

AsbEx II

Verhalten von Asbestfasern unter KVA-Bedingungen Abschlussbericht



Verfasser

Nick Spitzhofer

Tim Hug

Andreas Gauer

Verantwortlich

Prof. Dr. Rainer Bunge

Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik

Oberseestrasse 10

8640 Rapperswil

Tel: 058 257 48 60

Datum: 6. März 2023

Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU), der Konferenz der Vorsteher der Umweltschutzämter der Schweiz (KVU) und des Verbands der Betreiber Schweizerischer Abfallverwertungsanlagen (VBSA)

Hinweis: Diese Studie wurde im Auftrag von BAFU, KVU und VBSA verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.

Zusammenfassung

Hintergrund

Bei Grossversuchen an der Kehrrechtverbrennungsanlage (KVA) Trimmis wurde dem Abfall zu dosierter Asbest in den Verbrennungsrückständen nicht mehr wiedergefunden. Unklar blieb allerdings, welcher Mechanismus zu diesem "Verschwinden" von Asbest geführt hatte. Laborversuche am UMTEC ergaben im Vorprojekt Asbex 1, dass Asbestfasern in brennbarer Matrix unter KVA-typischen Bedingungen in spröde Forsteritfasern umgewandelt werden. Wir erklären den beobachteten "Asbestschwund" dadurch, dass der sehr spröde Forsterit im Ofen zerrieben wird, und/oder in die sich nach dem Nassaustrag der Schlacke bildende Mineralmatrix eingebunden wird. Bei der Zerkleinerung dieser Mineralmatrix brechen die Forsteritfasern entlang den Bruchflächen der sie umschliessenden Mineralmatrix ab und sind daher nicht als Fasern freisetzbar. Sie sind folglich auch nicht als solche mikroskopisch identifizierbar. Dies im Gegensatz zu Asbestfasern, welche nicht spröde, sondern zäh-elastisch sind und durch Zerkleinerung der umgebenden Mineralmatrix freigesetzt werden.

Die Zielsetzung des vorliegenden Nachfolgeprojektes AsbEx II war es, diese Hypothese durch weitere Versuche unter "realistischen Bedingungen" zu verifizieren. Der Fokus lag auf "Feldversuchen" in einer produzierenden KVA. Das Projekt wurde im Auftrag des Verbandes der Betreiber Schweizerischer Abfallverwertungsanlagen VBSA, der Konferenz der Vorsteher der Umweltschutzämter der Schweiz KVU und des Bundesamtes für Umwelt BAFU durchgeführt.

Ergebnisse

Die Feldversuche wurden an der KVA Linth durchgeführt, wo eine Ofenlinie mit Vorschub- und eine Ofenlinie mit Rückschubrost zur Verfügung standen. Im ersten Teil der Feldversuche (Feldversuche 1&2) wurden mit asbesthaltigem Cushion-Vinyl-Bodenbelag gefüllte Stahlkäfige durch den Ofen geschleust. In den Käfigen wurden zusätzlich zum Probenmaterial Stahlhülsen mit darin befindlichen Indikatormetallstücken eingeschlossen. Nach Rückgewinnung der Käfige aus der Schlacke wurden diese geöffnet und die Schmelzproben inspiziert. Hierbei wurde festgestellt, dass das Kupfer in den Stahlhülsen geschmolzen war. Offenbar waren die Käfige im Verbrennungsbett Temperaturen über dem Schmelzpunkt von Kupfer von 1080°C ausgesetzt. Das wiedergefundene Probenmaterial wurde mittels XRD als Forsterit, also thermisch umgewandelter Chrysotil-Asbest, identifiziert.

Im Anschluss folgte Feldversuch 3. Hierbei wurden ca. 17 cm dicke, aus Laminat gerollte und mit Draht umwickelte Probekörper ("Asbestrouladen") ebenfalls durch die KVA geschleust. Diese wandern, im Gegensatz zu den Käfigen, aufgrund der kleineren Dichte eher oben auf dem Abfallbett durch den Ofen. In verschiedenen Tiefen der Rouladen und im Kern wurde asbesthaltiger Cushion-Vinylboden verbaut. Der Grossteil dieser Asbestrouladen wurde im Ofen zerstört und nicht wiedergefunden. Die gefundenen Reste enthielten in den äusseren Schichten Forsterit, also vollständig umgewandelten Asbest.

Nur im innersten Teil einer Asbestroulade von 17 cm Durchmesser war die Umwandlung noch nicht vollständig erfolgt.

Der Feldversuch 4 mit Asbestrouladen, die Schichten Spritzasbest enthielten, zeigte, dass bereits dünne Schichten von mineralisch gebundenem Asbest stark isolierend wirken und der Asbest in diesen Schichten nicht mehr umgewandelt wurde.

Schlussfolgerungen

Solange brennbare Asbestabfälle vereinzelt vorliegen (und nicht in Form dicker mit Stahldraht zusammengehaltener Pakete oder Rollen), gehen wir davon aus, dass in KVA eine vollständige Umwandlung des Chrysotils zu Forsterit stattfindet. Im Gegensatz zu «typischen» Asbestabfällen waren die Proben in den Feldversuchen nicht lose geschüttet, sondern sie waren eingerollt und durch Drahtgitter und Stahldraht zusammengehalten. Auf diese Weise waren die Asbestproben vor mechanischer Beanspruchung geschützt.

Liegen die brennbaren Asbestabfälle hingegen, wie typischerweise zu erwarten, lose vor, werden sie im Ofen vermutlich in aller Regel zerstört. Die bereits thermisch behandelten äusseren Schichten einer "Asbestroulade" blättern ab und geben sukzessive die inneren Schichten frei, wodurch diese wiederum schneller ausbrennen. Wir gehen davon aus, dass Asbestabfälle mit Schichtdicken bis rund 80 mm, die frei von mineralisch gebundenem Asbest sind, völlig ausbrennen und der darin enthaltene Asbest vollständig in Forsterit umgewandelt wird. Im Falle der seltenen Amphibol-Asbeste ist die vollständige Umwandlung mangels hinreichend grosser Mengen an verfügbarem Probenmaterial nicht zweifelsfrei nachgewiesen.

Es besteht Anlass zu der Annahme, dass eine aktive Entsorgung von organisch gebundenen Asbestabfällen in KVA technisch möglich und auch sinnvoll ist, sofern diese nicht in dicken Paketen oder Rollen, sondern in einzelner Form eindosiert werden. Mineralisch gebundene Asbestabfälle sollten hingegen NICHT aktiv in KVA eingeschleust werden.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-----|---|----|
| 1 | Einleitung..... | 1 |
| 1.1 | Hintergrund..... | 1 |
| 1.2 | Ziel und Vorgehen | 2 |
| 2 | Versuchsmaterialien | 3 |
| 3 | Laborversuche | 4 |
| 3.1 | Phase 1: Evaluation der Analytik | 4 |
| 3.2 | Phase 2: Versuche zur Schürung..... | 8 |
| 3.3 | Zusammenfassung der Ergebnisse Phasen 1 und 2 | 12 |
| 4 | Phase 3: Feldversuche an der KVA..... | 13 |
| 4.1 | Durchführung Feldversuch 1: Stahlkäfige Vorschubrost | 13 |
| 4.2 | Ergebnis Feldversuch 1..... | 13 |
| 4.3 | Durchführung Feldversuch 2: Stahlkäfige Rückschubrost | 16 |
| 4.4 | Ergebnisse Feldversuch 2 | 16 |
| 4.5 | Durchführung Feldversuch 3: Asbestrouladen..... | 16 |
| 4.6 | Ergebnisse Feldversuch 3 | 18 |
| 4.7 | Durchführung Feldversuch 4: Asbestrouladen mit Spritzasbest | 20 |
| 4.8 | Ergebnisse Feldversuch 4 | 21 |
| 5 | Tastversuche Amphibol-Asbest | 23 |
| 6 | Schlussfolgerungen und weiteres Vorgehen..... | 25 |
| 7 | Anhang | 27 |
| 8 | Literaturverzeichnis | 29 |

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

Grossversuche, insbesondere der 2017 in der KVA Trimmis durchgeführte, haben gezeigt, dass aufgabeseitig eingeführter Asbest nicht mehr in den Verbrennungsrückständen, also in der Flugasche und in der Schlacke und auch nicht in den gereinigten Rauchgasen nachgewiesen werden konnte. Zur Erklärung wurden von Seiten verschiedener Fachleute unterschiedliche Arbeitshypothesen entwickelt. Unter anderem wurde postuliert, dass der Asbest durch Reaktion mit korrosiven Gasen, insbesondere HCl und HF, zersetzt worden war.

In dem vom VBSA initiierten Vorprojekt Asbex I [1] untersuchte das UMTEC mittels Tastversuchen im Labor, wie der beobachtete "Asbestschwund" zu erklären ist. Unsere Versuche wurden mit kleinen Mengen ungebundenen Asbestfasern in Tiegeln durchgeführt, die im Muffelofen auf Temperaturen zwischen 500°C und 1100°C erhitzt wurden. Hierbei kamen zahlreiche chemische Zusätze, die mit dem Asbest vermischt wurden, zum Einsatz. Unter anderem PVC. Die Proben wurden durch Analysen mittels Röntgendiffraktion (XRD) und Mikroskopie beurteilt. Ausserdem wurde das Zerkleinerungsverhalten der Proben durch Mörsern qualitativ beurteilt.

Die Ergebnisse legen folgende Mechanismen nahe:

- Unter KVA-typischen Bedingungen (Temperaturen >700 °C und Aufenthaltsdauer ca. 1 h) findet eine Umwandlung von Chrysotilfasern (Asbest) zu Forsterit statt. Beide Mineralien können jedoch unter dem Polarisationslicht-Mikroskop PLM nicht ohne weiteres unterschieden werden.
- Die Chrysotilfaser ist flexibel, während die Forsteritfaser sehr spröde ist. Dieser Umstand bildet sich im Zerkleinerungsverhalten ab, wenn das Material im Mörser gerieben wird. Durch die so ausgelöste mechanische Scherbeanspruchung wird Chrysotil zwar aufgefasert, aber die Fasern werden kaum kürzer. Forsteritfasern werden hingegen bei gleicher Beanspruchung sofort zu feinstem Pulver zerrieben. Forsterit wird in der Literatur – im Gegensatz zu Chrysotil - als nicht gesundheitsschädlich beschrieben [2–5].
- Entscheidend für die Versprödung ist vor allem der Temperatureffekt. Zwar scheinen Reaktionen mit chemischen Zusätzen modifizierende Effekte auf die Umwandlung von Chrysotil in Forsterit zu haben, denn auch sie können zu einer Versprödung der Asbestfaser führen. Diese Effekte sind aber gegenüber dem Temperatureffekt gering.

Die Erklärung für den im Grossversuch Trimmis "verschwundenen" Asbest ist vermutlich folgendermassen: Chrysotil wird in KVA zu Forsterit umgewandelt. Dieser wird teilweise bereits durch den Schürprozess im Ofen (Materialumwälzung) zerkleinert. Die mittels Nassaustrag in Trimmis ausgetragene Schlacke enthielt vermutlich noch unzerkleinerte Forsteritfasern, welche allerdings in die Mineralneubildungen beim Abbinden der nassen Schlacke eingeschlossen wurden. Wenn solche abgebundenen Schlackenstücke im Rahmen einer

Probenaufbereitung (z. B. zwecks mikroskopischer Beurteilung) zerkleinert werden, spalten die entstehenden Bruchflächen nicht nur die Mineralmatrix, sondern sie scheren auch die quer zur Bruchfläche verlaufenden, spröden Forsteritfasern ab. Aus abgebundener Schlackenmatrix, die Forsteritfasern enthält, sind diese folglich nicht durch Zerkleinerungsprozesse freilegbar und daher auch nicht durch eine mikroskopische Beurteilung erfassbar. Punkto der Gefährlichkeit von Asbest, welcher in KVA gelangt, hatten wir im Projekt Asbex I provisorisch folgende Schlussfolgerung abgeleitet: **Vereinzelt in KVA gelangende, organisch gebundene (brennbare) Asbestabfälle stellen vermutlich kein Gesundheitsrisiko dar. Weder in der KVA noch während der Schlackenaufbereitung noch auf der Deponie.**

1.2 Ziel und Vorgehen

Die Zielsetzung des hier diskutierten Nachfolgeprojektes AsbEx II war es, diese Hypothese durch weitere Versuche unter "realistischen Bedingungen" zu verifizieren. Das Projekt wurde im Auftrag des Verbandes der Betreiber Schweizerischer Abfallverwertungsanlagen VBSA, der Konferenz der Vorsteher der Umweltschutzämter der Schweiz KVU und des Bundesamtes für Umwelt BAFU durchgeführt.

Das Projekt war in 3 Phasen gegliedert:

- Phase 1: Die im Vorprojekt angewandte Analytik wurde durch weitere Versuche geprüft und optimiert. Dazu wurden Analysen von Chrysotil und Forsterit mittels Mikroelementanalyse (REM-EDX), Fouriertransformation-Infrarotspektroskopie (FTIR), Röntgenstrukturanalyse (XRD), Nahinfrarot (NIR) und mechanischer Beanspruchung (im Mörser zerreiben) durchgeführt und die Ergebnisse verifiziert.
- Phase 2: In den Drehrohrversuchen wurde ein Stahlbehälter zusammen mit KVA-Schlacke und Bruchstücken eines asbesthaltigen Cushion-Vinyl-Bodens (PVC-gebundener Asbest) befüllt. Der befüllte Behälter wurde in den Muffelofen eingeführt, auf KVA-typische Temperaturen erhitzt und durch Drehung die mechanische Belastung der Schürung im Ofen simuliert. Mittels XRD und Mörsern wurde das thermisch behandelte Produkt auf die Umwandlung von Asbest zu Forsterit untersucht.
- Phase 3: Für die Käfig- und Rouladenversuche wurde asbesthaltiger Cushion-Vinyl-Boden durch eine produzierende KVA geschleust. In den Feldversuchen 1&2 wurde das Probenmaterial in Stahlkäfige eingeschlossen. In den Feldversuchen 3&4 wurde das Probenmaterial zu dichten "Asbestrouladen" gerollt. Die Käfige, respektive Rouladen, wurden dann in die KVA eingeworfen. Die Käfige und die Reste der Rouladen wurden nach der Verbrennung aus der Rostasche gefischt und das darin wiedergefundene Material hinsichtlich Asbestumwandlung untersucht.

2 Versuchsmaterialien

Für die Versuche zur Asbestumwandlung wurde entweder reine Chrysotil-Dichtschnur (Abb. 2.1) oder brennbarer, asbesthaltiger Cushion-Vinyl-Boden (CV-Belag, Abb. 2.2) verwendet. Die Chrysotil-Dichtschnur wurde bereits im Vorprojekt Asbex 1 für die Laboruntersuchungen verwendet. Der ca. 7 mm dicke CV-Belag entsprach einem typischen Vertreter von organisch gebundenem Asbest. Das Chrysotil wurde als dünne Schicht zwischen dem Kunststoff und der Holzfaserschicht eingebaut.

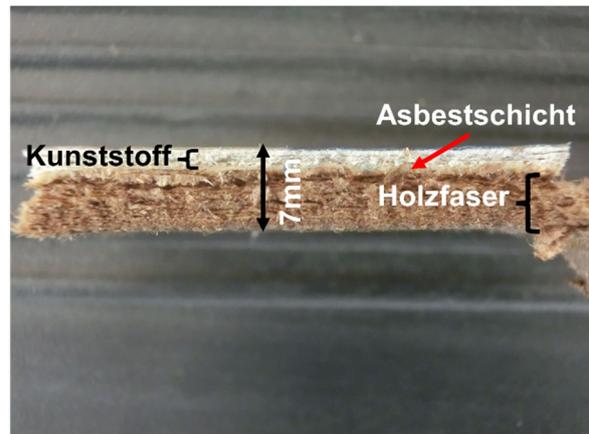


Abb. 2.1: Oben links: Chrysotil-Dichtschnur

Abb. 2.2: Unten: chrysotilhaltiger Cushion-Vinyl-Bodenbelag (CV-Belag).

3 Laborversuche

3.1 Phase 1: Evaluation der Analytik

3.1.1 Zeitreihe Chrysotil-Umwandlung

3.1.1.1 Versuchsdurchführung

Aus dem Projekt AsbEx 1 war bekannt, dass sich Chrysotil ab einer Temperatur von ca. 700°C zu Forsterit umwandelt. Im Vorprojekt wurden die Proben jeweils bei unterschiedlichen Temperaturen (600 – 1'100°C) für genau 1 h thermisch behandelt. Unbekannt ist jedoch, wie lange das Chrysotil diesen Temperaturen mindestens ausgesetzt sein muss, damit die Umwandlung zu Forsterit stattfindet. Dazu wurde im ersten Versuch eine Zeitreihe aufgenommen. Chrysotil-Dichtschnur wurde für jeweils 15, 30, 45 und 60 min bei KVA-typischen 800°C im Muffelofen behandelt. Die Messverfahren Rasterelektronenmikroskopie mit Mikroelementanalyse (REM-EDX), Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (FTIR), Röntgenstrukturanalyse (XRD) und Nahinfrarot (NIR) wurden auf ihre Eignung zur Ermittlung von Umwandlungsprodukten untersucht.

3.1.1.2 Ergebnisse

Mikroskop

Bei der Untersuchung der intakten Asbestfasern unter dem Lichtmikroskop wurde kein Unterschied zwischen den unterschiedlichen Proben festgestellt.

Mörsern

Aus der Literatur und dem Vorprojekt AsbEx 1 ist bekannt, dass sich das flexible Chrysotil in einem Mörser nicht zerstoßen lässt, während der spröde Forsterit im Mörser bereits bei geringem Kraftaufwand zerfällt. Dies bestätigte sich auch in den vorliegenden Versuchen. Bereits nach 15 min bei 800°C liess sich die Dichtschnur ohne grossen Kraftaufwand im Mörser zerstoßen.

XRD

Um zu bestätigen, dass sich das Chrysotil zu Forsterit umgewandelt hat, wurden die Proben zusätzlich mittels XRD analysiert. Im XRD-Spektrogramm waren die zwei für Chrysotil spezifischen Peaks (Abb. 3.1) in der Zeitreihe vollständig verschwunden und die drei für Forsterit spezifischen Peaks deutlich erkennbar (Abb. 3.2).

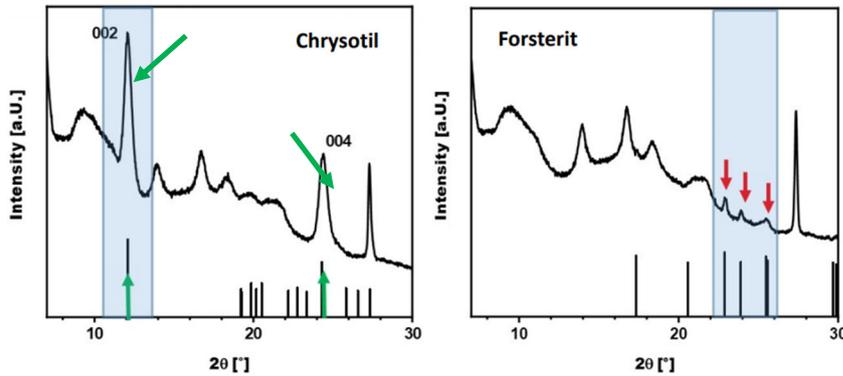


Abb. 3.1: XRD-Messwerte für Chrysotil und Forsterit aus der Literatur. Grüne Pfeile = Chrysotil Peaks, rote Pfeile=Forsterit Peaks.

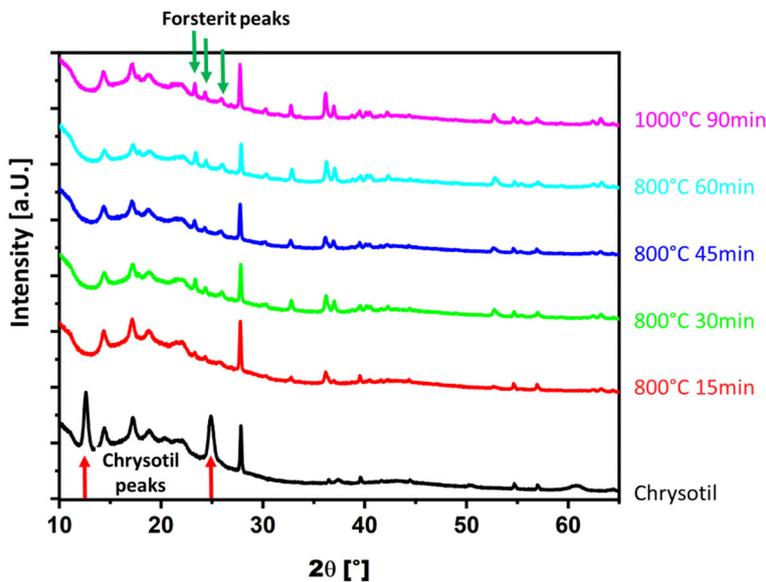


Abb. 3.2: XRD-Messwerte der Asbestdichtschnur. Nach 15 min bei 800 °C sind die Chrysotil-Signale verschwunden und die Forsterit-Signale treten auf.

REM-EDX

Um die Ergebnisse aus Mörsertest und XRD zu validieren, wurden die Proben mittels REM-EDX untersucht. Mit REM wurden Bilder der einzelnen Proben aufgenommen und mittels EDX wurde die chemische Zusammensetzung bestimmt. Als Referenz für reines Chrysotil wurde ein Stück unbehandelte Dichtschnur (durch Bachema analysiert) gewählt. Als Referenzprobe von reinem Forsterit wurde etwas Chrysotil-Dichtschnur für 90 min bei 1'000°C thermisch behandelt. Ohne mechanische Beanspruchung sind auch nach einer Wärmebehandlung bei 1'000°C immer noch Fasern sichtbar. Allerdings zeigen die zahlreichen Querbrüche in den Fasern und die starke Streckung die Brüchigkeit der Fasern an (Abb. 3.3).

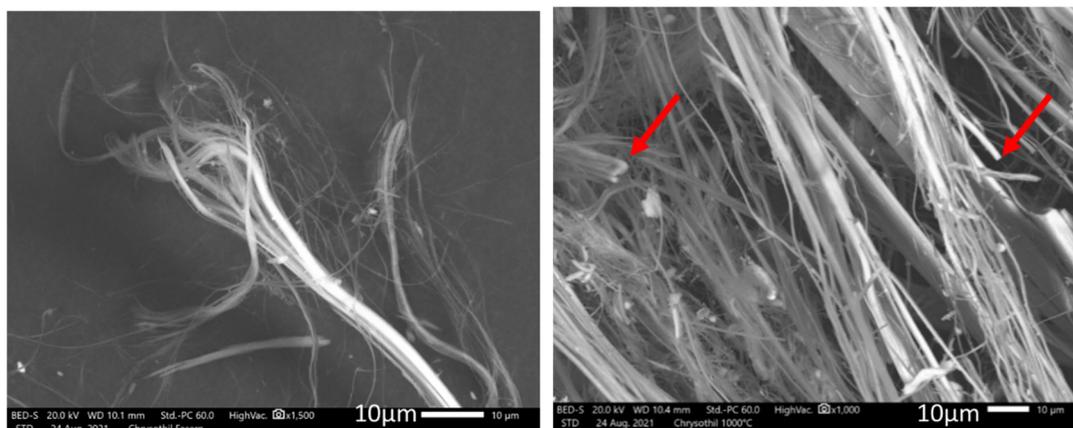
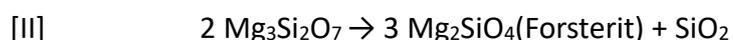
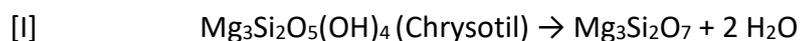


Abb. 3.3: REM-Aufnahme von Chrysotilfasern. Unbehandelt (links) und während 90 min bei 1'000 °C im Muffelofen thermisch behandelt (rechts). Rote Pfeile = Bruchstellen

Um die Asbestart zu bestimmen, wurden die Messwerte aus den EDX-Messungen in einer Datenbank mit Referenzwerten verglichen [6]. Dabei zeigte sich, dass Chrysotil und Forsterit aufgrund der chemischen Zusammensetzung nicht unterschieden werden können. Bei der Umwandlung von Chrysotil zu Forsterit geht lediglich Kristallwasser verloren, die chemische Zusammensetzung und Stöchiometrie bleiben aber weitgehend identisch (Gl I und II).



REM-EDX eignet sich somit lediglich zur Bestimmung der Asbest-Art (Chrysotil oder Amphibol-Asbeste) nicht jedoch zur Unterscheidung von Chrysotil und dessen Umwandlungsprodukten.

FTIR

Mit FTIR zeigte sich ein für Chrysotil eindeutiger Peak im Spektrogramm, welcher mit der im Gerät hinterlegten Referenz übereinstimmte und auch in der Literatur erwähnt wird [7]. Bereits nach 15 min bei 800°C im Muffelofen war kein entsprechendes Signal mehr sichtbar (Abb. 3.4).

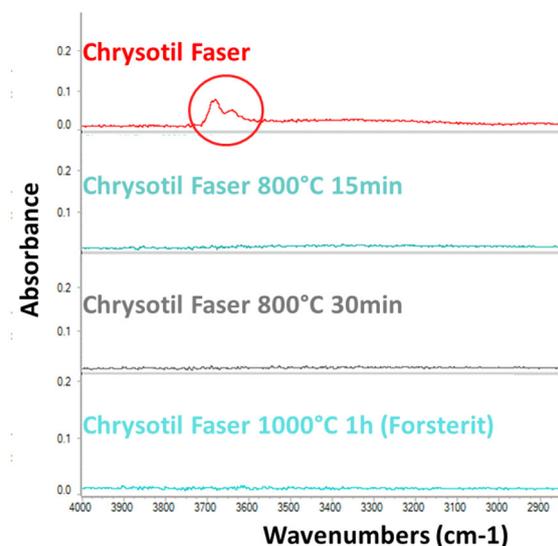


Abb. 3.4: FTIR-Spektrogramm mit für Chrysotil spezifischem Peak

Fazit Analytik

FTIR und XRD eignen sich zum Nachweis der Chrysotil-Umwandlung. Bereits 15 min Verweildauer bei 800 °C reichen aus, dass die für Chrysotil spezifischen Peaks verschwinden und sich die drei für Forsterit spezifischen XRD-Peaks ausbilden. Im vorliegenden Projekt wurde die Analytik mit dem am UMTEC vorhandenen XRD durchgeführt (wie bereits im Vorprojekt).

3.1.2 Asbestnachweis in KVA-Flugaschen

3.1.2.1 Versuchsdurchführung

Aus früheren Versuchen an der KVA Trimmis sind noch Proben von Flugasche vorhanden. Um eine geeignete Analytik für geringe Mengen spröder Asbestfasern (Forsterit) in Filterasche und Schlacke zu finden, wurde ein Spikeversuch durchgeführt. Dazu wurde Filterasche mit 2 M-% thermisch behandelter Chrysotil-Dichtschnur (in Forsterit umgewandelt) gemischt und mittels XRD und NIR analysiert. Die Proben für das XRD wurden gemörsert und eine geringe Menge auf ein doppelseitiges Klebeband aufgebracht. Die Proben für NIR wurden ebenfalls gemörsert, homogenisiert und die für das Gerät spezifischen Probengefäße gefüllt.

3.1.2.2 Ergebnisse

Durch die sehr kleine Probemenge und die komplexe Zusammensetzung der Flugaschen-Matrix, konnten keine eindeutigen Informationen aus dem XRD-Spektrogramm ermittelt werden. Die zahlreichen Signale aus der Mineralmatrix überdeckten die für Chrysotil spezifischen Peaks. Das XRD eignet sich deshalb nicht zum Nachweis von geringen Asbestkonzentrationen in Flugasche. Auf Versuche mit gemahlener KVA-Schlacke anstatt Flugasche wurde

nach diesen Ergebnissen verzichtet, da noch stärkere Matrixeffekte mit KVA-Schlacke zu erwarten waren.

Beim NIR wird mit deutlich grösseren Mengen an Probematerial gearbeitet und es eignet sich ebenfalls zur Identifikation von Asbest. Die grossen Vorteile des NIR sind die kurze Messdauer von wenigen Sekunden und dass relativ grosse Probevolumen von ca. 5-6 ml untersucht werden können. Als Probematerial wurden dieselben Proben verwendet wie bei den Messungen mittels XRD. Der Gerätehersteller hat die Ergebnisse ausgewertet und festgestellt, dass dieses Messverfahren für die Asbestanalytik Potenzial hätte. Zur weiteren Beurteilung sollten Kalibrierkurven mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen (Filterasche + Asbest) aufgenommen werden.

Der Versuch wurde mit einer Mischung aus KVA-Schlacke und thermisch behandelte Chrysotil-Dichtschnur wiederholt. Auch hier ist Potenzial für Asbestanalytik vorhanden. Die Erstellung und Messung von Kalibrierkurven und die darauffolgende Weiterentwicklung der Asbestanalytik mittels NIR hätte allerdings den Projektrahmen gesprengt und wurde daher nicht weiterverfolgt.

3.2 Phase 2: Versuche zur Schürung

3.2.1 Schürungsversuch "kalt" im Kunststoffbehälter

3.2.1.1 Versuchsdurchführung

Um das Verhalten von thermisch behandeltem Asbest in Schlacke zu untersuchen, wurden in einem "Schürversuch" Chrysotil-Dichtschnur und asbesthaltiger Cushion-Vinylboden (CV-Belag) bei 800°C für 15 und 60 min thermisch behandelt und untersucht. Anschliessend wurde das Material mit 500 g trocken ausgetragener KVA-Schlacke (< 16 mm) gemischt und durch Rotieren in einem Kunststoffbehälter "kalt" geschürt. Dieser Tastversuch diente zur Abschätzung, wie resistent das Material gegenüber Schürung in Schlacke ist.

3.2.1.2 Ergebnisse

Nach Ausbrand konnte die Asbestschicht vom Boden getrennt und auf Umwandlung untersucht werden. Die XRD-Analyse ergab, dass die Asbestschicht wie zuvor die Asbestdichtschnur bereits nach 15 min Ausbrand bei 800 °C umgewandelt war (Abb. 3.1).

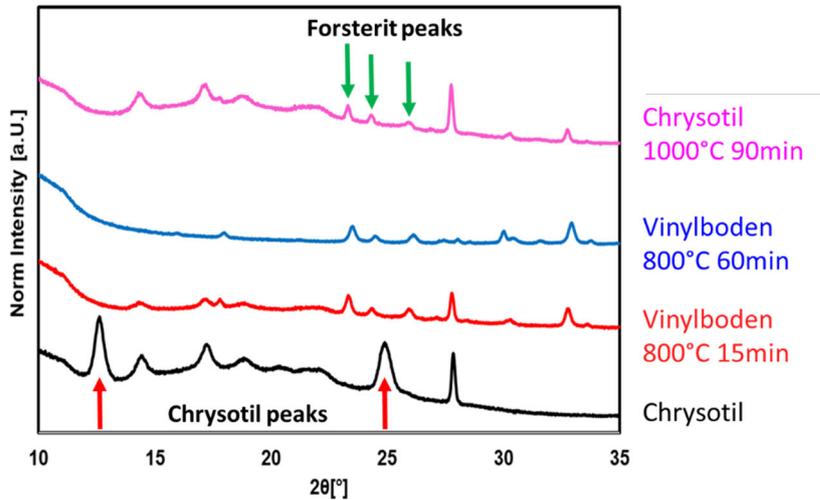


Abb. 3.1: XRD-Messwerte der Asbestschicht aus dem thermisch behandelten CV-Bodenbelag. Bereits nach 15 min bei 800 °C sind die Chrysotil Signale verschwunden und die Forsterit Signale treten auf. Referenzen: Chrysotil und Chrysotil thermisch behandelt bei 1000 °C (Forsterit)

Sowohl die Dichtschnur als auch der CV-Belag waren nach dem Ausbrand sehr brüchig. Dennoch hatte sich die Asbestschicht aus dem CV-Belag auch nach >10 Umdrehungen noch nicht zerkleinert (Abb. 3.2 & 3.3). Die lose vorliegende Dichtschnur wurde durch die Schürung im eckigen Behälter zerkleinert und nach 10 Umdrehungen waren von Auge keine Fasern mehr sichtbar. Eine genaue Untersuchung der Schlacke zeigte allerdings, dass noch sehr kleine Faserbündel in der Schlacke vorhanden waren (Abb. 3.4).



Abb. 3.2: (links): Für 60 min bei 800°C thermisch behandelter asbesthaltiger CV-Belag.

Abb. 3.3: (Mitte): Asbestschicht aus dem CV-Belag nach Schürung im eckigen Behälter.

Abb. 3.4: (rechts): In der Schlacke gefundene Fasern der thermisch behandelten Chrysotilschnur.

In den Labor-Schürversuchen reichte die Schürung nicht aus, um den behandelten und sehr spröden asbesthaltigen CV-Belag zu zerkleinern. Dies, obwohl beim Mörsern von Hand praktisch kein Kraftaufwand nötig war. Die thermisch behandelte und ebenfalls sehr spröde Dichtschnur wurde hingegen durch die Schürung erfolgreich zerkleinert. Es ist davon auszugehen, dass diese bei genügend langer Schürung im Ofen einer KVA zu Pulver zerfällt.

3.2.2 Drehrohrversuche

3.2.2.1 Versuchsdurchführung

Um das Verhalten von brennbaren Asbestabfällen in der KVA zu simulieren, wurden Labor-Drehrohrversuche mit ca. 800 g KVA-Schlacke (<16 mm) durchgeführt. Dazu wurden Schlacke, Chrysotil-Dichtschnur und CV-Belag in einem Stahl-Reaktor im Muffelofen unter ständiger Luftzufuhr (einmal ca. 2 l/min, einmal ca. 6 l/min) und konstanter, starker Schürung (4 U/min) bei 800°C für 30 min thermisch behandelt (Abb. 3.5). Anschliessend wurde die Schlacke von Auge und unter dem Mikroskop auf Faserbüschel untersucht.



Abb. 3.5: *Der Labor-Drehofen am UMTEC. Der Stahlbehälter kann im Muffelofen von aussen rotiert und durch die Lanze belüftet werden. Mitte: Stahlbehälter gefüllt mit Schlacke und Chrysotil-Dichtschnur. Rechts: Stahlbehälter gefüllt mit Schlacke und CV-Boden.*

3.2.2.2 Ergebnisse

Im ersten Versuch mit Luftzufuhr 2 l/ min und Dichtschnur wurde unter dem Mikroskop nur ein einziges kleines Forsterit-Faserbündel in der Schlacke gefunden. Die restliche Dichtschnur wurde so stark zerkleinert, dass sie nicht mehr gefunden wurde. Im Versuch mit 6 l/min Luftzufuhr wurde keine Faser gefunden.



Abb. 3.6: Forsteritfaser aus den Drehofenversuchen mit Länge ca. 1.1 mm.

Im zweiten Versuch mit CV-Belag wurde das Stück wiedergefunden. Dieses war komplett verkohlt, die Schürung im Reaktor reichte jedoch nicht aus, um das Stück zu zerkleinern. Die Asbestschicht hatte sich abgelöst und wurde nicht wiedergefunden. Die Asbestschicht hatte sich durch die thermische Einwirkung vom CV-Belag abgelöst - obwohl der CV-Belag nicht komplett verbrannte. Das Ablösen der Asbestschicht ist auf die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Vinyl und Asbest sowie auf das Verbrennen des Klebstoffes zurückzuführen. Ein Einfluss der Luftzufuhr wurde nicht festgestellt. Diese Erkenntnis ist relevant und wichtig, da die spröde Asbestschicht (Forsterit) ohne Bindung zum Bodenbelag leichter durch starke Schürung im Ofen zerkleinert wird. Wir gehen davon aus, dass Chrysotil in losen vorliegenden, brennbaren Abfällen, im KVA-Ofen umgewandelt und das Forsterit durch die Schürung im Ofen zerrieben wird.

3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse Phasen 1 und 2

Die beiden folgenden Tabellen (Tab.1 & Tab.2) fassen die Ergebnisse aus Phasen 1 und 2 zusammen. Bereits nach 15 min bei 800°C wurde das Chrysotil spröde und im XRD als Forsterit identifiziert. Der Nachweis von Forsterit ist mit XRD zweifelsfrei möglich. Im Drehofen wurde nach 30 min bei 800°C kein Asbest in der Schlackenmatrix gefunden. Die vermutete Umwandlung von Chrysotil in Forsterit und die Zerreibung des Forsterit wurde bestätigt.

Tab. 1: Übersicht zur Umwandlung von Chrysotil-Dichtschnur und CV-Bodenbelag.

| Versuche Umwandlung | | | | | | F = in Forsterit umgewandelt -- = nicht untersucht |
|-----------------------------------|-----|----|----|----|------|---|
| Temperatur °C | 800 | | | | 1000 | Bemerkungen |
| Zeit min | 15 | 30 | 45 | 60 | 90 | |
| Chrysotilschnur | F | F | F | F | F | Vollst. Umwandlung bereits nach 15min bei 800°C |
| Vinylboden (Asbestschicht) | F | -- | -- | F | F | |

Tab. 2: Übersicht der Ergebnisse aus den Schürungsversuchen

| Versuche Schürung | | F = in Forsterit umgewandelt | | |
|-----------------------------------|--|--|-----------------------------------|---|
| | Probematerial vorher thermisch behandelt. Kunststoff Behälter + Schlacke. | Drehofen 800°C 30min + Schlacke | | Bemerkungen |
| Luftzufuhr | | Luft 2l/min | Luft 6l/min | |
| Chrysotilschnur | Büschel vorhanden, spröde => F | Einzelne Forsteritfaser => F | Keine Fasern gefunden => F | Schürung im Drehofen zerreibt umgewandelte Asbestfasern. |
| Vinylboden (Asbestschicht) | Asbestschicht unzerkleinert, spröde => F | Asbestschicht nicht gefunden => F | Asbestschicht nicht gefunden => F | Schürung im Drehofen zerreibt umgewandelte Asbestschicht. |

4 Phase 3: Feldversuche an der KVA

4.1 Durchführung Feldversuch 1: Stahlkäfige Vorschubrost

Im ersten Feldversuch zur Untersuchung der thermischen Umwandlung von brennbaren Asbestabfällen in der KVA wurden 8 Stahlbehälter bei der KVA Linth in die Ofenlinie 1 mit Vorschubrost und Nassaustrag gegeben. 4 Stahlkäfige waren mit 8 mm Löchern perforiert, damit das Rauchgas den Käfig durchströmen konnte. Die restlichen 4 Käfige waren komplett verschlossen (Abb. 4.1). In jeden Stahlkäfig wurden drei asbesthaltige CV-Bodenstücke (gleiches Material wie in den Vorversuchen) unterschiedlicher Grösse gegeben (70x100 mm/ 70x50 mm/ 35x50 mm). Bei den Stahlkäfigen mit Löchern wurden die CV-Bodenstücke mit Inox Stahldrahtgewebe umwickelt, damit kein Probematerial aus den Käfigen verloren geht. Ausserdem wurden im Käfig Stahlhülsen mit Referenzmetallen (Zn, Al, Messing, Cu und Kochsalz) platziert. Durch die bekannten Schmelztemperaturen der Metalle und des Kochsalzes, konnte die erreichte Maximaltemperatur im Käfig während des Versuches grob abgeschätzt werden.



Abb. 4.1: Stahlkäfige mit asbesthaltigem CV-Belag für die Feldversuche.

Abb. 4.2: Gelochter Stahlkäfig mit Füllmaterial (Asbestproben und Temperatur-Indikatorhülsen)

4.2 Ergebnis Feldversuch 1

Ca. 7-8 h nach Probeneinwurf wurden die Käfige nach dem Schlackenaustrag vom Austragsband eingesammelt. Erwartet wurden sie nach ca. 5 h, vermutlich wurden die Proben im Schlackenaustrag von einem grösseren Stahlblech zurückgehalten. Von den 8 aufgegebenen Stahlbehältern wurden 7 wiedergefunden. 2 Behälter waren so stark beschädigt, dass die darin enthaltenen Asbestproben im Ofen der KVA verloren gingen. 3 Stahlbehälter waren leicht angeschmolzen, wodurch sich kleine Löcher bildeten. Die Asbestproben wurden jedoch wiedergefunden. Jeweils ein Behälter mit Löchern und ein geschlossener Behälter blieben weitestgehend intakt. Abb. 4.3 zeigt einen stark beschädigten und einen unversehrten Stahlkäfig.

Bei allen Behältern mit intakten Metallindikator-Hülsen verschmolzen alle Metalle inkl. Kupfer (Schmelzpunkt 1000 °C) zu einer Legierung. Das Aluminium zeigte lediglich Verformungen, was auf die Bildung einer starken Oxidschicht zurückzuführen ist. Bei einigen Stahlbehältern waren die Hülsen aufgeschmolzen und in einem Fall waren die Hülsen an den Stahlbehälter geschweisst. Die Temperatur in den Behältern erreichte somit über 1000 °C, die benötigten 800 °C für die Chrysotil-Umwandlung wurden auf jeden Fall erreicht, da das Kochsalz (Schmelzpunkt 801 °C) in sämtlichen Behältern geschmolzen war.

In den Behältern mit Löchern verbrannten die CV-Bodenproben so stark, dass nur noch eine dünne, rötliche Asbestschicht zurückblieb. In den geschlossenen Behältern verkohlten die Proben ebenfalls stark, blieben jedoch mehrheitlich intakt (Abb. 4.4). Die verkohlte Holzfaserschicht und die dünne Asbestschicht lösten sich voneinander ab.



Abb. 4.3: Oben: durchgeschmolzener Behälter / unten: unversehrter Behälter mit Inhalt.



Abb. 4.4: Links: Proben aus Behälter mit Löchern. Rechts: Proben aus geschlossenem Behälter

Die CV-Bodenstücke aus den beiden unversehrten Behältern wurden genauer untersucht. Unter dem Mikroskop waren bei den verkohlten Proben aus dem geschlossenen Behälter noch Fasern an den Bruchstellen zu erkennen (Abb. 4.5 links). Die Asbestschicht liess sich jedoch einfach brechen und auch durch Mörsern leicht zerreiben. Die Asbestfasern waren also sehr spröde. Die XRD-Messung bestätigte, die Umwandlung zu sprödem Forsterit (Abb. 4.6). Bei den stark verbrannten Proben aus dem offenen Behälter (mit Löchern) waren die Resultate noch eindeutiger. Bereits unter dem Mikroskop waren an den Bruchstellen keine herausstehenden Fasern mehr sichtbar (Abb. 4.5 rechts) und beim Mörsern zerfielen die Proben noch leichter. Auch bei diesen Proben wurde die Umwandlung zu Forsterit durch das XRD bestätigt (Abb. 4.6).

Die untersuchten Proben aus den intakten Behältern waren den niedrigsten Temperaturen im Versuch ausgesetzt. Da die Asbestfasern in jenen Behältern bereits umgewandelt waren, ist davon auszugehen, dass die Fasern in den teilgeschmolzenen Behältern, die noch höheren Temperaturen ausgesetzt waren, ebenfalls umgewandelt wurden.

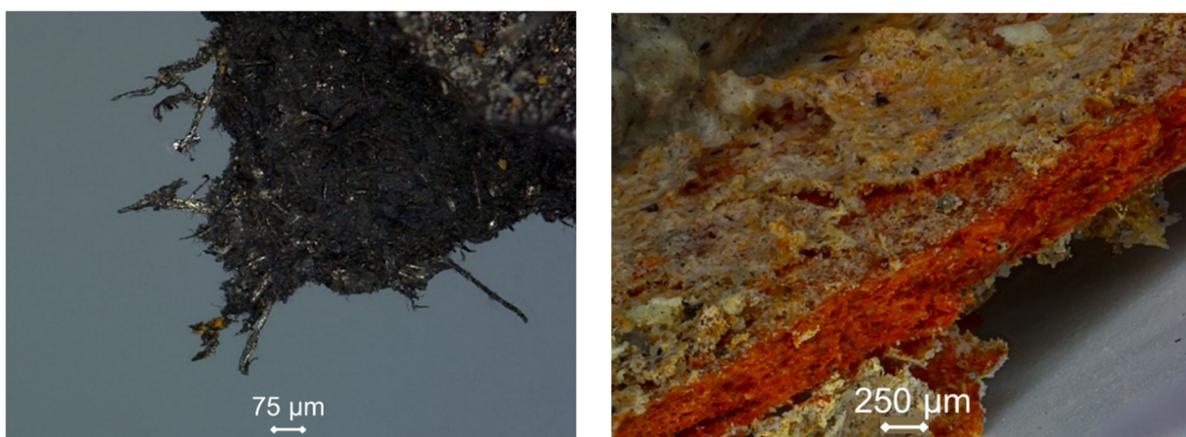


Abb. 4.5: Mikroskop-Aufnahmen: links, Bruchstelle der verkohlten Probe aus dem geschlossenen Behälter / rechts, Bruchstelle der verbrannten Probe aus dem Behälter mit Löchern.

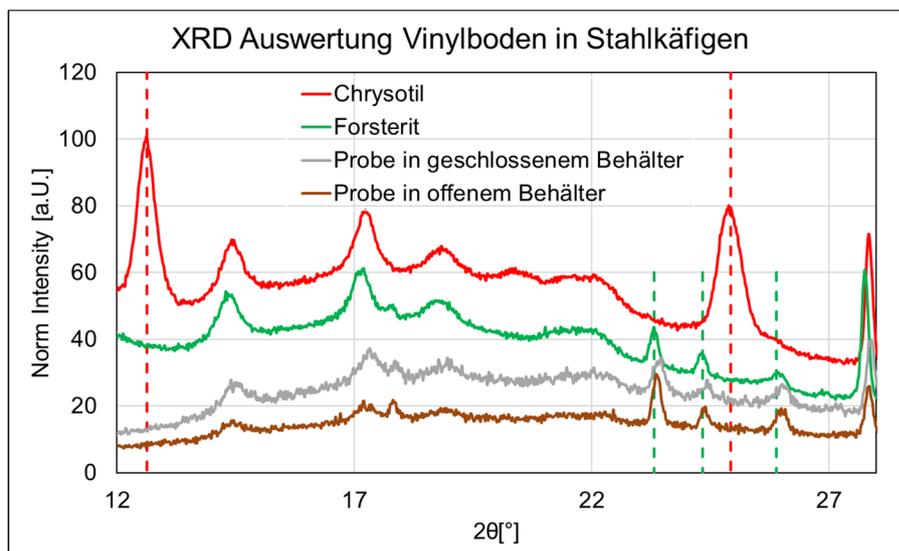


Abb. 4.6: XRD-Spektrogramme von Chrysotil und Forsterit als Referenz sowie der thermisch behandelten CV-Boden-Proben aus dem geschlossenen und dem offenen Stahlbehälter. Senkrechte Linien = Spezifische Peaks von Chrysotil und Forsterit

4.3 Durchführung Feldversuch 2: Stahlkäfige Rückschubrost

Im Feldversuch 2 wurden wie im Feldversuch 1 mit CV-Boden gefüllte Stahlkäfige durch die Ofenlinie 2 der KVA Linth mit Rückschubrost geschleust. Der Versuch wurde in zwei Teilversuchen durchgeführt. Im ersten Teilversuch wurden 6 gelochte Stahlkäfige hergestellt und durch die Ofenlinie 2 der KVA Linth mit Rückschubrost geschleust. Auch mehr als 10 Stunden nach der Aufgabe in den Beschickungstrichter wurden keine Stahlkäfige auf dem Schlackenband und beim FE-Austrag gefunden. Im weiteren Verlauf des Projektes wurde im zweiten Teilversuch nochmals 5 gelochte Stahlbehälter in den Ofen mit Rückschubrost eingeworfen. Von den Stahlkäfigen wurde auch 18 h nach dem Einwurf kein einziger mehr gefunden.

4.4 Ergebnisse Feldversuch 2

Feldversuch 2 führte zu keinem Ergebnis. Weder beschädigte noch intakte Stahlkäfige wurden in der ausgetragenen Schlacke wiedergefunden. Entweder verbrannten alle Stahlkäfige vollständig oder sie blieben aus unbekanntem Gründen im System hängen und wurden zeitlich stark verzögert und daher unbemerkt ausgetragen.

4.5 Durchführung Feldversuch 3: Asbestrouladen

Nach den Feldversuchen mit Stahlkäfigen wurde vermutet, dass die Stahlkäfige aufgrund ihrer hohen Dichte ganz unten im Abfallbett durch den Verbrennungsofen «getaucht» waren. Deshalb wurde im Feldversuch 3 asbesthaltiger CV-Boden zu («Asbestrouladen») gerollt und durch die KVA geschleust (Abb. 4.7 & Abb. 4.8). Diese Probenkörper waren deutlich weniger

dicht als die Stahlkäfige und sollten im oberen Bereich des Müllbetts durch den Verbrennungsofen "schwimmen". Zusätzlich sollte bei diesem Versuch untersucht werden, ob auch bei dickem, mehrschichtigem Material die Temperatur im Kern ausreicht, um den Asbest umzuwandeln.

Für den Versuch wurden 10 «Vollkernrouladen» unterschiedlicher Dicken (ca. 350x120-220mm) gerollt. Die nach den vorherigen Versuchen noch vorhandene CV-Bodenmaterialmenge war zu knapp für den Versuch, weshalb gewöhnliches PVC-Laminat für die Rouladen beschafft wurde. In diese PCV-Rouladen wurden dann Drahtgitter "Briefchen", gefüllt mit Asbest-Dichtschnur und im Kern Stücke desselben asbesthaltigen CV-Bodens aus Feldversuch 1, eingerollt. Zusätzlich wurden, wie in den Stahlkäfigversuchen, im Kern und an zwei unterschiedlichen Stellen im Mantel, Stahlhülsen mit Indikatormetallen platziert, um die erreichten Temperaturen im Querschnitt der Rouladen abzuschätzen. Zur Stabilisierung der Rouladen wurde Drahtgitter mit 1 mm Maschenweite mit eingerollt.

Sechs Asbestrouladen wurden in den Beschickungstrichter des Rückschubrostes und 4 Asbestrouladen in den Beschickungstrichter des Vorschubrostes eingeworfen.

Die beiden Ofenlinien werden nach dem jeweiligen Entschlacker auf dasselbe Band ausgezogen. Um die Asbestrouladen aus dem Vorschubrost von jenen aus dem Rückschubrost zu unterscheiden, wurde im Kern der Rouladen aus dem Vorschubrost zusätzlich ein Eisenprofil eingebaut.



Abb. 4.7: Laminatboden mit "Chrysotilschnur-Briefchen" in Drahtgitter, Temperaturindikatorhülsen und Kern aus asbesthaltigem CV-Boden.



Abb. 4.8: Fertig gerollte Asbestrouladen.

4.6 Ergebnisse Feldversuch 3

Von den insgesamt 10 Asbestrouladen wurden nur 4 im Austrag wieder gefunden (Abb. 4.9). Die erste Asbestroulade wurde 6 h nach Einwurf, die letzte 13 h nach Einwurf vom Austragsband entnommen.

Zwei Rouladen (R2 & R3) stammten aus dem Rückschub- und eine Roulade (R1) aus dem Vorschubrost. Die Herkunft der weitestgehend zerstörten Roulade R4 konnte nicht ermittelt werden. Aus dieser Roulade konnte kein Probematerial entnommen werden.

Die intakten Asbestrouladen wurden anschliessend ausgerollt und die noch vorhandenen Asbestproben (Briefchen mit Chrysotilschnur und Kernmaterial aus asbesthaltigem CV-Bodenbelag) entnommen. Dabei zeigte sich bereits optisch, dass die Proben enormer Hitze ausgesetzt waren. Im Kern sämtlicher Rouladen war der brennbare Anteil des asbesthaltigen CV-Bodens ausgebrannt.



Abb. 4.9: Verbrannte Asbestrouladen aus dem Feldversuch 3 in der KVA Linth.



Abb. 4.10: Thermisch behandelter asbesthaltiger CV-Boden aus dem Kern von Roulade R1 aus dem Vorschubrost.

Es wurden keine Temperaturhülsen in den Rouladen wiedergefunden. Die Analysen der entnommenen Proben mittels XRD zeigten, dass in sämtlichen untersuchten Proben eine weitgehende Umwandlung von Chrysotil zu Forsterit stattgefunden hat. In allen Proben wurden die für Forsterit spezifischen Peaks identifiziert. Nur in der Probe R1_K (Vorschubrost), welche im Kern der Roulade R1 lag, war im Bereich von 24.8° ein Peak zu erkennen, welcher auf Chrysotil hindeuten könnte. In den Proben der äusseren Schichten R1_B1, R1_B2 und R1_B3 war in diesem Bereich kein Peak mehr erkennbar (Abb. 4.11). Die Probe R1_B4 von der äussersten Schicht war in dieser Roulade nicht mehr vorhanden. Die Ergebnisse zu den anderen zwei Rouladen sind im Anhang A1 zu finden.

Es ist anzunehmen, dass alle anderen, nicht wiedergefundenen, Rouladen entweder länger im Ofen verweilten oder noch höheren Temperaturen ausgesetzt waren und daher vollständig ausbrannten und zerstört wurden. Daher wird davon ausgegangen, dass sich der Asbest in diesen zerstörten Rouladen vollständig in Forsterit umgewandelt hat.

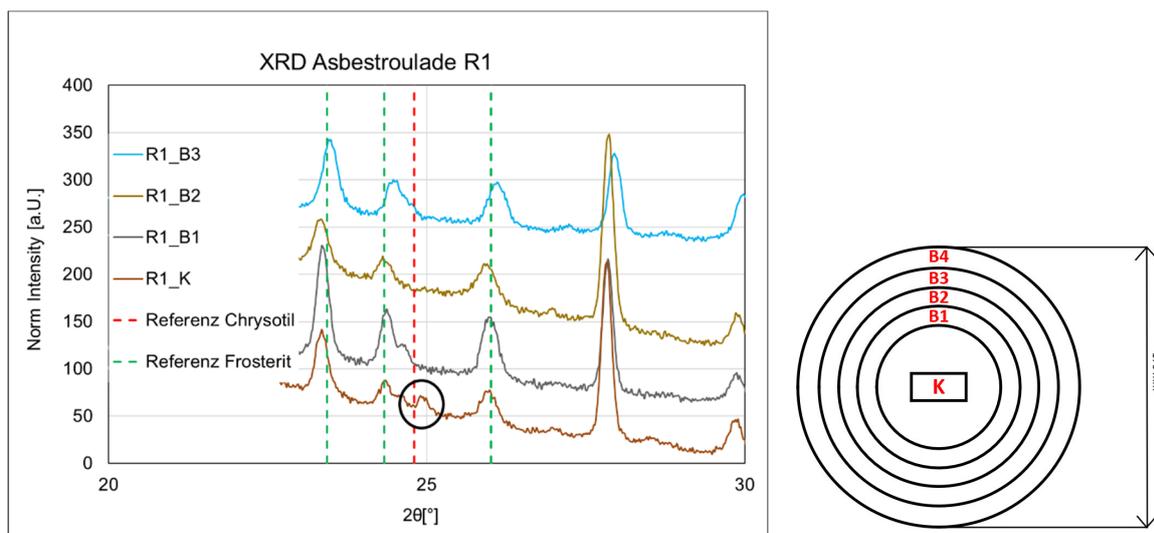


Abb. 4.11: Links: XRD-Messwerte der Asbestproben der Roulade R1 aus dem Vorschubrost. Eingezeichnet im Graphen ist der undefinierte Peak im Kern, der auf noch nicht ganz umgewandeltes Chrysotil hindeuten könnte. Gestrichelte Linien = Lage der spezifischen Chrysotil und Forsterit Peaks. Rechts: Probenbenennung in der Asbestroulade.

Fazit

Bei Rouladen mit 170mm Durchmesser (2x Schichtdicke von ca. 80 mm) reichten die Bedingungen in der KVA nicht in jedem Fall aus, um Asbest bis in die tiefsten Schichten hinein vollständig thermisch umzuwandeln. Allerdings waren die Rouladen durch die Einwicklung in Drahtgeflecht gegen mechanischen Abrieb der äusseren Schichten geschützt. Wenn solche Abfälle vereinzelt in die KVA gelangen und nicht "künstlich" mit Drahtgitter zusammengerollt sind, werden die verbrannten äusseren Schichten durch die Schürung abgetragen und innenliegende Schichten für den Temperaturangriff freigelegt. Aus diesen Ergebnissen schliessen wir, dass solches oder ähnliches Material bei Schichtdicken von ca. 40 mm vollständig ausbrennt.

4.7 Durchführung Feldversuch 4: Asbestrouladen mit Spritzasbest

Das Ziel dieser Versuche war die Untersuchung, wie sich mineralisch gebundener Asbest im Verbund mit organischen Abfällen verhält. Herkömmliches Laminat wurde mit nahezu reinem Chrysotil-Spritzasbest (Asbestzement) "bestrichen" und zu Rouladen gleicher Bauweise wie im Versuch 3 gerollt. Im Kern wurden ein paar Stücke des asbesthaltigen CV-Bodens eingebaut. Zusätzlich wurden, wie in den vorausgegangenen Feldversuchen, im Kern und an zwei unterschiedlichen Stellen im Mantel Stahlhülsen mit Indikatormetallen eingerollt, um die erreichten Spitzentemperaturen im Querschnitt der Rouladen abzuschätzen. Insgesamt wurden 5 Rouladen mit Laminat und Spritzasbest hergestellt (Nr. AR1-5). Zusätzlich wurde eine Roulade ohne Spritzasbest als Referenz gefertigt (Nr. AR6). Die Rouladen wurden auf den Vorschubrost aufgegeben.



Abb. 4.12: Fertiggestellte Asbestrouladen mit Spritzasbest (Durchmesser. 15-20 cm, Länge: 35-40 cm).

4.8 Ergebnisse Feldversuch 4

Die 6 Rouladen wurden alle wiedergefunden. Ca. 8 Stunden nach der Aufgabe in den Beschiekungstrichter wurden die Rouladen vom Schlackenband entnommen. Der Zustand der Rouladen nach der Verbrennung war sehr unterschiedlich. 4 der 5 spritzasbesthaltigen Rouladen blieben nahezu intakt (Nr. AR1 – 4 in Abb. 4.13), eine wurde zerstört (Nr. AR5 in Abb. 4.13) und die Roulade, welche komplett aus asbesthaltigem CV-Boden bestand (Nr. AR6 in Abb. 4.13), wurde schwer beschädigt.

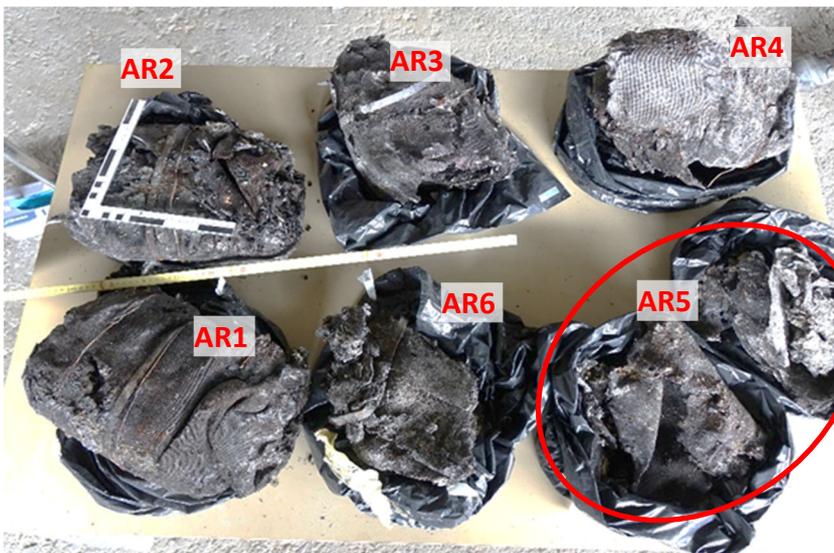


Abb. 4.13: Übersicht der Asbestrouladen nach der Verbrennung. Nr. AR1-5 enthielten Spritzasbest, Nr. AR6 ist die Roulade aus reinem CV-Boden (ohne Spritzasbest).

Die Auswertung der verbrannten Rouladen zeigte, dass der zementhaltige Spritzasbest sehr gut thermisch isoliert, was ja auch einer der Gründe dafür ist, dass er im Brandschutz eingesetzt wurde. Wie in Abb. 4.14 zu sehen, blieb bei einer Roulade sogar der Laminatboden teilweise unverbrannt.

Die Auswertung der Temperatur-Indikatorhülsen zeigte, dass die Temperaturen im Innern teilweise 800°C nicht erreichten. Trotzdem konnte im Kern von 2 dieser 4 intakten spritzasbesthaltigen Rouladen eindeutig eine Umwandlung von Chrysotil zu Forsterit nachgewiesen werden (der Kern bestand bei allen Proben aus asbesthaltigem CV-Boden). Das Chrysotil im Spritzasbest wurde in keinem Fall umgewandelt, auch nicht in den äusseren, teilweise stark geschwärzten Schichten. Durch den hohen Anteil an isolierendem Zement sind für die Umwandlung zu Forsterit vermutlich deutlich höhere Temperaturen oder längere Ausbrandzeiten notwendig als beim brennbaren CV-Boden.

Die Roulade ohne Spritzasbest (Nr. AR6), verbrannte weitgehend und wurde schwer beschädigt. Die gefundenen Reste dieser Roulade konnten analysiert werden und eine Umwandlung zu Forsterit wurde im Mantel wie im Kern nachgewiesen.



Abb. 4.14: Oben links: Roulade nach der Verbrennung, oben rechts: ausgerollte Roulade, unten: unverbrannter Laminatboden.



Abb. 4.15: Links: Roulade AR6 ohne Spritzasbest nach der Verbrennung, rechts: Kernansicht mit Indikatorhülsen

In Abb. 4.16 ist die XRD-Auswertung der Kerne von Rouladen 1 und 6 (AR1 mit Spritzasbest, AR6 ohne Spritzasbest) dargestellt. Der Spritzasbest isoliert gut und das Kernmaterial von AR1 wurde nicht umgewandelt. Die vollständige Darstellung ist im Anhang zu finden.

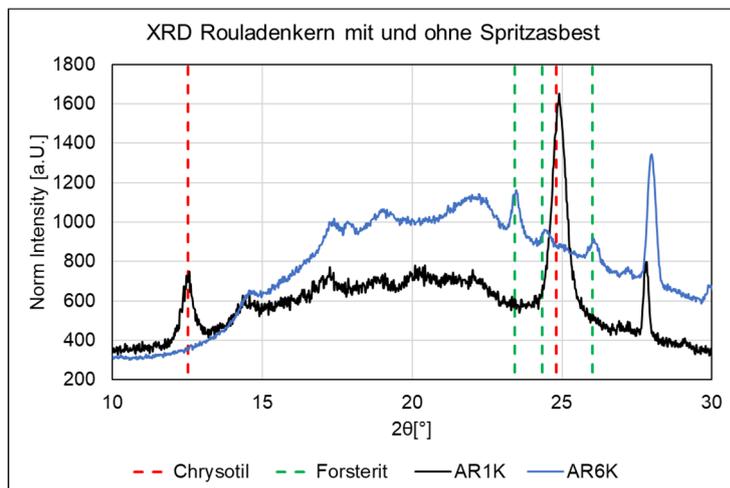


Abb. 4.16: XRD-Auswertung des Kernmaterials der Roulade 1 (AR1, mit Spritzasbest) und Roulade 6 (AR6, ohne Spritzasbest). Der Spritzasbest isolierte so stark, dass das Kernmaterial nicht umgewandelt wurde, was durch die Chrysotil-Peaks angezeigt wird.

Fazit

Organik-gebundener Asbest wird auch bei dicken "Rouladen", z.B. in Form von Rollen aus asbesthaltigem Vinylboden, vollständig zu Forsterit umgewandelt, es sei denn er ist in Mineralik-gebundenen Spritzasbest eingewickelt. Dieser Spritzasbest ist stark wärmedämmend (Einsatz zum Brandschutz!) und verhindert den Brandfortschritt ins Innere der Rouladen und damit den Ausbrand der eingewickelten, Organik-gebundenen Asbestproben.

5 Tastversuche Amphibol-Asbest

Der Schwerpunkt dieses Forschungsprojektes lag bei der thermischen Umwandlung von Chrysotil. Gemäss Literatur beträgt der Anteil Chrysotil am gesamten in Bauprodukten verwendeten Asbest ca. 94 %. Die restlichen 6 % des in Bauprodukten verwendeten Asbests bestehen hauptsächlich aus Krokydolit und Amosit, nur ein sehr kleiner Teil fällt auf die weiteren drei Arten Aktinolith, Anthophyllit und Tremolit [8]. Für die beide Amphibol-Asbeste Krokydolit und Amosit finden sich in der Literatur im Vergleich zu Chrysotil etwas höhere Umwandlungstemperaturen im Bereich 850 bis 950 °C. Krokydolit wandelt sich dabei in die Mineralien Acmit ($\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$), Hämatit (Fe_2O_3) und Cristobalit (Hochtemperaturmodifikation

von Quarz, SiO₂) um. Die Umwandlungsprodukte von Amosit sind Magnetit (Fe₃O₄) und Cristobalit [4, 5, 9]. Bei Einhaltung der branchenüblichen Arbeitsschutzmassnahmen besteht nach unserer Einschätzung keine signifikante zusätzliche Gefährdung durch die genannten Umwandlungsprodukte. Da Amphibol-Asbeste in Summe nur einen geringen Anteil des eingesetzten Asbests ausmachen, wurden sie in diesem Forschungsprojekt nicht prioritär untersucht.

Die Suche nach Versuchsmaterial mit Amphibol-Asbest war aufgrund der seltenen Verwendung ausserordentlich schwierig. Schliesslich konnten jedoch vom analytischen Labor der Bachema 6 Proben à je 2 – 5 g Amphibol-Asbest bezogen werden. Alle Proben waren nicht reines Amphibol-Asbest, sondern Abfälle mit Asbestgehalten zwischen 1 und >50%. Für die Tastversuche wurden zwei Proben von Dichtmassen/Füllmaterial mit hohen Gehalten (ca. 20 %) an Krokydolit und Amosit ausgewählt. Die Proben wurden vor der thermischen Behandlung mit XRD untersucht. Die spezifischen Peaks für Amosit und Krokydolit [9] liegen auf dem Spektrogramm praktisch übereinander (Abb. 5.1), es konnte nicht ermittelt werden, ob die Proben nur einen der beiden Amphibol-Asbeste enthielten oder beide. Es konnte jedoch sicher bestimmt werden, dass die Proben Krokydolit und/oder Amosit enthalten und kein Chrysotil.

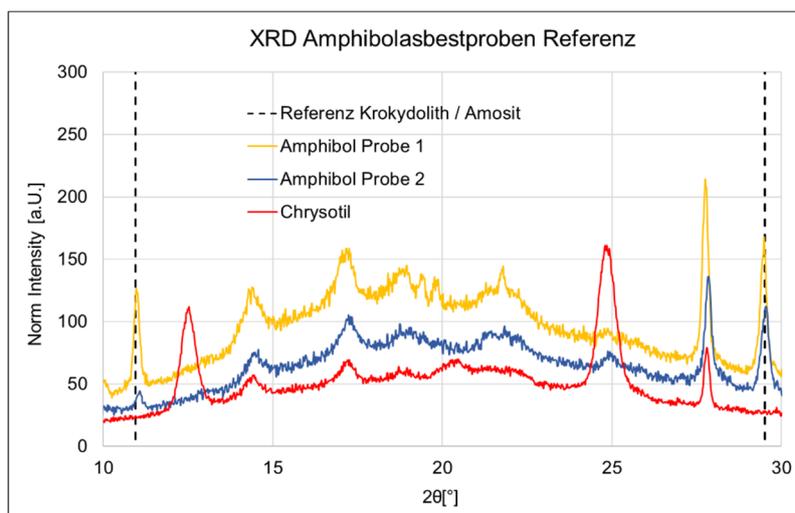


Abb. 5.1: XRD-Spektrogramm von reinem Chrysotil und zwei Amphibol-Asbest-Proben von Bachema. Die Proben enthielten Krokydolit und Amosit, aber kein Chrysotil. Die spezifischen Peaks für die beiden Mineralien liegen sehr nahe beieinander und sind im Graphen mit einer Referenzlinie (gestrichelt) dargestellt.

Um zu untersuchen, ob 800°C für die thermische Umwandlung ausreichen, wurden die beiden Proben bei 800°C für 15 min und 45 min im Muffelofen ausgeheizt. Das Material war anschliessend sehr spröde und liess sich einfach mörsern. Die Untersuchung der ausgeheizten Proben mittels XRD zeigte, dass die für Amosit resp. Krokydolit spezifischen Peaks bereits nach 15 min bei 800 °C nicht mehr eindeutig feststellbar waren. Eine gezielte Untersuchung auf spezifische Umwandlungsprodukte wurde im Rahmen dieser Tastversuche nicht durchgeführt. Wir gehen davon aus, dass sich der Amphibol-Asbest umgewandelt hat.

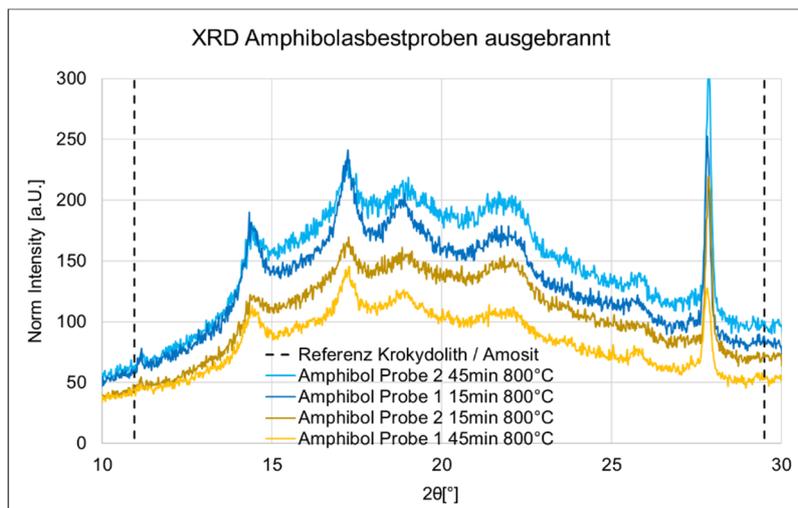


Abb. 5.2: XRD-Spektrogramm der beiden Amphibol-Asbest-Proben nach Ausbrand. Die spezifischen Signale für Krokydolith & Amosit sind bereits nach 15 min bei 800°C nicht mehr erkennbar, was auf Umwandlung hindeutet.

6 Schlussfolgerungen und weiteres Vorgehen

Ziel der Studien Asbex I und Asbex II war die Untersuchung der Frage, ob sich die KVA zur aktiven Entsorgung von in organischer, also brennbarer Matrix gebundenem Asbest eignet.

Solange brennbare Chrysotil-haltige Abfälle vereinzelt vorliegen (und nicht in Form dicker mit Stahldraht zusammengehaltener Pakete oder Rollen), gehen wir davon aus, dass eine vollständige Umwandlung des Chrysotils zu Forsterit stattfindet. Die Asbestrouladen im Feldversuch wurden durch Drahtgitter und Stahldraht zusammengehalten und die Asbestproben auf diese Weise vor mechanischer Beanspruchung geschützt. Liegen die brennbaren Asbestabfälle lose vor, findet jedoch eine mechanische Beanspruchung statt: die bereits thermisch behandelten äusseren Schichten blättern ab und geben die inneren Schichten frei, wodurch auch diese ausbrennen. Wir gehen davon aus, dass Abfälle mit Schichtdicken bis 80 mm hinreichend gut ausbrennen.

Es besteht Anlass zu der Annahme, dass eine aktive Entsorgung vereinzelt vorliegender, kritischer, brennbarer Asbestabfälle in KVA technisch möglich und auch sinnvoll ist.

Hierbei stellt sich die Frage einer Abwägung der Risiken zwischen Entsorgung in die Deponie E (*status quo*) und Entsorgung mit anschliessender Zerstörung in KVA. In Deponien E abgelagerte, schwach gebundene Asbestabfälle, können zum Risiko werden, wenn solche Kompartimente zukünftig umgelagert oder saniert werden müssten. Bereits heute liegen grosse Mengen solcher Abfälle in unkartierten, alten E-Kompartimenten (respektive Reaktorkompartimenten).

Bei Entsorgung von brennbaren Asbestabfällen in KVA muss sichergestellt sein, dass die Abfälle frei von mineralisch gebundenem Asbest wie Asbestzement oder Spritzasbest sind, da sonst die thermische Umwandlung der Chrysotilfasern nicht gewährleistet ist. Die Abfälle müssen vor Beschickung in den Ofen vereinzelt werden, sofern dies nicht schon beim Rückbau geschehen ist. In der gesamten Prozessline nach dem Rückbau bis zum Belad in den Ofen muss der Arbeitsschutz gewährleistet sein.

Wahrscheinlich werden auch die sehr selten angetroffenen Amphibol-Asbeste unter KVA-Bedingungen umgewandelt. In den hier durchgeführten Tastversuchen wurde zwar das Verschwinden der typischen XRD-Signale beobachtet; ob sich jedoch die zu erwartenden Umwandlungsprodukte gebildet haben, konnte in diesem Versuchsdesign nicht beantwortet werden. Um die Umwandlung von Amphibol-Asbesten genauer zu untersuchen, sollten entsprechende Abfälle (Amphibol-Art vorgängig durch spezialisiertes Labor bestätigt) mit dem hier angewandten Verfahren in Stahlkäfigen oder als Rouladen gerollt durch die KVA geschleust werden. Mit XRD müsste in den Umwandlungsprodukten spezifisch nach deren Signatur gesucht werden. Dazu wären entsprechende Referenzspektren notwendig.

In der BAFU-Begleitgruppe "Stand der Technik Entsorgung von Asbest-haltigen Abfällen" wurde angeregt, auf Basis der vorliegenden Ergebnisse ein Factsheet für die Betreiber aller KVA zu erarbeiten, welches im Detail die Möglichkeiten der Entsorgung von verschiedenen Arten von brennbaren Asbest-haltigen Abfällen in KVA abklären soll. Eine kleine Arbeitsgruppe bestehend UMTEC, Bauschadstoffexperten, KVA-Vertretern und unter Federführung des VBSA ist aktuell im Aufbau. Diese Branchenweisung soll klare Aussagen zu den verschiedenen möglichen anfallenden Asbest-Abfällen, zu deren Konditionierung, Aufbereitung, etc. für eine sichere Entsorgung in KVA liefern.

7 Anhang

Anhang A1

Vollständige Auswertung der XRD-Ergebnisse aus Feldversuch 3

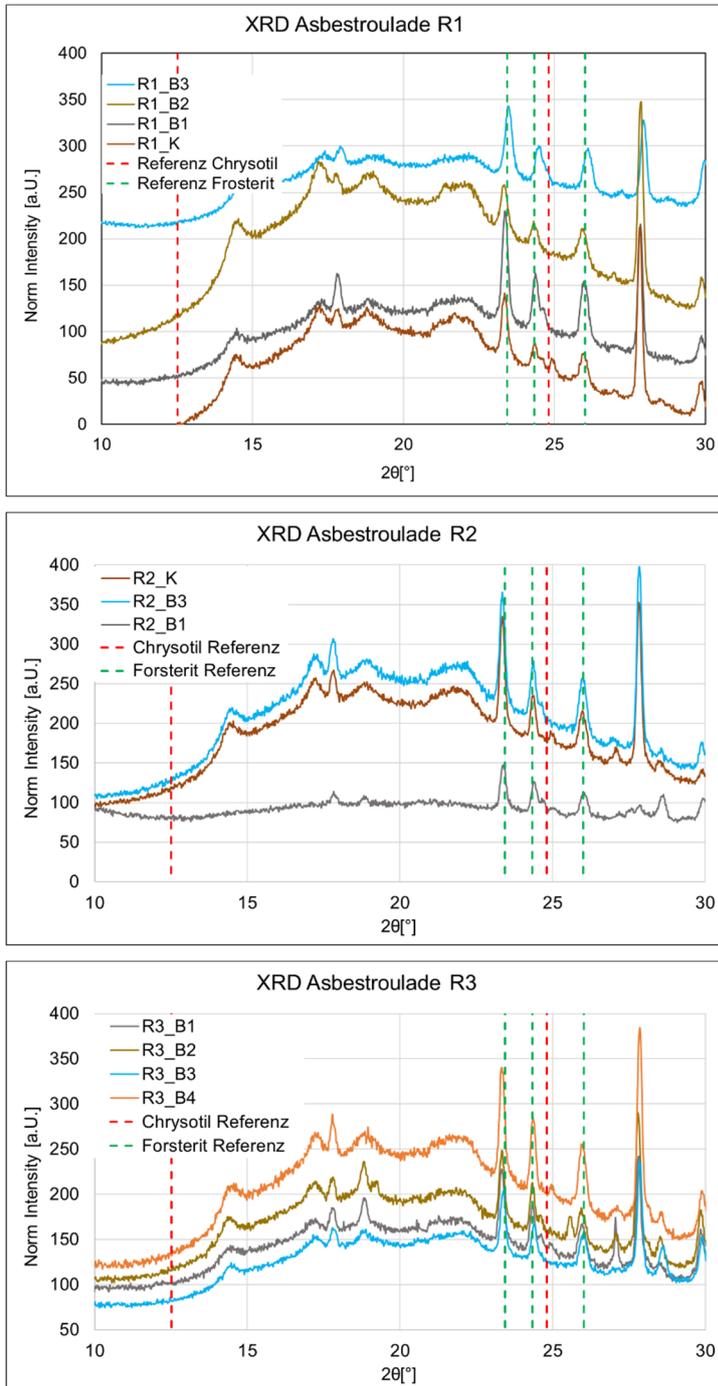


Abb. 7.1: XRD-Auswertung der Rouladen R1-R3 aus Feldversuch 3.

Anhang A2

Vollständige Auswertung der XRD-Ergebnisse aus dem Feldversuch 4

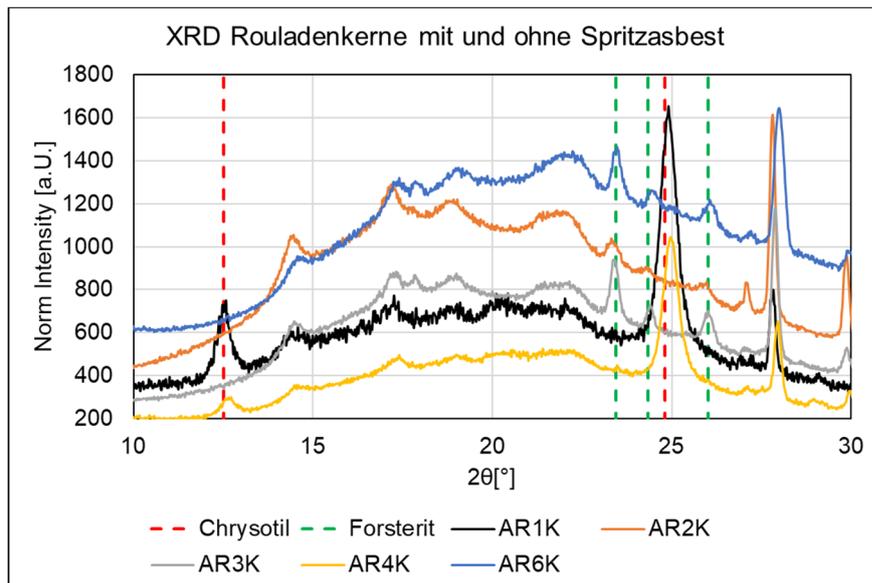


Abb. 7.2: *Vollständige XRD-Auswertung der Rouladenkerne aus Feldversuch 4. Mit Spritzasbest: AR1 – AR4. Ohne Spritzasbest: AR6. Das Kernmaterial wurde in den Rouladen 1 und 4 nicht umgewandelt.*

8 Literaturverzeichnis

- [1] Gauer, A., & Bunge, R. (2021). *AsbEx: Verhalten von Asbestfasern unter KVA-Bedingungen*. Abschlussbericht. Ostschweizer Fachhochschule OST, UMTEC.
- [2] Langer, A. M. (2003). Reduction of the biological potential of chrysotile asbestos arising from conditions of service on brake pads. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 38(1), 71–77.
- [3] Goodman, M., Teta, M. J., Hessel, P. A., Garabrant, D. H., Craven, V. A., Scrafford, C. G., et al. (2004). Mesothelioma and lung cancer among motor vehicle mechanics: a meta-analysis. *Annals of Occupational Hygiene*, 48(4), 309–326.
- [4] Kusiorowski, R., Zaremba, T., Piotrowski, J., & Adamek, J. (2012). Thermal decomposition of different types of asbestos. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109(2), 693–704.
- [5] Bloise, A., Catalano, M., Barrese, E., Gualtieri, A. F., Bursi Gandolfi, N., Capella, S., et al. (2016). TG/DSC study of the thermal behaviour of hazardous mineral fibres. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 123(3), 2225–2239.
- [6] Mattenklott, M. (2000). Identifizierung von Asbestfasern in Stäuben, Pulvern und Pudern mineralischer Rohstoffe: Grundlagen, Daten und Struktur eines Konzeptes zur Faseridentifizierung.
- [7] Trittschack, R., & Grobety, B. (2013). The dehydroxylation of chrysotile: A combined in situ micro-Raman and micro-FTIR study. *American Mineralogist*, 98(7), 1133–1145.
- [8] BG Bau. Asbest - Informationen über Abbruch, Sanierungs- und Instandhaltungsarbeiten. https://www.bgbau-medien.de/handlungshilfen_gb/daten/bau/asbest/2.htm.
- [9] Jeyratnam, M., & West, N. G. (1994). A Study of heat-degraded Chrysotile, Amosite and Crocidolite by X-Ray Diffraction. *Annals of Occupational Hygiene*, 38(2), 137–148.