) Das heißt, die Untersuchung im Vorversuch hinsichtlich der Einschränkung der Abscheidbarkeit war wahrscheinlich empfindlicher als es die ZAR-Analyse tatsächlich ist.*

Die Korrosionsverluste während eines Tages oder zweier Tage Lagerung unbehandelter Proben sind gering. Wahrscheinlich bewegen sich die Verluste im Bereich von Hundertstel %-Punkten Aluminium-Gehalt.

9 Zitierte Quellen

- BAFU (Hrsg.) (2017): Analysenmethoden im Abfall- und Altlastenbereich. Stand 2017. Bundesamt für Umwelt. Bern. Umwelt Nr. 1715.
- Gy, P. M. (1992): Sampling of Heterogeneous and Dynamic Material Systems. Elsevier. Amsterdam, New York.
- Hartung, J., Eipel, B., Klösener, K.-H. (2009): Statistik. Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik. 15. Auflage. De Gruyter Oldenbourg, München.
- Hedenstedt, A., Hjornhede, A., Ryde, D., Johansson, I., Fedje, K. K. (2016): Korrosion vid lagring av slagg från avfallsförbränning. Rapport 2016:304, Stockholm.
- Ilyas, A., Badshah, M., Praagh, M. V., Persson, K. M. (2010): Evaluation of H₂ Gas Production from MSWI Bottom ash. Proceedings Venice 2010, Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste. Venice, Italy. Herausgegeben von CISA, Environmental Sanitary Engineering Centre, Italy.
- Matosa, A. M., Sousa-Coutinhob, J. (2022): Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash Recycling in Concrete: Preliminary Approach with Oporto Wastes. Construction and Building Materials, Vol. 323.
- Nithiya, A., Saffarzadeh, A., Shimaoka, T. (2018): Hydrogen gas generation from metal aluminum-water interaction in municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash. Waste Management, Vol. 73: 342-350.
- Vateva, I., Laner, D. (2020): Grain-Size Specific Characterization and Resource Potentials of Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) Bottom Ash: A German Case Study. Resources 2020, (9): 66.
- De Vries, W., Rem, P. C., Berkhout, P. (2009): ADR: A new method for dry classification. In: Proceedings of the ISWA International Conference, Lisbon, Portugal, 12 October–15 October 2009, pp.103–113.
- ZAR (Hrsg.) (2014): Methodenband. Probenahme, Probenaufbereitung und Analyse fester Rückstände der thermischen Abfallbehandlung und deren Aufbereitungsprodukten. ZAR Zentrum für nachhaltige Abfall- und Ressourcennutzung. Hinwil.
- ZAV Recycling AG (2021): Geschäftsbericht 2020. ZAV Recycling AG, Hinwil (Hrsg.). Verfasser: Horst Meier, Dr. René Müller.

10 Begriffsbestimmungen

Analysenprobe, Probe im analysenfertigen Zustand, geeignet für die eigentliche Messung; aus der Analysenprobe wird die Einwaage zur Analyse (die Testportion) entnommen

Bachema-Methode, Bestimmungsmethode für NE-Metalle, Fe-Metalle und Unverbranntes der Körnung >1 mm in KVA-Schlacken; Weiterentwicklung der BAFU-Methode durch die Bachema AG. Es besteht keine Einschränkung der untersuchten Schlackenkörnung, es werden Metalle und Unverbranntes der Korngröße >1 mm bestimmt. Die "NE-Metalle" der Bachema-Methode beinhalten auch den VA-Stahl.

BAFU-Methode, Bestimmungsmethode F-23 für die Gehalte „partikulärer Metalle“ in KVA-Schlacken nach dem Methodenband des BAFU (BAFU, Hrsg. 2017) Es gilt dabei eine Einschränkung der untersuchten Schlacken-Körnung auf <16 mm. Es werden die Fe- und NE-Metalle 2-16 mm aus der Schlackenfraktion <16 mm ausgewiesen. Die Bezugsmasse für die Metallgehalte ist die Masse der Probenfraktion <16 mm. Die "NE-Metalle", die in der BAFU-Methode bestimmt werden, beinhalten auch den VA-Stahl.

Fe-Metall, alle stark ferromagnetischen Metalle, Stahl oder Gusseisen; enthält auch hochlegierte Werkstoffe, falls stark ferromagnetisch wie bestimmte Rostfrei-Sorten

Inkrement, bloße Teilmenge der zu charakterisierenden Menge; korrekt abgetrennter Ausschnitt aus der Grundgesamtheit, der für sich allein noch nicht die zu charakterisierende Menge repräsentiert. Manchmal (inkorrekt) auch als „Einzelprobe“ bezeichnet

NE-Metalle, Nichteisenmetalle, Sammelbegriff über alle Metalle die nicht Eisenwerkstoffe sind, z.B. Leichtmetalllegierungen, Buntmetalle, etc. nicht aber VA-Stahl. (Anmerkung: Bachema- und BAFU-Methode ordnen VA-Stahl zu den NE-Metallen.)

„**NE-Metalle**“, Summe aus NE-Metall und VA-Stahl, der Ausdruck „NE-Metalle“ wird in der Branche manchmal in dieser Weise verwendet, auch in der Definition der „NE-Metalle“ in der BAFU- und Bachema-Methode

Probe, Teilmenge einer zu charakterisierenden Menge, die die Eigenschaften der zu charakterisierenden Menge in definierter, aussagekräftiger Weise abbildet, meist aus Inkrementen zusammengestellt

rsd, relative Standardabweichung, auch Variationskoeffizient

VA-Stahl, Sammelbegriff für meist rostfreie Stahlsorten, die nicht oder nur schwach ferromagnetisch sind; enthält nicht nur eigentlichen VA-Stahl, sondern auch andere korrosionsbeständige oder hitzefeste Stahlsorten, Nickelbasislegierungen etc., enthält aber nicht ferromagnetische Rostfrei-Sorten; Kriterium der Zuordnung ist der Magnetismus.

ZAR-Methode, Bestimmungsmethode für NE-Metalle in KVA-Schlacken mittels Wirbelstromabscheidetechnik. Eigenentwicklung des ZAR (Stiftung Zentrum für nachhaltige Abfall- und Ressourcennutzung, Hinwil) Die Methode ist eine gravimetrische Bestimmung der NE-Metalle durch Darstellen der NE-Metalle ab 0,2 mm Korngröße aus dem Probenmaterial in einer der großtechnischen NE-Metallabscheidung nachgestellten Behandlungsfolge aus (1) Abscheidung magnetischer Komponenten, (2) Gewinnen eines NE-Metallkonzentrats am Wirbelstromabscheider und (3) Nachreinigung des Konzentrats im Induktionsfeld. In Schritt (2) wird das vollständige Ausbringen des NE-Metalls durch wiederholte Behandlung angestrebt. Die

ZAR-Methode misst das im jeweiligen Zustand der Probe maximal mit der Wirbelstromabscheidetechnik abtrennbare NE-Metall.

11 Anhang I

Untersuchungskonzept für die vergleichende Analyse der fünf KVA-Schlacken

Im Folgenden ist beschrieben, welcher Aufbau für die Untersuchung zusammengestellt wurde und wie sich dieser Aufbau begründet.

11.1 Anforderungen an das Untersuchungskonzept und Vorgehen zur Entwicklung des Konzepts

Die NE-Metallgehalte der fünf KVA-Schlacken sollen mit einem statistischen Testverfahren verglichen werden, um die Signifikanz unterschiedlicher Gehalte von KVA zu KVA feststellen zu können. Der Untersuchungsplan muss daher eine Datenstruktur liefern, die auf ein auszuwählendes statistisches Testverfahren passt. Außerdem muss die Genauigkeit der Messergebnisse gut genug sein, damit eine vorgegebene Differenz von 0,5 %-Punkten der NE-Metallgehalte von KVA zu KVA noch als signifikant bei einem Signifikanzniveau von 90 % erkannt werden kann. (gemäß Zielsetzung)

Eine weitere Anforderung an den Untersuchungsplan ist, dass die Verlässlichkeit der Untersuchungsmethode bei der ersten Probenahmekampagne festgestellt werden soll, um bei einer Wiederholung erforderlichenfalls Verbesserungen oder Vereinfachungen vornehmen zu können.

Für die Entwicklung des Untersuchungsplans muss also zuerst das passende statistische Testverfahren gewählt werden. Daraus ergibt sich die Datenstruktur, in der die Messergebnisse vorliegen müssen. Wenn die Struktur definiert ist, kann der erforderliche Datenumfang sowie die erforderliche Genauigkeit dieser Daten bestimmt werden. Schließlich können nach diesen Vorgaben die praktischen Arbeiten mit Probenmasse etc. geplant werden. Dazu ist es erforderlich, dass alle wesentlichen Quellen der Unsicherheiten und Streuungen identifiziert, ausreichend quantifiziert und steuerbar sind.

11.2 Auswahl des statistischen Auswerteverfahrens, erforderliche Datenstruktur und daraus abgeleitetes Untersuchungsschema

Die NE-Metallgehalte von allen fünf Schlacken sollen paarweise miteinander verglichen werden, um etwaige Unterschiede von KVA zu KVA feststellen zu können. Das ergibt insgesamt 10 Vergleiche nach folgendem Schema:

Tab. 77: Vergleichsschema für den paarweisen Vergleich der NE-Metallgehalte der Schlacken von fünf KVA.

	KVA 1	KVA 2	KVA 3	KVA 4	KVA 5
KVA 1	---	1 vs. 2	1 vs. 3	1 vs. 4	1 vs. 5
KVA 2	---	---	2 vs. 3	2 vs. 4	2 vs. 5
KVA 3	---	---	---	3 vs. 4	3 vs. 5
KVA 4	---	---	---	---	4 vs. 5
KVA 5	---	---	---	---	---

Es ist das Ziel, den „typischen“ NE-Metallgehalt je KVA zu bestimmen und die fünf typischen Werte untereinander zu vergleichen. Die Schlacken stellen Materialströme dar, die über die Zeit veränderlich sind. Die einfachste Möglichkeit, „typische“ NE-Metallgehalte zu bestimmen und zu vergleichen, ist es, zu mehreren Zeiten (in mehreren Probenahmekampagnen) zu messen und Durchschnittswerte und Streuungen daraus zu berechnen. Mit dem Werkzeug des Mittelwertvergleichs kann die statistische Signifikanz von Differenzen von KVA zu KVA festgestellt werden. (Zum statistischen Testverfahren siehe Punkt 11.4.)

Um die Verlässlichkeit der Bestimmungsmethodik zu prüfen, müssen im Untersuchungsplan Wiederholungen von Bestimmungen eingebaut werden. Unter „Bestimmung“ wird hier die ganze Kette an Arbeitsschritten von der Probenahme bis zur fertigen Analyse bezeichnet. Die Wiederholstreuung zu prüfen, passiert sinnvollerweise gleich im Zuge der ersten Bestimmungskampagne. Dazu muss allerdings die Planung und Vorbereitung so verlässlich sein, dass bei der ersten Durchführung die angestrebte Wiederholstreuung auch mit hoher Wahrscheinlichkeit erreicht werden kann. Es ist bekannt, dass unter Einzelprobenahmen oder selbst bei aufeinander folgenden Tagesmischproben große Schwankungen im NE-Metallgehalt auftreten können. Aus diesem Grund werden jeweils (Misch-) Proben, die über eine Probenahmekampagne hinweg erzeugt werden, zur Analyse gebracht. (Zur Festlegung der Kampagnendauer siehe Punkt 11.6.1.)

Das Untersuchungskonzept, das sich unter der Zielsetzung und den oben genannten Gegebenheiten ergibt, ist auf der nächsten Seite veranschaulicht (Abb. 102). Die Kennzeichen sind folgende:

- (1) Es werden jeweils Probenahmekampagnen von 2-3 Wochen Länge durchgeführt, um "robuste" Durchschnittswerte über 2-3 Wochen zu erhalten, die geeignet sind, langfristige Schwankungen über Monate und Jahre zu beobachten.
- (2) Bei der ersten Kampagne werden jeweils zwei Proben je KVA (Mischprobe „A“ und „B“) hergestellt und analysiert, um die Sicherheit der Bestimmung mithilfe der Streuung zwischen diesen Parallelen zu überprüfen.
- (3) Bei der ersten Kampagne werden die fünf Schlacken auf Basis der Einzelwerte von A- und B-Proben an Hand von Mittelwertvergleichen auf signifikante Unterschiede geprüft, wobei die Aussagekraft auf die Kampagne beschränkt bleibt und die NE-Metallgehalte (und die Differenzen untereinander) noch nicht als „KVA typisch“ bezeichnet werden können.
- (4) Es wird zu einem späteren Zeitpunkt eine zweite Kampagne durchgeführt (mindestens), um zu prüfen, ob sich die in der ersten Kampagne bestimmten NE-Metallgehalte und mögliche Differenzen zwischen den KVA als „typisch“ herausstellen oder nicht. Für die weitere Kampagne oder weitere Kampagnen reicht jeweils eine Probe pro KVA, falls sich in der ersten Kampagne die angestrebte Genauigkeit der Bestimmungsprozedur einstellt. Die Messwerte aus den einzelnen Kampagnen werden über Mittelwertvergleiche von KVA zu KVA auf signifikante Unterschiede geprüft.

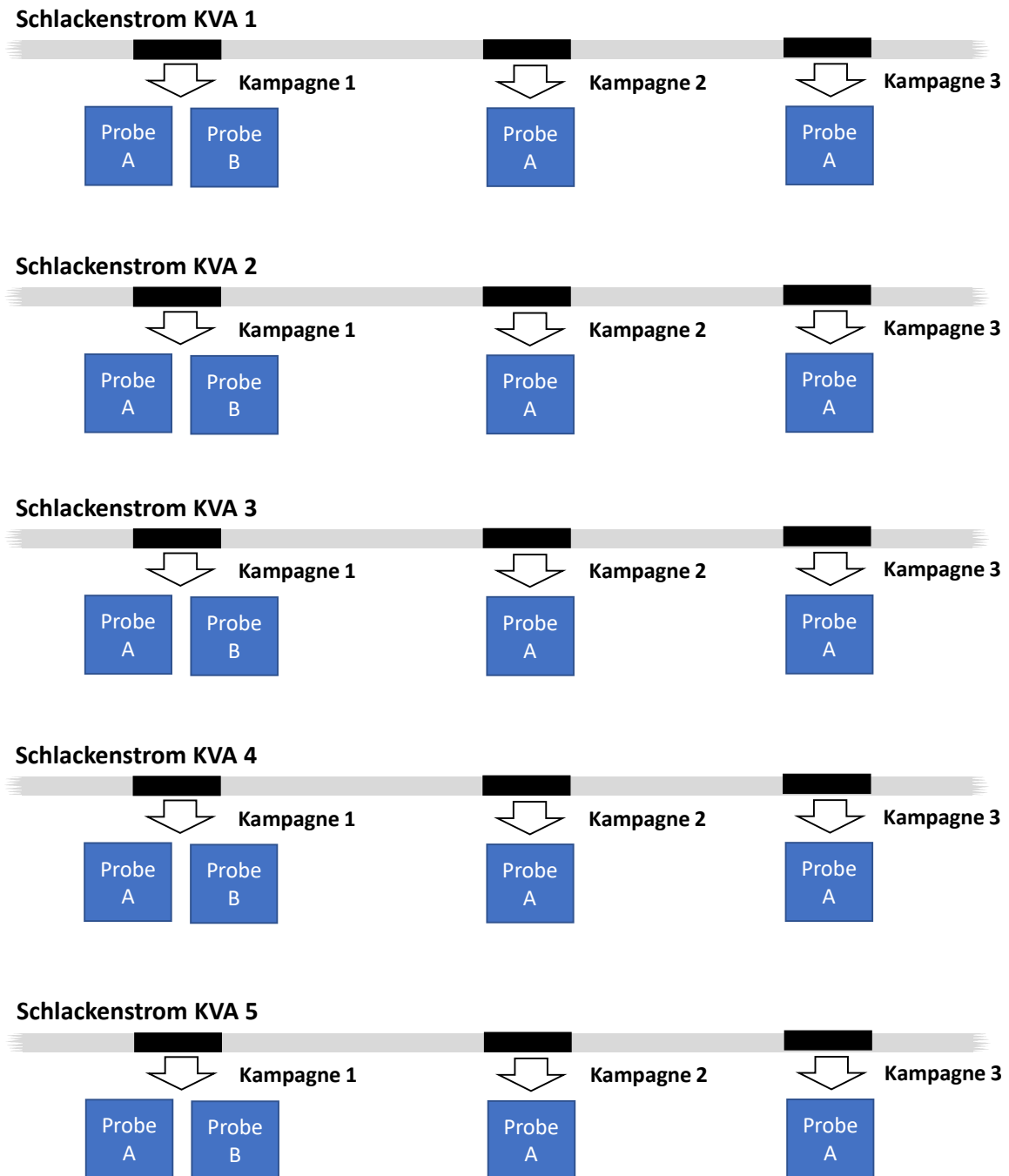
Es ist wichtig, die Aussagekraft der verschiedenen Ergebnisse aus diesem Untersuchungsschema zu beachten:

Erste Probenahmekampagne

Die NE-Metallgehalte der ersten Probenahmekampagne werden von KVA zu KVA mit einem Mittelwertvergleich auf signifikante Unterschiede geprüft. Allerdings beschränkt sich dabei die Aussagekraft auf den Vergleich der NE-Metallgehalte innerhalb genau dieser z.B. drei Wochen der Probenahmekampagne. Vom Mittelwertvergleich der ersten Probenahmekampagne allein kann noch nicht darauf geschlossen werden, ob in einer weiteren Untersuchungsperiode ähnliche Ergebnisse entstehen würden. Das heißt, es lässt sich nicht prüfen, ob die NE-Metallgehalte der ersten Kampagne bei den KVAs als "typisch" gewertet werden können oder nicht. Signifikanz in den Ergebnissen der ersten Kampagne bedeutet "signifikant innerhalb des ersten Probenahmezeitraums", aber nicht darüber hinaus.

Um die NE-Metallgehalte aus der ersten Probenahmekampagne relativ zueinander von KVA zu KVA als typisch oder untypisch einzuordnen, ist unter Umständen keine weitere Probenahmekampagne erforderlich. Möglicherweise gelingt es auch, mit zusätzlichen Datenquellen z.B. den langjährigen Messungen im Zuge des „Schlackenmonitorings“ die Messdaten aus der ersten Kampagne als „typisch“ oder „zufällig“ einzuordnen.

Zeit



doppelte Bestimmung bei Kampagne 1:
Bestimmung der Wiederholstreuung der Bestimmungsmethode

weitere Kampagnen mit Einfachbestimmung,
falls Unsicherheit der Bestimmungsmethode in erster Kampagne Zielwert erfüllt

Abb. 102: Grundstruktur des Untersuchungskonzepts für die vergleichende Schlackenanalyse.

Messreihe aus zwei oder mehr Probenahmekampagnen

Erst mit einer zweiten Probenahmekampagne kann statistisch geprüft werden, ob die Schlacken von den fünf KVA tatsächlich „typische“ NE-Metallgehalte aufweisen bzw. sich „typisch“ voneinander unterscheiden. Mit dem Umfang aus zwei Kampagnen ist allerdings nur ein niedriges Signifikanzniveau zu erreichen, wenn sonst keinerlei Informationen aus anderen Datenquellen über typische Gehalte oder Schwankungen über Monate vorliegen. Absicherbar sind mit einem t-Test, der in diesem Fall anzuwenden ist, ca. 30 % Unterschied (also Differenzen im Bereich ca. 1-1,5 %-Punkte NE-Metall) bei einem Signifikanzniveau von 90 % (siehe Punkt 11.4.2). Mit jeder weiteren Kampagne, d.h. jedem zusätzlichen Einzelwert je KVA nimmt die Sicherheit der durchschnittlichen NE-Gehalte je KVA zu, genauso wie die Sicherheit der Unterscheidbarkeit von KVA zu KVA. Die Zunahme an Sicherheit bzw. Abnahme der Streuungen ist aber degressiv, d.h. die ersten Einzelwerte bringen sehr viel Informationsgewinn, jeder weitere Wert immer weniger.

Wenn nur eine Probenahmekampagne durchgeführt wird, ist es nur möglich, statistische Vergleiche auf Basis von Annahmen über die zeitlichen Schwankungen der NE-Metallgehalte zu rechnen. In diesem Fall wäre zu prüfen, ob aus existierenden Daten (Schlackenmonitoring, Meldedaten über verwertete Mengen etc.) diese Informationen über zeitliche Schwankungen gewonnen werden können, oder zumindest belastbare Schätzung über die maximalen Schwankungen.

11.3 Prüfen und Überarbeiten der Bestimmungsmethode

Bei der ersten Probenahmekampagne wird mittels doppelt ausgeführter Bestimmung die Wiederholstreuung der Bestimmungsmethode insgesamt geprüft. Wenn die angestrebte Genauigkeit erreicht wird, ist die Bestimmungsmethode für Einfachbestimmungen bei den weiteren Kampagnen geeignet. Falls nicht, müssten die wahrscheinlichen Fehlerquellen entweder vor einer zweiten Kampagne separat untersucht und ausgeräumt werden, oder es werden im Zuge der zweiten Kampagne die fehleranfälligen Schritte verbessert und gezielt mehrfach ausgeführt, um die Wiederholbarkeit erneut zu testen.

Bei der doppelten Bestimmung der NE-Metallgehalte je KVA in der ersten Kampagne wird die ganze Kette an Schritten in einem Stück wiederholt, indem Probe A und B identisch gewonnen und behandelt werden. Falls die Endergebnisse nicht die gewünschte Genauigkeit erreichten, ist es bei diesem Vorgehen nicht möglich, die Fehlerquelle in der Kette an Schritten aus den Messdaten heraus zu finden. Um das zu ermöglichen, müssten innerhalb der Behandlungsketten von A und B weitere parallele Bearbeitungsstränge angelegt werden. Nur so wäre es möglich, Streuungsquellen isoliert zu betrachten und in einer Varianzkomponentenanalyse einzeln zu quantifizieren. Diese Vorgangsweise würde den Aufwand der Schlackenanalyse allerdings vervielfachen. Auf Grund der großen Erfahrung bei den für die Ausführung verantwortlichen Personen ist aber damit zu rechnen, dass fehleranfälliges Arbeiten oder beeinträchtigende Umstände erkannt werden und nach Maßgabe der Möglichkeiten auch gleich korrigiert werden.

Auch wenn sich in der ersten Kampagne die Bestimmungsmethode als „geeignet“ herausstellt, ist eine Überarbeitung der Methode vor einer zweiten Kampagne wahrscheinlich. Die erste Kampagne muss mit einem Sicherheitspolster bei den Probenmassen und auch beim Aufwand mancher Bearbeitungsschritte durchgeführt werden, weil konkrete Erfahrungswerte für diese fünf Schlacken fehlen. Mit den Erfahrungen aus der ersten Kampagne sollten die Probenmassen und die Bearbeitungsschritte optimiert und der Aufwand je Bestimmung gegenüber der ersten Kampagne reduziert werden können.

11.4 Mittelwertvergleich auf Basis normalverteilter Einzelwerte

Der einfachste und gebräuchlichste statistische Test, um Unterschiede zwischen zwei Grundgesamtheiten festzustellen, ist der Mittelwertvergleich auf Basis Normalverteilung. Es ist zu erwarten, dass Einzelwerte von NE-Metallgehalten, die aus Mischproben von Probenahmekampagnen gemessen werden, normalverteilt oder zumindest annähernd normalverteilt sind. Es ist nicht zu erwarten, dass in den Zeitreihen starke langfristige Trends vorliegen, die gegen einen zufallsgleichen Verlauf im (noch nicht definierten) Betrachtungszeitraum über mehrere Probenahmekampagnen sprechen. Somit kann dieses Testverfahren auf die Fragestellung angewendet werden ungeachtet dessen, dass es sich um Zeitreihen handelt.

Der statistische Test prüft, ob sich die verglichenen NE-Metallgehalte unter den Messbedingungen signifikant unterscheiden, oder ob sie "nicht unterscheidbar" sind. Eine genaue Beschreibung der Testmethode findet sich z.B. in Hartung et al. (2009) Seite 505ff. Die Nullhypothese dieses Tests ist, dass die beiden Mittelwerte, die verglichen werden, nicht verschieden sind:

$$\mu_X = \mu_Y$$

mit

μ_X, μ_Y tatsächlicher (unbekannter) NE-Metallgehalt bei KVA X, KVA Y

Die Testgröße errechnet sich wie folgt

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{\frac{\sigma_X^2}{n_X} + \frac{\sigma_Y^2}{n_Y}}}$$

mit

t Testgröße,

\bar{x}, \bar{y} Mittelwert aus Schlacke KVA X, KVA Y,

σ_X^2, σ_Y^2 Varianz unter Einzelwerten KVA X, KVA Y, als bekannt vorausgesetzt,

n_X, n_Y Stichprobenumfang bei KVA X, KVA Y (=Anzahl Einzelwerte bzw. Proben).

Je nach gewähltem Signifikanzniveau existieren kritische Werte für die Testgröße. Sobald ein kritischer Wert von der Testgröße überschritten wird, ist angezeigt, dass die Nullhypothese abzulehnen ist und sich die beiden Grundgesamtheiten (hier die Schlacken mit ihren NE-Metallgehalten) zum gewählten Signifikanzniveau unterscheiden. Die kritischen Werte sind Quantile der Standardnormalverteilung

$\pm z_{1-\alpha/2}$ kritischer Wert zur Teststatistik t

mit

z Vielfaches der Standardabweichung,

α Signifikanzniveau (Irrtumswahrscheinlichkeit).

Für die Signifikanzniveaus 90 % bzw. 95 % (entsprechend 10 % und 5 % Irrtumswahrscheinlichkeit) betragen die kritischen Werte $\pm 1,64$ und $\pm 1,96$.

11.4.1 Erste Probenahmekampagne: Mittelwertvergleich mit „bekannter“ Standardabweichung - Verwenden von Vorinformation

Die oben angeführte Variante des Mittelwertvergleichs setzt voraus, dass die Standardabweichungen (bzw. Varianzen) bekannt sind, d.h. dass die Genauigkeit der Bestimmungsmethode bekannt ist. Das ist strenggenommen hier nicht der Fall. Es wird auch nicht versucht, die Genauigkeit im Analysenprojekt empirisch zu messen, da der Aufwand dazu viel zu groß wäre. Es ist aber auch falsch,

die Standardabweichungen als „unbekannt“ einzustufen. Die Planung des Analysenprojekts zielt darauf ab, die Streuungen mit hoher Sicherheit auf ein vorgegebenes, akzeptables Niveau zu bringen. Freilich ist es zum Start der Untersuchung ungewiss, ob dieses Ziel in der praktischen Umsetzung erreicht wird. Jedenfalls aber werden Erfahrungswerte ähnlicher Untersuchungen, Literaturdaten und theoretische Schätzungen dazu verwendet, Streuungsquellen zumindest größenordnungsmäßig zu quantifizieren und durch entsprechende Maßnahmen im Untersuchungsplan auf das akzeptierte Niveau zu drücken. Insofern kann der „Zielwert“ an Genauigkeit bzw. Streuung als eine „bekannte“ Standardabweichung verstanden werden. Konkret wird folgende Vorgangsweise im Umgang mit den Standardabweichungen gewählt, um in dieser Schlackenuntersuchung Mittelwertvergleiche und Konfidenzintervalle zu berechnen:

Als Zielwert für die Wiederholstreuung der Bestimmung wird in der Planung 8,5 % rsd festgelegt (siehe unten bei 11.5). Das ist das Streuungsausmaß bei dem 0,5 %-Punkte Differenz bei den NE-Metallgehalten zwischen zwei KVA noch mit 10 % Irrtumswahrscheinlichkeit als signifikanter Unterschied erkannt werden. (Wenn je zwei Proben je KVA gemessen werden.) Als Ergebnisse aus der ersten Probenahmekampagne werden je KVA zwei Messwerte vorliegen, d.h. fünf Wertepaare insgesamt. Die einzelnen Standardabweichungen, die sich innerhalb der Wertepaare, d.h. je KVA jeweils berechnen lassen, sind aber für sich wenig aussagekräftig. Standardabweichungen, die aus nur zwei Werten berechnet werden, sind ihrerseits sehr zufallsbehaftet. Es werden daher alle fünf Standardabweichungen „gepoolt“, d.h. zusammengefasst, um pauschal über alle fünf KVA die Wiederholstreuung der Bestimmungsmethode zu ermitteln. Das Zusammenfassen erfolgt mit den relativen Standardabweichungen, indem aus den quadrierten Werten (Varianzen) der arithmetische Mittelwert gebildet wird:

$$s_{pool} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^5 s_i^2}{5}}$$

mit

s_{pool} gepoolte Standardabweichung für die Wiederholstreuung der Bestimmung über alle fünf KVA,
 s_i Standardabweichung für die Wiederholstreuung der Bestimmung bei KVA i (von 1-5).

Anmerkung: Das „Poolen“ von Streuungsangaben ist zulässig, wenn die tatsächlichen, aber unbekanntem Streuungen, die quantifiziert werden sollen, mindestens ähnlich sind. Im gegenständlichen Untersuchungsaufbau kann das zwar empirisch nicht überprüft werden (wegen zu geringer Probenzahlen), trifft aber trotzdem zu, weil für jede KVA der gleiche Zielwert für die Wiederholstreuung in der Planung festgelegt wurde. Aus den Ergebnissen lässt sich wegen des Minimal-Probenumfanges von 2 Proben je KVA nicht feststellen, ob eine besonders hohe oder tiefe Wiederholstreuung bei einer KVA zufällig entstanden ist, oder in Folge des KVA-spezifischen Untersuchungsplans. Um das festzumachen, wäre ein Mehrfaches der Probenanzahlen erforderlich. Insofern ist in dieser Untersuchung der über alle KVA gepoolte Wert der „bessere“ Wert für jede einzelne KVA als die stark zufallsbehafteten individuellen Standardabweichungen je KVA.

Die gepoolte Standardabweichung kann naturgemäß die tatsächlichen individuellen Standardabweichungen je KVA über- oder unterschätzen. Um zu verhindern, dass die Streuungen und damit die Unsicherheiten der Ergebnisse unterschätzt werden, wird die gepoolte Standardabweichung nicht pauschal verwendet, sondern nur dann, wenn die individuelle Standardabweichung je KVA niedriger ist als die gepoolte. Die Anwendungsregeln sind wie folgt:

Tab. 78: Anwendungsregeln für die Verwendung gepoolter, oder je KVA individueller Standardabweichungen für die Berechnung von Konfidenzintervallen und Mittelwertvergleichen.

Bedingung	angewendeter Wert
$S_i > S_{pool}$	S_i
$S_i \leq S_{pool}$	S_{pool}

mit: s_i für Standardabweichung individuell jeder KVA und S_{pool} für die gepoolte Standardabweichung über alle fünf KVA

Mit diesen Anwendungsregeln wird dem Umstand Rechnung getragen, dass eine hohe Standardabweichung bei einer KVA auch Folge eines schlechten Probenahmplans für diese KVA sein könnte. In diesem Fall gehört die hohe Streuung nicht zur generellen Streuung der Bestimmungsmethode, sondern ist dem schlechten Plan, der für jene KVA individuell erstellt wurde, zuzuordnen.

Die beschriebene Vorgangsweise kann nicht ausschließen, dass einzelne Standardabweichungen unterschätzt werden, das Risiko einer groben Unterschätzung ist aber klein. Generell werden in dieser Vorgangsweise die Streuungen, d.h. die Unsicherheiten der Ergebnisse eher überschätzt als unterschätzt (systematisch überschätzt).

11.4.2 Zweite Probenahmekampagne und weitere Probenahmekampagnen

Wenn Ergebnisse aus zwei oder mehr Probenahmekampagnen vorliegen und je KVA ein Mittelwert und eine Standardabweichung über diese Kampagnen berechnet werden kann, ist die Auswahl der Teststatistik abhängig davon, ob externe Datenquellen zum genaueren Bestimmen der Standardabweichungen mitgenutzt werden können. Die Standardabweichungen, die aus zwei oder einigen wenigen Messpunkten berechnet werden, sind sehr ungenau. Ohne externe Daten, die die bei den Messungen erhaltenen Standardabweichungen stützen, ist ein t-Test für den Mittelwertvergleich zu verwenden, bei dem die Standardabweichungen als „vorab unbekannt und im Versuch bestimmt“ gelten. Für den t-Test lautet die Testgröße

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{\frac{s_X^2}{n_X} + \frac{s_Y^2}{n_Y}}}$$

mit

t Testgröße,

\bar{x}, \bar{y} Mittelwert aus Schlacke KVA X, KVA Y,

s_X^2, s_Y^2 Varianz unter Einzelwerten KVA X, KVA Y, aus den Messwerten berechnet,

n_X, n_Y Stichprobenumfang bei KVA X, KVA Y (= Anzahl Einzelwerte bzw. Kampagnen).

Die kritischen Werte werden aus der t-Statistik erhalten und diese sind stark abhängig vom Stichprobenumfang (hier der Anzahl an Kampagnen)

$\pm t_{f; 1-\alpha/2}$ kritischer Wert zur Teststatistik t

mit

f Anzahl der Freiheitsgrade, die sich berechnen nach

$$f = \frac{\left(\frac{s_X^2}{n_X} + \frac{s_Y^2}{n_Y}\right)}{\frac{\left(\frac{s_X^2}{n_X}\right)^2}{n_X - 1} + \frac{\left(\frac{s_Y^2}{n_Y}\right)^2}{n_Y - 1}}$$

und

α Signifikanzniveau (Irrtumswahrscheinlichkeit).

Mit den Ergebnissen zweier Kampagnen können in diesem Test Differenzen von ca. 30 % zwischen den NE-Metallgehalten zweier KVA noch als signifikant erkannt werden, wenn eine 10 %-ige Irrtumswahrscheinlichkeit akzeptiert wird und die gemessenen Langfristschwankungen (von Kampagne zu Kampagne) ca. 10 % rsd ausmachen.

Bei drei Probenahmekampagnen halbiert sich die Unsicherheit beim t-Test gegenüber zweier Kampagnen etwa. Es könnten Differenzen von ca. 15 % zwischen zwei Schlacken mit 10 %-iger Irrtumswahrscheinlichkeit als signifikant erkannt werden, wenn die gemessenen Langfrist-Streuungen ca. 10 % rsd betragen. Jede weitere Probenahmekampagne erhöht die Sicherheit weiter, die Zugewinne sind aber stark degressiv.

Falls mit Hilfe externer Daten die Schwankungen der NE-Metallgehalte über Monate grob quantifiziert werden können, so kann, mit entsprechendem Sicherheitspolster, die Streuung zwischen den Kampagnen als „bekannt“ eingestuft werden. In diesem Fall könnte ein Mittelwertvergleich auf Basis Normalverteilung statt t-Verteilung wie bei 11.4.1 beschrieben gerechnet werden. Das gleiche gilt, wenn es gelänge, die „typischen“ Gehalte relativ zueinander von KVA zu KVA aus externen Daten zu bestimmen vorausgesetzt, dass die Muster von KVA zu KVA in den externen Daten im Einklang mit den Ergebnissen aus den Probenahmekampagnen stehen.

11.5 Datenumfang und erforderliche Genauigkeit der Einzelwerte

Aufgrund des sehr hohen Aufwands zur Aufbereitung und Analyse von Proben bei der Bestimmung von NE-Metallgehalten ist grundsätzlich anzustreben, die Untersuchung mit so wenigen Proben wie möglich durchzuführen. Damit trotz kleiner Probenzahlen eine hohe Aussagekraft erreicht werden kann, müssen die wenigen Proben mit kleinen Probenahmestreuungen gewonnen werden und die Aufbereitung und Analyse der Proben muss eine sehr gute Wiederholbarkeit aufweisen.

Bei der ersten Probenahmekampagne muss die Zuverlässigkeit der Bestimmungsmethode (also der Kette an Arbeitsschritten von der Probenahme bis zur fertigen Analyse) getestet werden. Das geschieht, indem die Wiederholbarkeit der Bestimmung überprüft wird. Im Minimum sind dazu zwei parallele Bestimmungen, d.h. zwei Proben je Schlacke aus einer Probenahmekampagne erforderlich. Natürlich ist die Aussagekraft über die Wiederholbarkeit bei lediglich zwei parallelen Bestimmungen klein. Wenn allerdings fünf Schlacken untersucht werden und jeweils die minimal zwei Mischproben dazu verwendet werden, ergeben sich fünf Paare an Parallelbestimmungen, an denen die Wiederholbarkeit beobachtet und die Wiederholstreuung berechnet werden kann. Das ist ausreichend, um zu beurteilen, ob die Bestimmungsmethode die angestrebte Genauigkeit erreicht oder nicht.

Für die erste Probenahmekampagne wird daher der Probenumfang auf je zwei Mischproben je KVA festgesetzt. Die Mischproben werden jeweils einfach aufbereitet und analysiert, d.h. je KVA werden in der ersten Kampagne zwei unabhängige Einzelwerte bestimmt. Für jede weitere

Probenahmekampagne wird, wenn sich die Bestimmungsmethode in der ersten Kampagne als verlässlich erweist, nur noch eine Probe je KVA erzeugt und gemessen (siehe auch Punkt 11.2).

Bei zwei Proben je KVA in der ersten Probenahmekampagne ergibt sich aus der Anwendung des Mittelwertvergleichs eine maximal zulässige Wiederholstreuung von 8,5 % rsd, wenn 0,5 %-Punkte Differenz im NE-Metallgehalt mit 10 % Irrtumswahrscheinlichkeit noch als signifikant erkannt werden sollen.

Anmerkung: Untersuchungen mit minimaler Probenzahl sind kritisch, weil bei Bearbeitungsfehlern oder Missgeschicken, die zum Verlust oder zur Zerstörung einer Probe führen, die Analysenziele nicht mehr erreicht werden können. Insofern ist besonders umsichtig und sorgfältig zu arbeiten.

11.6 Planung der Probenahmekampagnen

In den folgenden Unterpunkten ist beschrieben, wie die Dauer der Probenahmekampagne und andere Merkmale des Untersuchungsplans bestimmt wurden.

11.6.1 Dauer einer Probenahmekampagne

Eine Probenahme soll grundsätzlich Proben mit möglichst „typischen“ NE-Metallgehalten für die jeweilige KVA liefern. Es ist allerdings nicht bekannt, wie NE-Metallgehalte in KVA-Schlacken über längere Zeiträume schwanken können. Deshalb kann auch nicht bestimmt werden, wie ein Probenahmeplan aussehen muss, um „den typischen NE-Metallgehalt einer Schlacke“ in einer Probe abzubilden. Um Sicherheit über die durchschnittlichen NE-Metallgehalte über lange Zeiträume zu erlangen, ist es daher notwendig, eben über lange Zeit hinweg mehrere Proben zu gewinnen und die Streuungen zwischen den einzelnen Proben (Probenahmekampagnen) zu berücksichtigen (wie beschrieben unter 11.2 zur Herleitung des Untersuchungskonzepts).

Für die Fragestellung, welche zeitliche Ausdehnung eine Probenahmekampagne haben soll, um gute Einzelwerte für die Beobachtung langfristiger Schwankungen zu erhalten, kann aber eine Abschätzung getroffen werden. Ausgangspunkt dafür sind spärlich verfügbare Daten zu Tagesschwankungen von NE-Metallgehalten von KVA-Schlacken aus Literaturdaten und eigene Erfahrungswerte (nicht publizierte Daten). (Anmerkung: Natürlich können diese Daten, die allesamt nicht von den beteiligten fünf KVA stammen nur Größenordnungen für die Tagesschwankungen liefern.) In der Bestimmung „typischer“ NE-Metallgehalte interessieren die Tagesschwankungen eigentlich nicht. Das heißt, es muss das Ziel sein, bei der Probenahme zur Messung von „typischen“ Einzelwerten, die Tagesschwankungen möglichst auszuschalten. Das wird erreicht, indem Mischproben über etliche Tage gebildet werden, damit die Tagesschwankungen bereits im Mischprobenmaterial weitgehend ausgemittelt werden. Die Dauer einer Probenahmekampagne soll also mindestens so viele Tage umfassen, dass die Tagesschwankungen darin weitgehend ausgemittelt sind bzw. keinen relevanten Beitrag zur Probenahmestreuung mehr liefern.

Aus früheren Untersuchungen an einer amerikanischen Schlacke (unveröffentlichte Daten) und einer deutschen Schlacke (Vateva und Laner, 2020) lassen sich "typische" Tagesschwankungen von rund 15-25 % relativer Standardabweichung für den NE-Metallgehalt abschätzen. Die Streuung aus Tagesschwankungen in einer Mischprobe nimmt mit der Wurzel aus der Anzahl an Tagen ab, über die die Mischprobe zusammengestellt wird. Wenn von einer hohen Tagesschwankung von 25 % rsd ausgegangen wird, ergibt sich eine minimale Dauer von 2-3 Wochen, um die "Reststreuung" einer Mischprobe aus den Tagesschwankungen auf einen Bereich von 5-7 % rsd zu drücken. Konkret ergibt eine Tagesstreuung von 25 % rsd bei 21 Tagen Kampagnedauer eine erwartbare Reststreuung von 5,5 % rsd für eine 21-Tage-Mischprobe. Mit drei Wochen Kampagnedauer sollten die

Tagesschwankungen also so weit zu drücken sein, dass sie keinen übermäßigen Beitrag mehr zur Gesamtstreuung der Ergebnisse liefern.

11.6.2 Mischprobenkonzept zum Ausgleichen zeitlicher Schwankungen und zum Minimieren der Anzahl an Analysenproben

Wie unter 11.6.1 beschrieben sind kurzfristige Schwankungen der NE-Metallgehalte im Bereich von Stunden oder Tagen nicht von Interesse für die Untersuchung, sondern sollen bereits im Zuge der Probenahme geglättet werden. Das heißt, es werden grundsätzlich Mischproben angelegt, die jeweils über den ganzen Kampagnenzeitraum reichen. Damit wird die Streuungskomponente, die aus den kurzfristigen zeitlichen Schwankungen resultiert, auf ein niedriges Maß gedrückt. Das ermöglicht, dass der durchschnittliche NE-Metallgehalt einer Schlacke im Zeitraum der Kampagne in wenigen Proben (im Extremfall in einer Probe) mit hoher Genauigkeit abgebildet werden kann.

Abb. 103 zeigt das Schema für das Erzeugen von Mischproben über die ganze Probenahmekampagne. Im Beispiel in der Abb. werden zwei Mischproben "A" und "B" erzeugt, die beide jeweils für den ganzen Zeitraum der Kampagne repräsentative Proben darstellen. Die Inkremente des Schlackenstroms (Einzelproben), aus denen die Mischproben zusammengestellt werden, werden nach einem Zeitplan gezogen, der gleiche Intervalle möglichst vermeiden soll. Unregelmäßige Intervalle sind wichtig, damit es nicht passieren kann, dass die Probenahme zufällig synchron zu irgendwelchen, zyklischen Schwankungen der Schlackenmengen oder NE-Metallgehalte verläuft. Die Inkremente werden abwechselnd den Mischproben "A" bzw. "B" zugeordnet.

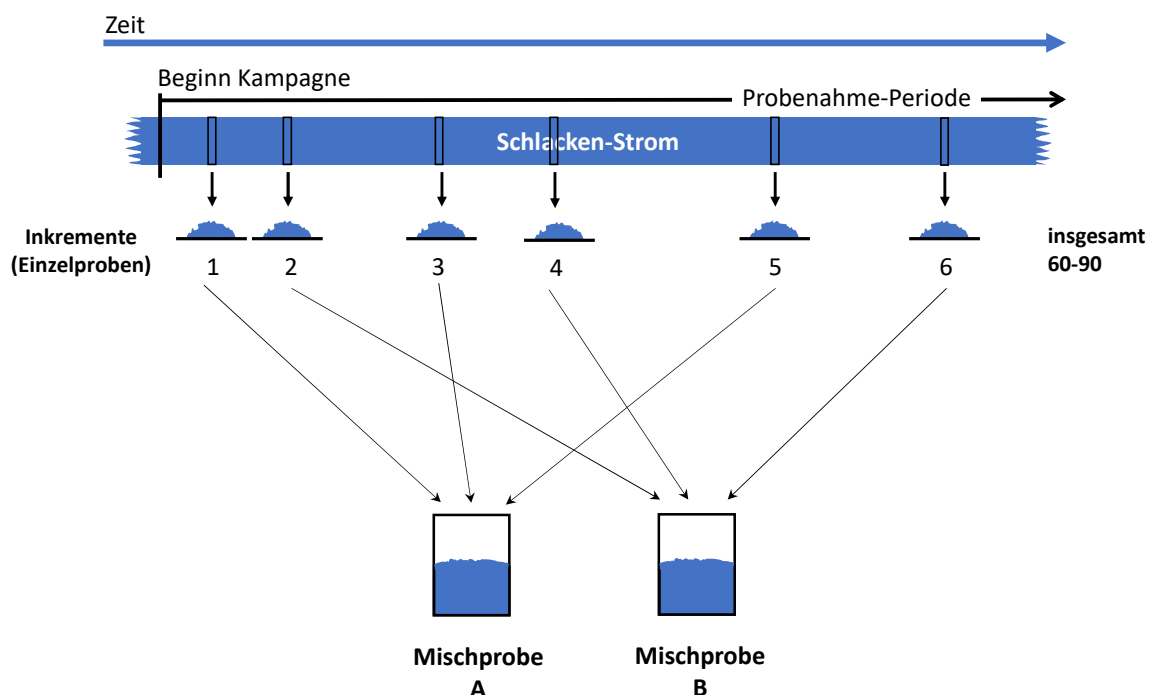


Abb. 103: Schema für das Erzeugen von Mischproben über den ganzen Zeitraum einer Probenahmekampagne. Eingezeichnet sind nur die ersten sechs Inkremente von 60-90 einer ganzen Probenahmekampagne.

11.6.3 Anzahl an Inkrementen für eine Mischprobe

Die Anzahl an Inkrementen, aus welchen die Mischproben jeweils zusammengesetzt werden sollen, kann wegen fehlender Erfahrungswerte für diese fünf Schlacken nur abgeschätzt werden. Für eine genaue Bestimmung wäre es notwendig, für jede KVA und jede dazugehörige Probenahmemethode die Probenahmestreuung (den „correct sampling error“ in der Definition der Probenahmetheorie)

und die kurzzeitigen Schwankungen zu messen. Idealerweise würde dazu eine Zeitreihenanalyse mittels Semi-Variogramm erstellt (siehe dazu die Ausführungen z.B. in Gy, 1992). Es ist unmöglich, für die gegenständliche Fragestellung die Probenahme auf diese Weise abzusichern, da bei jeder KVA dafür mehrere Dutzend Einzelproben genommen und analysiert werden müssten, um das Semivariogramm zu berechnen.

Die Anzahlen an Inkrementen für die Mischproben werden daher auf Basis von Abschätzungen und Erfahrungswerten getroffen. Eine Möglichkeit, die erforderliche Anzahl abzuschätzen, ist, eine Streuung von Inkrement zu Inkrement größenordnungsmäßig zu schätzen und dann die Anzahl an zusammengemischten Inkrementen zu berechnen, die notwendig ist, um eine vorgegebene Restprobenahmestreuung für eine Mischprobe einzuhalten. Diese Rechnung ist analog zur Bestimmung der Anzahl Tage einer Probenahmekampagne (Punkt 11.6.1). Die Probenahmestreuung von Mischproben verringert sich mit der Wurzel aus der Anzahl an zusammengeführten Inkrementen ausgehend von der Probenahmestreuung, die bei der Entnahme einzelner Inkremente auftritt. Rechnet man mit einem Schätzwert von 30 % rsd für die Streuung der NE-Metallgehalte einzelner Inkremente, so erreicht man mit ca. 30 Inkrementen eine Streuung von 5-6 % rsd für die daraus zusammengesetzte Probe.

Die Probenahmestreuung, die in den Mischproben noch auftritt, soll in einer ähnlichen Höhe liegen, wie die bei der Bestimmung der Kampagnendauer akzeptierte Reststreuung aus den Tagesschwankungen. Wenn zu wenige Inkremente genommen werden, ist die Streuung in den Mischproben größer als die Streuung aus den Tagesschwankungen und der stabilisierende Effekt einer langen Kampagnendauer kommt nicht zum Tragen.

12 Anhang II

Theoretische Grundlagen zu der Bestimmung der Probenahmestellen und -techniken

12.1 Anforderungen gemäß Probenahmetheorie - "Korrekte Entnahme"

Die Probenahme muss "korrekt" im Sinn der Probenahmetheorie erfolgen, das heißt, die Probenahme darf zu keiner wie immer gearteten systematischen Verzerrung der Zusammensetzung des Probenmaterials gegenüber der Schlacken-Grundgesamtheit führen. (Für eine umfassende Beschreibung korrekter Probenahmetechniken bzw. von Fehlern siehe z.B. Gy, 1982) Diese Voraussetzung ist durch die Auswahl einer geeigneten Probenahmestelle und der geeigneten Entnahmetechnik zu garantieren. Die Anforderungen an die Probenahme werden oft als unangemessen ("absurd") strikt empfunden. Allerdings gibt es keine Möglichkeit, die Qualität der Probenahme im Nachhinein empirisch über die Ergebnisse zu kontrollieren. Systematische Fehler bleiben unentdeckt. Die Verlässlichkeit der Probenahme kann nur über die strikte Einhaltung der Prinzipien aus der Probenahmetheorie abgesichert werden.

Bei der Probenahme werden aus einer Schlacken-Grundgesamtheit "Inkrementen" ("Einzelproben") entnommen. Viele solcher Inkremente werden zu einer oder mehreren Proben ("Mischproben") zusammengeführt. Ein Inkrement ist z.B. ein kurzer (Zeit-) Ausschnitt aus dem Schlackenstrom, der mit definierter, "korrekter" Art und Weise entnommen wird.

Massenströme können auf "natürliche" Art und Weise inkrementiert sein beispielsweise durch Stöselentschlacker, die mit jedem Schub ein Inkrement erzeugen. Aus kontinuierlichen Materialströmen können Inkremente erzeugt werden, indem der Strom über eine bestimmte (kurze) Zeit vollständig aufgesammelt wird. "Korrekt" ist die Probenahme dann, wenn das Inkrement im Materialstrom scharf und mit zwei parallelen Schnitten abgegrenzt werden kann und das Material zwischen den Schnitten vollständig aufgesammelt wird. Korrekte Probenahmen können nicht durchgeführt werden

- direkt aus Behältern,
- direkt aus ruhenden Haufwerken.

Eine Probenahme aus Massen, die in Behältern oder Haufwerken lagern, ist nur möglich, wenn der gesamte Behälterinhalt oder der gesamte Haufen umgelagert wird. Der "Materialstrom", der beim Umlagern entsteht, kann dann durch Entnahme von Inkrementen beprobt werden.

Im Folgenden sind einige Probenahmetechniken für die Anwendung bei Fördereinrichtungen beschrieben und es werden die Prinzipien genannt, die zur "korrekten" Entnahme dabei eingehalten werden müssen.

12.2 Häufig eingesetzte Techniken zur Entnahme von Inkrementen aus Materialströmen

Korrekte Entnahmen können z.B. realisiert werden durch

- Abräumen eines Bandabschnittes bei einem gestoppten Förderband (Technik nicht geeignet für Vibrorinnen), oder
- Auffangen von Material am Ende einer Fördereinrichtung im freien Fall, oder durch
- Umlenken des Stromes z.B. über einen Notaustrag und Aufsammeln an dieser Stelle.

12.2.1 Abräumen von Bandabschnitten

Voraussetzung für diese Variante der Probenahme ist, dass es ein gut zugängliches Förderband gibt, das jeweils für den Probenahmevergang angehalten werden kann. Der Massenstrom an der

Zugriffsstelle soll möglichst gleichförmig sein. Wenn der Massenfluss stark schwankt, muss eine größere Anzahl von Inkrementen genommen werden als bei einer Entnahme an einer Stelle mit gleichförmigem Massenfluss. Besonders ungünstig ist es, wenn der Massenfluss schwankt und zusätzlich ein entmischender Prozess am Weg vor der Zugriffsstelle liegt z.B. eine Vibro-Rinne.

Auf Vibro-Rinnen werden kompakte, große Körner schneller gefördert als kleine, somit kommt es zu einer Entmischung. Aus diesem Grund sind Vibro-Rinnen auch keine geeigneten Zugriffsstellen zum Probenehmen durch Abräumen. Material, das durch Abräumen von Vibro-Rinnen gewonnen wird, ist in der Zusammensetzung verzerrt. Komponenten, die auf der Rinne langsam wandern, sind darin überrepräsentiert.

Grundsätzlich wird zur Probenahme das Band abgestellt und eine vorgegebene Länge abgeräumt. Die abgeräumte Menge ist ein "Inkrement" (Einzelprobe).

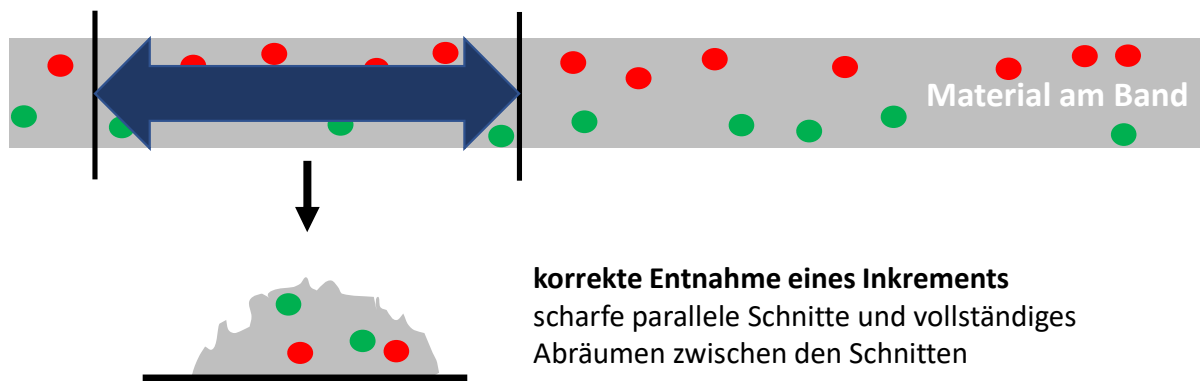


Abb. 104: Probenahme von einem abgestellten Förderband.

Wichtig für die korrekte Entnahme ist, dass

- der abgeräumte Bandabschnitt jedes Mal gleich lang ist,
- die Abgrenzung eines Inkrements durch zwei parallele Schnitte erfolgt und
- das Material am Band zwischen den Schnitten komplett entnommen wird.

In der Abb. 105 ist gezeigt, welche Fehlerquellen bestehen. Es ist immer damit zu rechnen, dass das Material über den Querschnitt des Bandes nicht gleichartig ist. In der Abb. 105 ist das mit roten und grünen Komponenten dargestellt, die systematisch jeweils auf einer Seite des Bandes angereichert sind. In der Praxis kommt oft eine Entmischung nach Korngrößen vor, so dass auf einer Seite des Bandes eher feines oder grobes Material liegt. (Anmerkung: das ist immer dann der Fall, wenn das Band quer zur Förderrichtung beschickt wird.) Die Inhomogenität am Band führt nur dann nicht zu Fehlern, wenn die Abgrenzung der Inkremente mit parallelen Schnitten erfolgt (schwarze Striche in der Abb. 105). In der Abb. 105 ganz unten ist veranschaulicht, wie nicht parallele Schnitte die Zusammensetzung des Probenmaterials verzerren. Im Beispiel in der Abb. 105 unten ist das rote Material in der Probe systematisch unterrepräsentiert, weil die Schnitte vorne zusammenlaufen und damit die abgeräumte Bandlänge auf der "roten" Seite kürzer ist.

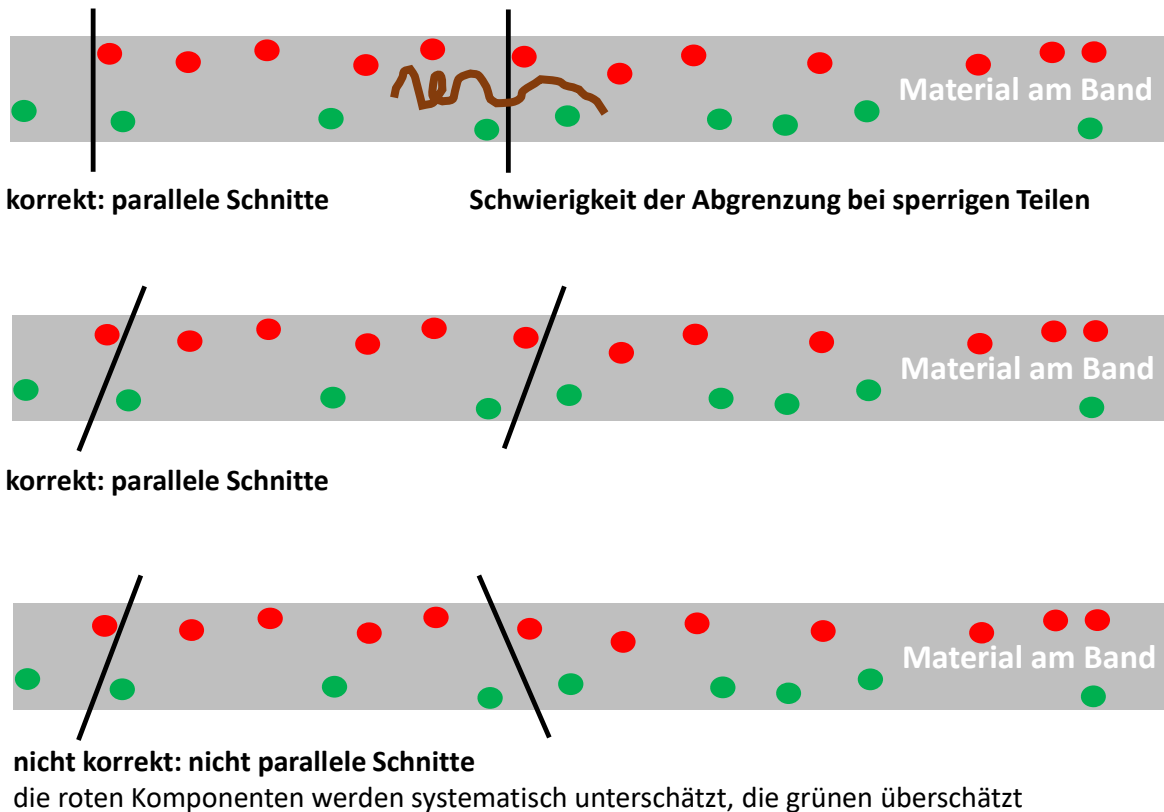


Abb. 105: Abgrenzen von Inkrementen auf einem stillstehenden Förderband. Oben und Mitte: zwei korrekte Situationen mit parallelen Schnitten, unten eine falsche mit systematischer Verzerrung der Zusammensetzung des Probenmaterials (rotes Material unterrepräsentiert).

In der Abb. 105 oben ist noch das spezielle Problem beim Probenehmen aus KVA-Schlacken eingezeichnet, dass sperrige Teile z.B. Drähte, Stangen oder Blechstücke die Entnahme mit scharfer Abgrenzung unmöglich machen. Hier sollte so vorgegangen werden, dass solche Teile, wenn sie genau in der Mitte des Schnitts liegen, abwechselnd einmal links, einmal rechts zugeordnet werden, d.h. jeder zweite Teil, der auf der Grenze liegt, geht in die Probe. Ansonsten wird der Teil dort zugeordnet, wo sein Schwerpunkt liegt.

Ein Spezialfall ist jener bei Stösselentschlackern: jeder Schub ist ein "natürliches" Inkrement, das bereits gut abgegrenzt ist. Wenn die Menge eines Schubes nicht zu groß ist, sollte ein ganzer Schub als Inkrement genommen werden. Damit entfällt die Schwierigkeit der Abgrenzung bei sperrigen Teilen.

12.2.2 Sammeln aus frei fallenden Materialströmen

Am Ende von Fördereinrichtungen oder bei Übergabestellen befindet sich das Material im freien Fall. Falls eine solche Stelle zugänglich ist, können Inkremente aus dem frei fallenden Strom mit einem Behältnis gesammelt werden. Mit dem Behältnis wird der gesamte Strom für eine bestimmte Zeit aufgefangen. Die Prinzipien der korrekten Entnahme sind gleich wie beim Abräumen eines Bandabschnitts: die "Schnitte", hier das Anschneiden des Stroms beim Hinein- und Herausführen des Sammelbehälters müssen parallel sein und die Entnahmedauer bei jeder Probenahme gleich lange sein.

Das "parallele Schneiden" beim Hinein- und Herausfahren ist in Abb. 106 erläutert. Die Voraussetzungen dafür sind, dass

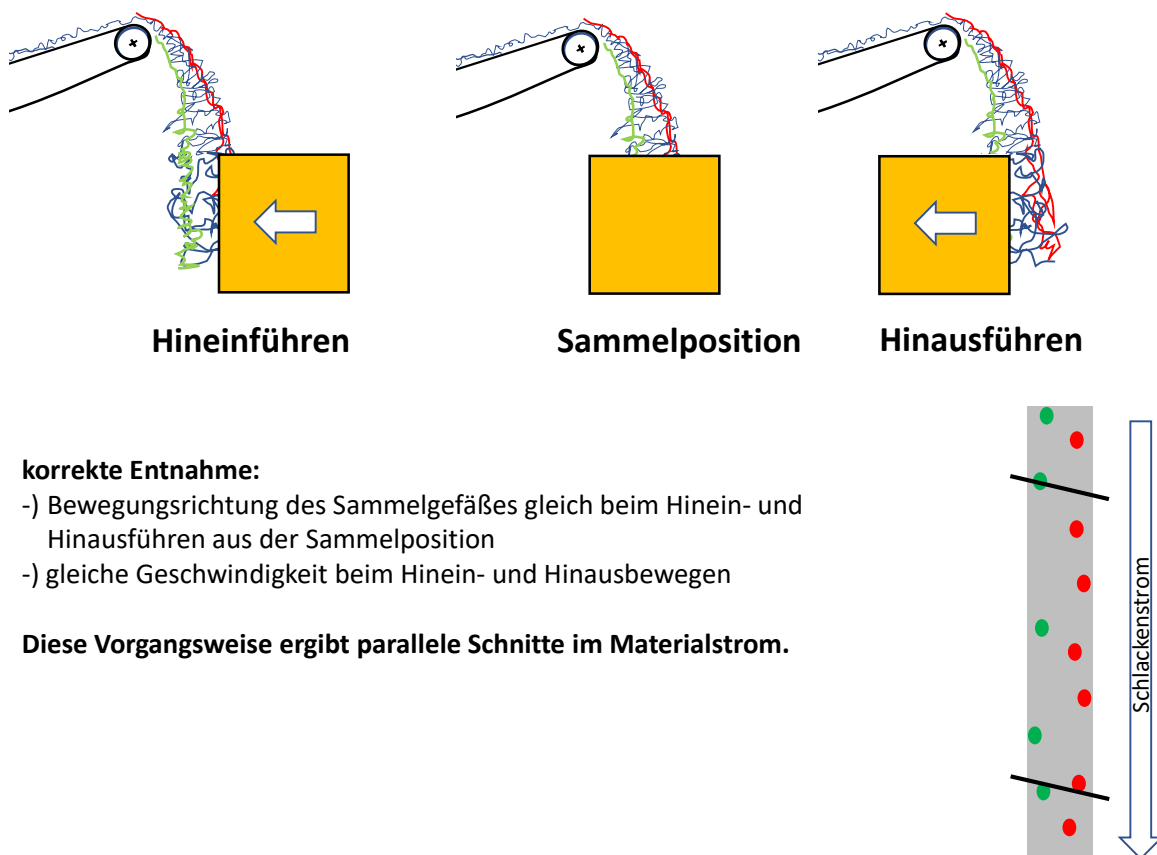
- die Bewegungsrichtung beim Hinein- und Herausführen die gleiche ist, d.h. der Sammelbehälter "auf der anderen Seite" aus dem Strom hinausgeführt wird und dass
- die Geschwindigkeit beim Hinein- und Hinausbewegen die gleiche ist.

Das Hinein- und Herausführen ergibt jeweils einen schrägen Schnitt im Materialstrom. (siehe die Darstellung unten rechts in Abb. 106) Die vordere Kante des Sammelbehälters macht den unteren Schnitt, die hintere Kante den oberen Schnitt. Der Sammelbehälter muss also durch den ganzen Materialstrom hindurchgeführt werden. Oft lassen die Platzverhältnisse das nicht zu.

In der Abb. 107 ist gezeigt, welcher Fehler entsteht, wenn der Behälter hin und wieder zurückbewegt wird, anstatt in einer Richtung durch den Strom hindurch bewegt zu werden. Das Material, das in größerem Bogen fällt (das rote) wird dadurch länger aufgesammelt als das Material hinten, das in kleinerem Bogen fällt (das grüne). Bei der Probenahme in dieser Art wird also das Material, das im großen Bogen fällt, in der Probe systematisch bevorzugt (angereichert).

In Einzelfällen kann, wenn keine andere technische Möglichkeit realisierbar ist, der Fehler einer Probenahme nach Abb. 107 toleriert werden. Das ist aber nur dann der Fall, wenn die Sammeldauer viel länger ist als die Zeit zum Hinein- und Herausbewegen (z.B. 20 sec Sammeldauer und einige Zehntel sec jeweils für die Bewegung).

In der Abb. 108 ist ein Fallbeispiel gezeigt, wie stark entmischt Nassschlacke im frei fallenden Strom ab Bandabwurf sein kann. Das grobe Material nimmt eine weitere Flugbahn in Förderrichtung, während das feine, klebrige Material senkrecht nach unten fällt, oder gar "nach hinten" abgeworfen wird. Wenn die Abstreifer schlecht wirken, wird das Material, dass am Retourweg des Bandes abfällt, gänzlich von der Probenahme ausgeschlossen.

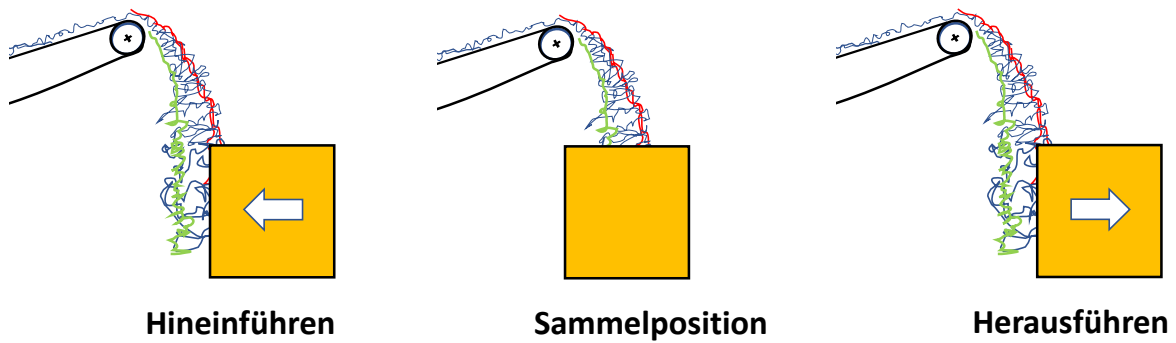


korrekte Entnahme:

-) Bewegungsrichtung des Sammelgefäßes gleich beim Hinein- und Herausführen aus der Sammelposition
-) gleiche Geschwindigkeit beim Hinein- und Hinausbewegen

Diese Vorgangsweise ergibt parallele Schnitte im Materialstrom.

Abb. 106: Korrekte Entnahme von Inkrementen aus dem frei fallenden Materialstrom.



falsche, verzerrte Entnahme:

-) Sammelgefäß wird zurückgezogen beim Herausführen aus der Sammelposition

Diese Vorgangsweise ergibt keine parallelen Schnitte im Materialstrom und damit eine verzerrte Probe (hier ein Übermaß an roten Komponenten).

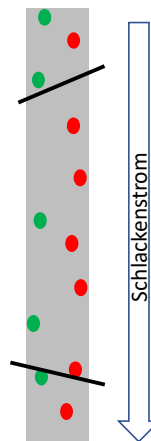


Abb. 107: Falsche Entnahme von Inkrementen aus dem frei fallenden Materialstrom.



Abb. 108a und b: Bandabwurf von aufbereiteter Nassschlacke mit extremer Entmischung. Das Feinmaterial landet links "hinter" der Abwurfstelle, das grobe Material nimmt eine weitere Flugbahn. Gesamtsituation (linkes Bild), entmischtes Material an der Basis der Abwurfstelle (rechtes Bild).

Bei einer Situation wie in Abb. 108 ist es günstiger, quer zur Förderrichtung zu beproben, so wie das in Abb. 109 gezeigt ist. "Theoretisch" ist es egal, ob in oder quer zur Förderrichtung beprobt wird. Unter praktischen Bedingungen, d.h. dass z.B. die Geschwindigkeit beim Hinein- und Herausfahren nicht völlig konstant gehalten werden kann, ist die Probenahme quer zu einer etwaigen Entmischungsrichtung (quer zum Gradienten im Material) natürlich die bessere.

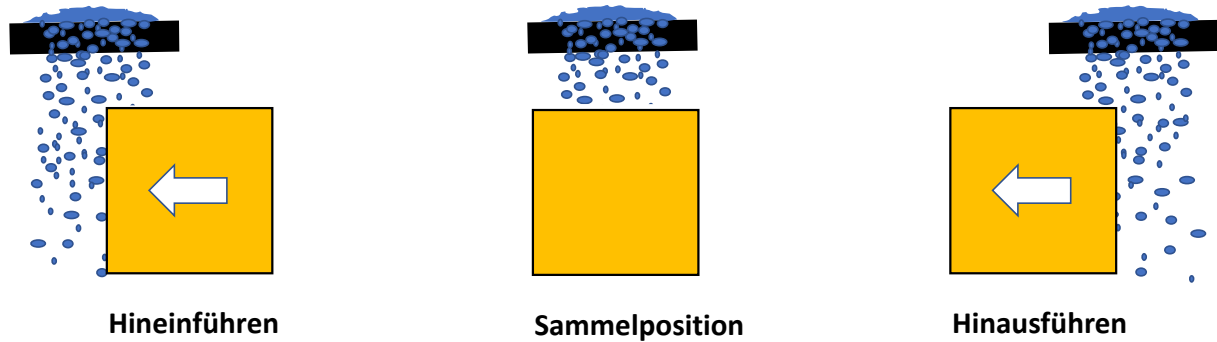


Abb. 109: Korrekte Probenahme ab Bandabwurf in der Variante quer zur Förderrichtung des Bandes.

12.2.3 Umlenken des Materialstroms

In manchen Fällen lassen sich Inkremente gewinnen, indem der Materialstrom in der Anlage umgelenkt wird, z.B. zu einem Notaustrag und dort gesammelt werden kann. Manchmal lassen sich auch Bandabschnitte durch Reversieren "abräumen". Es muss im Einzelfall geprüft werden, ob damit eine korrekte Entnahme gelingt. Es ist immer zu prüfen, ob parallele Schnitte entstehen, wenn der Materialstrom umgeschaltet wird.

13 Anhang III

Evaluierung der Probenahmemöglichkeiten je KVA

Im Folgenden ist beschrieben, wie in Vorfeld der Untersuchung die Probenahmemöglichkeiten je KVA geprüft wurden.

13.1 Limeco

An der Limeco werden zwei baugleiche Linien mit nassem Schlackenaustrag betrieben, die Kapazität der beidem Verbrennungslinien zusammen ist rund 85'000 t/a. Die Entschlacker schieben im Abstand von ca. 5 min die Schlacke aus. Die Mengen, die pro Schub auf die Austragsbänder fallen, sind sehr verschieden, sie reichen von fast null bis schätzungsweise 400 kg. Die durchschnittliche Masse eines Schubs beträgt (berechnet) rund 86 kg. (Schlackenanfall ca. 25 t/Tag je Linie).

Die Austragsbänder, die zum Schlackenbunker führen, eignen sich prinzipiell als Probenahmestellen. Hier könnten Inkremente jeweils durch das Abräumen eines ganzen Schubs gewonnen werden. Allerdings bedeutet die Probenahme vom Band einen großen Arbeitsaufwand, weil das Material von der Probenahmestelle nur schwer abtransportiert werden kann. Die Entschlacker und Austragsbänder stehen auf einem tieferen Bodenniveau als die Transportwege ins Freie.

Eine zweite Möglichkeit, Proben zu nehmen, besteht bei den Abwurfstellen der Austragsbänder in den Schlackenbunker. Hier wäre es möglich, mit dem (oben offenen) Greifer des Schlackenkrans, oder mit einem Gefäß, das mit dem Schlackenkran gehalten wird, Probenmaterial am Abwurf aufzufangen. Limeco suchte nach einer geeigneten Technik, um die Probenahme an den Abwurfstellen der Schlackenbänder beider Linien zu bewerkstelligen. Schlussendlich wurden die Proben sehr viel einfacher an den anderen Enden der Schlackenbänder im Ofenhaus gewonnen. Dazu wurde die Möglichkeit zum Umkehren der Laufrichtung geschaffen.

13.2 KVA Horgen

In der KVA Horgen werden in einer Ofenlinie mit Trockenaustrag ca. 35'000 t Abfälle pro Jahr verbrannt. Es handelt sich hauptsächlich um Abfälle aus Haushalten, hausmüllähnliche Abfälle aus Kleingewerbe sowie Sperrmüll aus Direktanlieferung. Abfälle aus Großgewerbe und Industrie werden nicht übernommen. Der gesamte Abfall geht über einen Shredder. Falls die Verbrennungskapazität nicht ausreicht, wird "ofenfertiger" Abfall aus dem Bunker zur externen Verbrennung verladen (unbedeutende Mengen).

Vom Austrag geht die Schlacke über ein Magaldi-Band, einen Grobteilabscheider und schließlich ein Förderband (Gummigurt) zur Verladestation. Beim Grobteilabscheider sammeln sich hauptsächlich sperrige Fe-Teile, untergeordnet Teile aus VA-Stahl. Die lichte Weite der Öffnungen des Grobteilabscheiders beträgt ca. 26 x 36 cm. Die Grobteilfraktion ist wahrscheinlich eine unbedeutende Menge für die Schlackenanalyse nach NE-Metallen. Die Gesamtmenge kann über die Probenahmeperiode aufbewahrt und auf NE-Metalle durchsucht werden.

Auf dem Austragsweg bis zur Verladestation besteht keine geeignete Zugriffsmöglichkeit zum Probenehmen. Beim Bandabwurf über der Verladestation befindet sich eine Revisionsöffnung zum Verladeschacht. An dieser Stelle wurden bisher Proben gesammelt, indem mit zwei Blechen der Schacht blockiert wurde und das Probenmaterial von den Blechen auf eine Schale herausgeputzt wurde. Aufgrund des beträchtlichen Aufwands bei dieser Vorgangsweise und unbestimmter Staubverluste hat der Anlagenbetreiber vorgeschlagen, eigene Probenahmebehälter herzustellen, um die Probenahme direkt am Verladebald vornehmen zu können. Diese eigenen Behälter (Abb. 111)

sollen so ausgerüstet sein, dass sie luftdicht am Verladebalg angeschlossen werden können und genau gleich wie Schlacken-Transportcontainer den Schlackenstrom aufnehmen können.

Der Schlackenstrom an der Probenahmestelle ist ungleichmäßig. Der unterste Rostabschnitt schiebt über ca. 4 min und zieht dann über ca. 1 min die Rostelemente zurück. An der Entnahmestelle reißt der Materialstrom zwar nie ab, es tritt aber ein deutliches Ausdünnen über ca. 20 sec ein. Alle paar min kommt es auch zu einem kurzen Anschwellen des Stroms über 10-20 sec auf schätzungsweise die dreifache durchschnittliche Menge im Maximum. Über die voraussichtliche Probenahmedauer für ein Inkrement von ca. 8 min ist damit zu rechnen, dass sich die kurzfristigen Mengenschwankungen bereits weitgehend ausgleichen.

Die Schlacke enthält kaum übergroße Brocken, die größten Stücke haben Durchmesser von 15-20 cm (selten). (Am Grobteilabscheider werden keine Schlackenbrocken zurückgehalten.)



Abb. 110: Schlacke-Verladestation an der KVA Horgen. Container stehen auf Rangierwagen; Anschluss mittels Verladebalg.

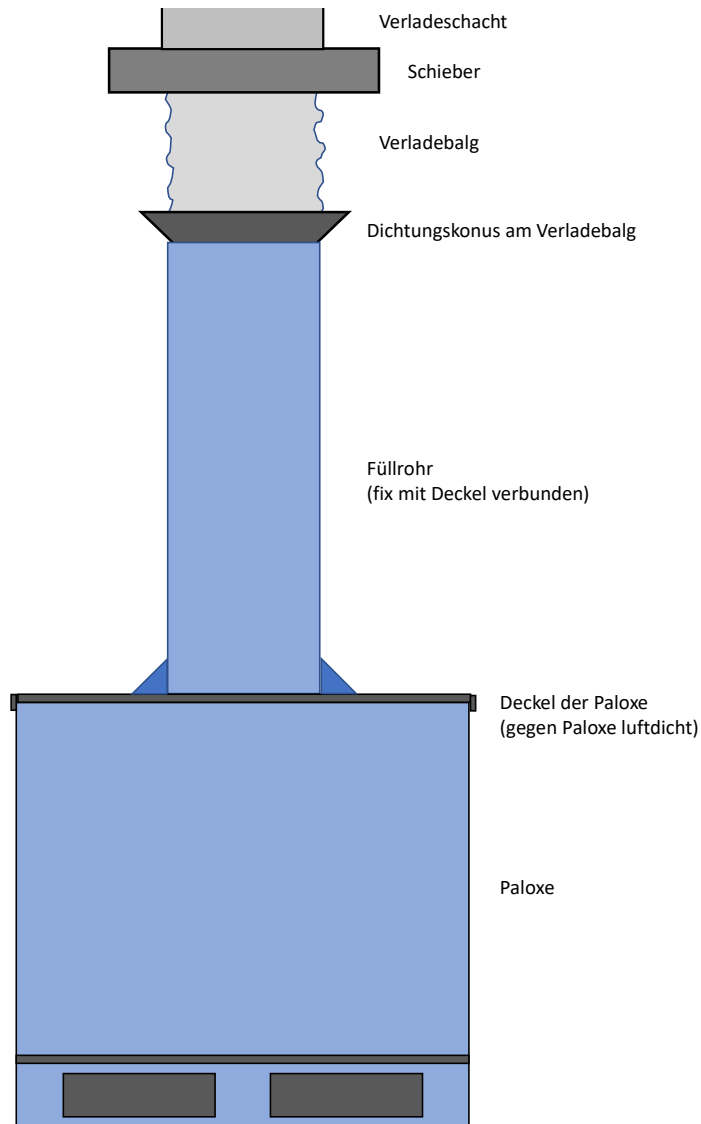


Abb. 111: Probenahmepaloxe mit luftdicht abschließendem Deckel und Füllrohr, angedockt an die Verladestation als Möglichkeit zur Schlackenprobenahme an der KVA Horgen.

Durch die Einrichtung der zentralen Probenahmestelle bei der ZAV Recycling AG für alle Trockenschlacken wurde die Probenahme an der KVA Horgen obsolet. Die Ausrüstung zum Probenehmen wurde nicht gebaut.

13.3 ERZ

An der KVA Hagenholz bestehen zwei baugleiche Linien mit trockenem Austrag. Nach Angaben des Betreibers verhalten sich die beiden Linien nicht gänzlich ident, nicht zuletzt jeweils wegen der verschiedenen Zeitspannen seit bzw. bis zur nächsten Revision.

Die beiden Öfen sind mit Stösselentschlackern ausgerüstet, die mit der Schlackenfüllung selbst den Ofenraum abdichten. Aus diesem Grund herrscht an den Fördereinrichtungen für die Schlacke auch kein Luftstrom zurück in den Ofen. Die ganzen Fördereinrichtungen sind an ein Entstaubungssystem angeschlossen.

Das vom Entschlacker ausgestoßene Material fällt jeweils auf ein Magaldi-Band. Die Entschlacker arbeiten füllstandsgesteuert, d.h., wenn der Füllstand im Entschlacker zu hoch wird, startet der

Ausschub. Die Zeitabstände zwischen zwei Ausschüben sind üblicherweise zwischen 20 und 40 min. Ein Ausschubvorgang dauert ca. 15 min und verläuft in kleinen Schritten, um das abführende Magaldi-Band gleichmäßig zu beschicken. Die Schlacke gelangt vom Magaldi-Band in einen Grobteilabscheider (je Linie ein Grobteilabscheider). Unter den Grobteilabscheidern befinden sich jeweils kurze Magaldi-Bänder, die in beiden Richtungen gefahren werden können. Eine Seite mündet jeweils als Notaustrag in den Grobteilebunker, die zweite Seite für den Normalbetrieb führt Richtung gemeinsamer Verladestation.

Bei den Abwürfen der kurzen Magaldi-Bänder (jenen nach den Grobteilabscheidern) sind potentielle Probenahmestellen (siehe dazu Schema in Abb. 112). Die Proben müssten hier je Linie aber separat genommen werden. Allerdings nimmt der Staub, der vom ganzen Förderweg abgesaugt wird, einen "Bypass" um diese erste potentielle Probenahmestelle. Der Abgang des Entstaubers mündet erst am Anfang des Steigbandes zur Verladestation in den Hauptstrom. Die Abwürfe der Magaldi-Bänder sind durch Luken seitlich zugänglich. Um an diesen Stellen Proben zu nehmen, müssten jeweils die Bänder abgestellt, dann Sammelgefäße innerhalb der Staubkapselung aufgehängt werden und die Bänder für eine definierte Zeit wieder gestartet werden. Es ist aber unklar, ob Feinanteil bei dieser Art der Probenahme verloren geht. Die Luftströmungsverhältnisse in der geschlossenen Kapsel können nicht beurteilt werden. Insgesamt ist es wegen der Breite der Bänder (benötigte Sammelbreite ca. 1,2 m) und der räumlichen Verhältnisse insgesamt schwierig, eine Entnahme an dieser Stelle zu realisieren.

Am Förderband zur Verladestation (hier ist die Schlacke mit dem Staub "komplett") besteht keine Möglichkeit zur Probenahme (längere Abschnitte zum Abräumen sind nicht zugänglich). An der Verladestation selbst fällt die Schlacke vom zubringenden Steigband auf ein Verteilband, das in beide Richtungen gefahren werden kann und an dessen Abwurfstellen links und rechts je der Abwurfsschacht zu einer der beiden Containerstationen anschließt. Die räumliche Situation ist in Abb. 113 dargestellt. Die Abwurfstelle des Steigbandes zum Verteilband ist eine potentielle Probenahmestelle. Allerdings ist unklar, ob das Material ohne Schlackenstaubverluste aufgefangen werden kann. Die räumlichen Verhältnisse und die Zugänglichkeit durch eine Luke sind sehr ungünstig. Direkt unter der Abwurfstelle wäre es nur mit sehr großem technischen Aufwand möglich, einen Sammelbehälter zu platzieren, der den ganzen Strom inklusive Staub vom Kratzförderer im Steigband-Gehäuse auffangen könnte. Eine Möglichkeit wäre, das Verteilband abzustellen und jeweils ein Inkrement dort zu sammeln und dann auszuräumen. Dazu müsste eine Person in das Gehäuse auf das Verteilband steigen. Es ist unklar, wieviel Feinanteil bei dieser Art der Entnahme verlorenginge. Die Luftströmung bei geöffneter Luke ist stark genug, um auch sandige Bestandteile wegzutragen.

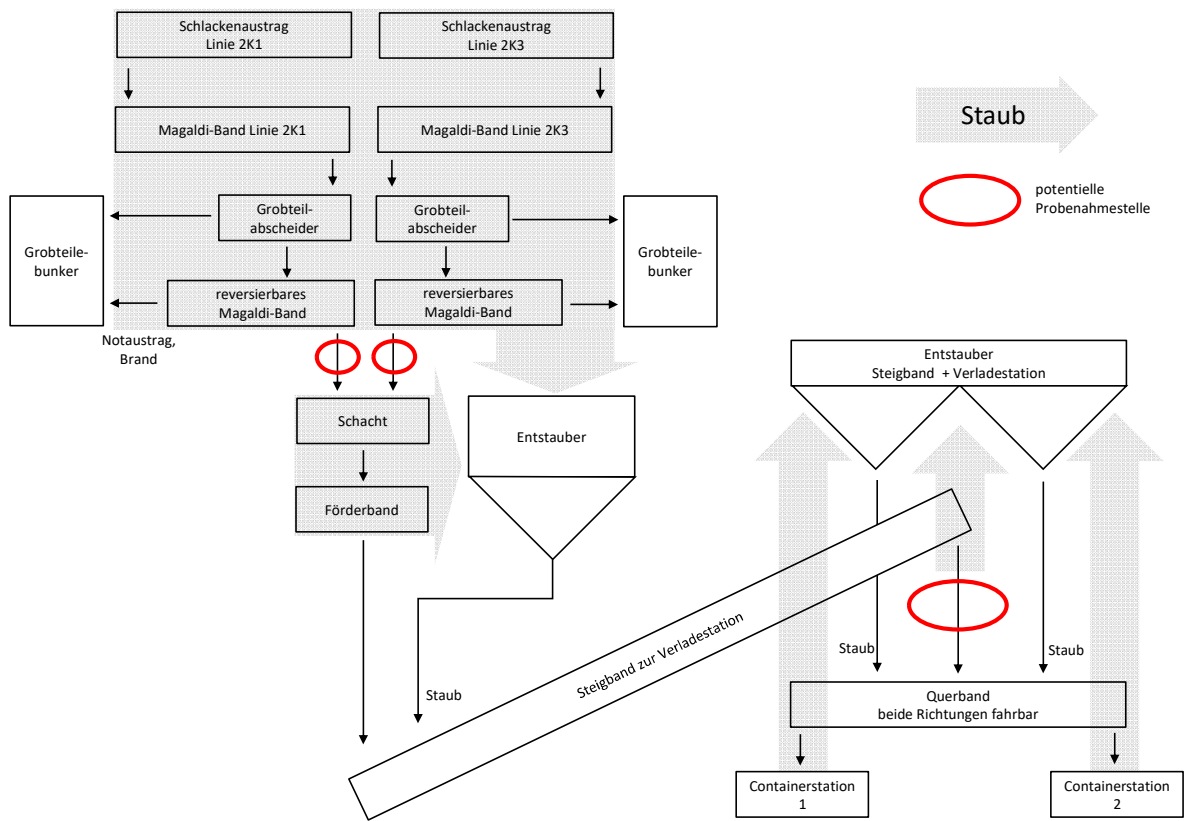


Abb. 112: Schema Materialfluss Schlackenaustrag, Schlackenverladung, KVA Hagenholz.

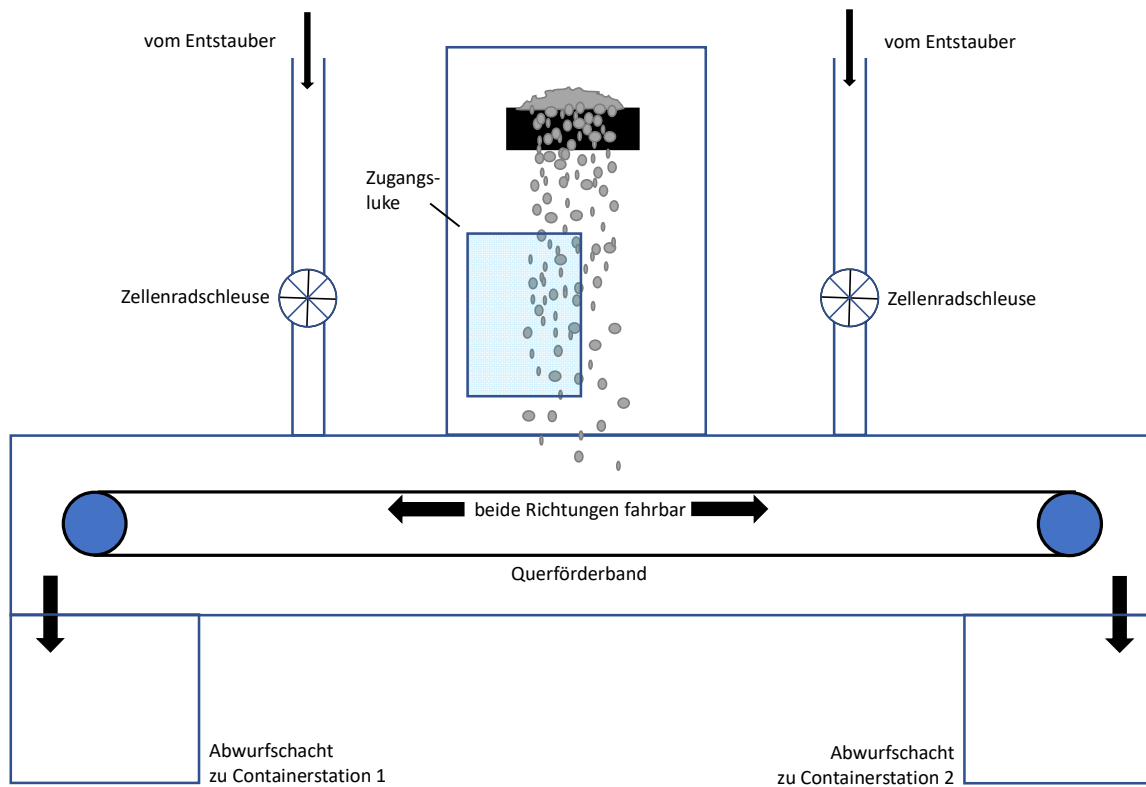


Abb. 113: Materialflüsse am Kopf der Verladestation.

Das Steigband und die Verladestation inklusive angedockter Container stehen unter Staubabsaugung. Die Luftströmungsverhältnisse im geschlossenen Zustand der Staubkapselung sind unbekannt. Der Staub wird vom Entstauber über Zellenradschleusen links und rechts (aber unzugänglich zum Mengenbestimmen und Probenehmen) auf das Verteilband gebracht (siehe Abb. 113). Die Beprobung der Schlacke inklusive Staub vom Entstauber ist vom Bandabwurf des Verteilbandes oder aus dem Schacht zum Container nicht möglich.

Insgesamt sind die Möglichkeiten zum Probenehmen an der KVA Hagenholz sehr ungünstig. Um die Schlackenprobenahme durchzuführen, müsste an der jeweiligen Probenahmestelle

- der Massenfluss des Staubs im "Bypass" bestimmt werden und eine Möglichkeit geschaffen werden, um den Staub für eine orientierende Analyse (feines Aluminium) zu beprobieren,
- eine technische Lösung gefunden werden, um bei geschlossener Kapselung Probenmaterial aufzufangen, wobei gewährleistet sein müsste, dass "so viel Staub wie im Normalbetrieb" an der jeweiligen Abwurfstelle in die Entstaubung gezogen wird.

Der potentielle systematische Fehler durch falsche Erfassung der staubförmigen Anteile müsste durch eine Bestimmung der Staubflüsse in den Entstaubungssystemen im Verhältnis zum typischen Schlackenstaubanteil in der Schlacke von ERZ abgeschätzt werden.

Die schwierigen Bedingungen führten zum Entschluss, bei ZAV Recycling AG eine zentrale Probenahmestation für alle Trockenschlacken einzurichten und für die gegenständliche Schlackenuntersuchung zu nutzen.

13.4 KEZO

An der KVA Hinwil werden drei Linien, jede mit Trockenaustrag betrieben. Die Kapazitäten sind je ca. 45'000 t/a bei Linie K2 und K3 und ca. 90'000 t/a von Linie K1. Die Schlacken von Linie K2 und K3 könnten direkt jeweils am Ende der Vibrorinne des Trockenaustrags beprobirt werden. Bei der Linie K1 besteht diese Option nicht. Die Schlackenproben könnten dort nur durch Einlegen von Platten auf den Grobteilabscheider (dieser befindet sich unterhalb des Rostabwurfs) gesammelt und herausgeputzt werden. Diese Option, Proben von Linie K1 zu gewinnen, ist aber aufwendig, außerdem ist unklar, ob der Feinanteil im richtigen Ausmaß erfasst würde. Möglicherweise wird Staub weggeblasen, oder aber verstärkt aufgesammelt, wenn der Luftstrom durch den Grobteilabscheider wegen der eingelegten Bleche verändert ist.

Die Schlacke wird über ein unterirdisches Magaldi-Band aus dem Ofenhaus befördert. Dieses Band sammelt die Schlacken aller drei Linien zusammen. Das Magaldi-Band entlädt im stumpfen Winkel auf ein kurzes Gummigurt-Förderband, welches die Schlacke auf das in Abb. 114 gezeigte Steigband bringt. Das Steigband führt direkt in die Schlackenaufbereitung der ZAV Recycling AG.

Als Entnahmestellen kommen in Frage, (1) die Übergabestelle vom Magaldi-Band auf das kurze Gummigurt-Förderband für ein Aufsammeln von Probenmaterial mit einem Behälter unterhalb des Magaldi-Band-Abwurfs (inklusive Kratzkette zur Staubabfuhr aus dem Gehäuse des Magaldi-Bandes) und (2) das Steigband zur Schlackenaufbereitung für eine Probenahme durch Abräumen eines Bandabschnittes.

Für eine Probenahme ab Abwurf Magaldi-Band müsste ein eigens angepasstes Sammelgefäß und eine Führung für dieses Gefäß in die Staubkapselung der Fördereinrichtung gebaut werden. Das Abräumen eines Bandabschnittes am Steigband wäre jedenfalls durchführbar (Abb. 114). Das Steigband verläuft zum Teil im Freien aber unter Dach. Die Probenahme würde beim ersten oder zweiten Deckel im Freien erfolgen. Die Deckel in diesem Abschnitt sind ca. 3 m lang Im

Normalbetrieb würde eine Bandlänge von 3 m im Mittel ca. 6 kg Schlacke tragen. Bei jeder Entnahme müsste kurz davor die Bandgeschwindigkeit stark reduziert werden, um die Beladung auf ca. das Zehnfache zu erhöhen. So könnte das Band abgestellt und von den 3 m Länge ca. 60 kg Schlacke abgeräumt werden.



Abb. 114: Mögliche Probenahmestelle KVA Hinwil am Steigband Richtung Aufbereitung der ZAV Recycling AG. In den Bildern ist einer der jeweils ca. 3 m langen Deckel geöffnet.

Durch die Einrichtung der zentralen Probenahmestelle bei der ZAV Recycling AG wurde die Probenahme am Steigband obsolet.

13.5 KVA Winterthur

Die beiden Linien der KVA Winterthur haben Kapazitäten von ca. 90'000 (Linie 1) und 100'000 t/a (Linie 2). Die Schlacke wird bei beiden Linien nass ausgetragen. Es besteht jeweils die Möglichkeit, Proben von den Austragsbändern, die zum Schlackenbunker führen, zu nehmen. Die Schlacke fällt in Schüben auf die Bänder. Die Stösseleentschlacker schieben je Linie circa alle 2 min Schlacke aus. Die Mengen eines Schubs variieren stark und bewegen sich zwischen null und rund 300 kg. Im Durchschnitt (berechnet) ist mit ca. 100 kg pro Schub zu rechnen.



Abb. 115: KVA Winterthur: Austragsband einer Verbrennungslinie zum Schlackenbunker (links); Blick vom Begleitsteg auf das Band (rechts).

Die Höhe des Austragsbandes über dem Fußboden erlaubt es, dass das Probenmaterial direkt in einen Behälter, der auf den Boden neben das Band gestellt wird, geschaufelt werden kann. Vom Fußbodenniveau weg kann das Probenmaterial von beiden Linien mit einem Palettenwagen über einen Lift ins Freie transportiert werden.

Probenahmen bei den Abwurfstellen der Schlackenbänder in den Schlackenbunker sind prinzipiell realisierbar, der technische Aufwand ist aber groß. Schlussendlich wurden Container angeschafft, mit welchen mithilfe des Schlackenkrans und einer Hebevorrichtung die Probenahmen doch an den Abwurfstellen im Bunker bewerkstelligt wurden.