

AsbEx

Verhalten von Asbestfasern unter KVA-Bedingungen Abschlussbericht



Verfasser

Andreas Gauer

Verantwortlich

Prof. Dr. Rainer Bunge

Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik

Oberseestrasse 10

8640 Rapperswil

Tel: 055 222 48 60

Datum: 08.02.2021

Im Auftrag vom Verband der Betreiber Schweizerischer Abfallverwertungsanlagen VBSA



Zusammenfassung

Hintergrund

In der Schweiz wurden insgesamt ca. 300'000 t bis 500'000 t Asbest eingesetzt. Trotz Separatsammlungsgebot wird davon ausgegangen, dass immer noch geschätzt ca. 2000 t asbesthaltige Abfälle mit ca. 300 t reinem Asbest pro Jahr in KVA gelangen.

Um eine Entsorgungsmöglichkeit für brennbare asbesthaltige Abfälle mit hohem organischem Anteil zu testen, wurden 2017 im Auftrag des BAFU an der KVA Trimmis entsprechende Versuche durchgeführt und ca. 200 kg Asbest in brennbaren Bindemitteln verbrannt. In den Verbrennungsprodukten wurden rauchgasseitig keine Asbestfasern nachgewiesen und auch in der Schlacke wurden nur Spuren von Fasern gefunden.

Damit stellt sich die Frage nach dem Verbleib der Fasern. Es erscheint zwar möglich, dass ein wesentlicher Anteil der Fasern im Ofen zerstört wurde, die Umwandlungsprozesse werden aber kontrovers diskutiert. Eine weitere mögliche Erklärung stützt sich auf die Vermutung, dass die Asbestfasern mit aus dem Abfall freigesetztem Chlor reagieren und zersetzt werden.

Ziel und Vorgehen

Um den "Asbestschwund" in der KVA zu untersuchen, wurde in dieser Arbeit im Auftrag des VBSA das Verhalten von Asbestfasern unter KVA-typischen Temperaturbedingungen im Labormassstab genauer beleuchtet. Es wurden Tastversuche mit ungebundenen Chrysotilfasern (Asbest) im Labor-Muffelofen bei unterschiedlichen Temperaturen und mit verschiedenen Chemikalien, teilweise chlorhaltig, wie sie im Abfall und in der Schlacke vorkommen, durchgeführt. In einer weiteren Versuchsreihe wurden Chrysotilfasern direkt mit KVA-Rohschlacke erhitzt und das Gemisch anschliessend mit Wasser versetzt, um das Abbinden der Schlacke beim Nassaustrag zu simulieren. Ebenfalls wurde ein alkalischer Hochtemperatur-Druckaufschluss durchgeführt, um die Reaktion der Asbestfasern auf heisse Natronlauge zu untersuchen. Es ist bekannt, dass die flexiblen Chrysotil-Fasern bei hoher Temperatur zu sprödem, ungefährlichem Forsterit umgewandelt werden. Mit dem Lichtmikroskop und Röntgenstrukturanalyse sowie durch Mörsern des Probenmaterials wurde untersucht, ob die durchgeführten Behandlungen unter KVA-Bedingungen zu Strukturveränderungen, Versprödung oder Zersetzung der Chrysotilfasern führen.

Ergebnisse

Bei einer Aufenthaltsdauer im Muffelofen von einer Stunde, lag die kritische Temperatur, ab welcher die Fasern spröde wurden und anschliessend im Mörser zerreibbar waren, bei ungefähr 700 °C. Dies entspricht den gefundenen Literaturwerten. Ab dieser Temperatur verschwanden in der XRD Analyse die beiden Hauptsignale der kristallinen Chrysotil-Phasen und es traten typische Forsterit-Phasen auf. Unter dem Mikroskop und im Mösertest zeigten Fasern, die zusammen mit Chemikalien erhitzt wurden, meist keine Veränderungen gegenüber den Versuchen ohne Additive. Nur die Behandlung mit PVC und Kalziumchlorid führte zu

sichtbarer Verklebung der Fasern in einer nicht näher definierten, klebrigen Matrix. Die XRD Analyse liess nur sehr geringe Einflüsse einiger Salze auf die Struktur der Asbestfasern vermuten. Womöglich hat PVC einen Einfluss auf das Chrysotil, es ist jedoch nicht klar, ob dieser Effekt aufgrund der bei der Verbrennung entstehenden, gasförmigen Salzsäure oder durch andere Bestandteile des Kunststoffes hervorgerufen wurde. In den Versuchen mit Schlacke waren die Asbestfasern in die abbindende Schlacke eingebunden worden. Heisse Natronlauge hatte keinen erkennbaren Effekt auf die Fasern und es wurde keine Versprödung festgestellt.

Schlussfolgerungen und weiteres Vorgehen

Auf die Verhältnisse in der KVA übertragen heisst das, dass bei KVA-typischen Temperaturen (>700 °C) und Aufenthaltsdauern (ca. 1 h) freiliegende und in brennbarem Bindemittel enthaltene, schädliche flexible Chrysotil-Fasern zu unschädlichem, sprödem Forsterit umgewandelt werden. Forsterit wird durch den Schürprozess im Ofen (Materialumwälzung) wenigstens partiell zerkleinert. Der Chemismus in der Verbrennung hat, soweit dies in den vorliegenden Experimenten untersucht wurde, einen modifizierenden Effekt auf die Umwandlung von Chrysotil. Dieser ist aber – im Vergleich zum thermischen Effekt – ziemlich gering. Eine eindeutige Wirkung von Chlorspezies auf Asbestfasern in KVA konnte in dieser Arbeit nicht festgestellt werden. Unzerkleinerte Forsterit-Fasern werden beim Nassaustrag durch Mineralneubildung in die abbindende Schlacke eingebaut und scheren bei Zerkleinerung an den Bruchflächen der Mineralikkörner ab. Aus abgebundener Schlackenmatrix, die Forsterit-Fasern enthält, sind die Fasern folglich nicht durch Zerkleinerungsprozesse freilegbar. Sie können daher auch nicht mikroskopisch erfasst werden. Die Zerkleinerung der Fasern im KVA-Ofen und das Abscheren der in Schlacke eingeschlossenen Fasern dürften die Gründe für den beobachteten "Asbestschwund" in den Verbrennungsrückständen im Trimmis-Versuch sein.

Punkto der Gefährlichkeit von Asbest, welcher in KVA gelangt, haben wir provisorisch folgende Schlussfolgerung abgeleitet: Vereinzelt in KVA gelangende, brennbare Asbestabfälle stellen aufgrund der Versprödung der Asbestfasern und deren Einbindung in eine Schlackenmatrix vermutlich kein Gesundheitsrisiko dar. Weder in der KVA, noch während der Schlackenaufbereitung, noch auf der Deponie.

Zur Überprüfung dieser Hypothese sollten weitere Versuche unter realistischen Bedingungen durchgeführt werden. Dazu bieten sich Versuche mit dem am UMTEC entwickelten Mini-Drehrohrofen an, um Bruchstücke von asbesthaltigen, brennbaren Abfällen mit trocken ausgetragener KVA-Schlacke unter simulierter Schürung abzubrennen. Weiter könnten Versuche mit Asbest-befüllten "Stahlkäfigen" unternommen werden, welche durch die KVA geschleust werden. Diese Käfige werden aus der Schlacke entnommen, geöffnet, und der Inhalt wird analytisch und mikroskopisch beurteilt.

Ein Nachfolgeprojekt sollte solide Grundlagen zur Beurteilung der Asbestthematik in KVA liefern. Insbesondere sollte dabei die Frage beleuchtet werden, ob Asbest, welcher in organischer, brennbarer Matrix vorliegt, besser in einer KVA zerstört oder wie bisher in einer Deponie E abgelagert werden soll.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Hintergrund.....	1
1.2	Aufgabenstellung / Zielsetzung.....	1
1.3	Vorgehen.....	1
2	Grundlagen zu Asbest	3
3	Material und Methoden.....	4
3.1	Probenmaterial	4
3.2	Additive	5
3.3	Waschen der Proben.....	6
3.4	Mikroskopie	6
3.5	Mörsertest	7
3.6	Röntgenstrukturanalyse (X-Ray Diffraction XRD).....	7
3.7	Sicherheitskonzept.....	8
4	Versuche und Auswertung	9
4.1	Vorversuche mit Bunsenbrenner	9
4.2	Versuchsserie 1: Temperaturbehandlung	10
4.3	Versuchsserie 2: Additivversuche	14
4.4	Versuchsserie 3: Salzschnmelzen	18
4.5	Versuchsserie 4: KVA-Schlacke.....	19
4.6	Versuchsserie 5: Mikrowellendruckaufschluss	21
5	Schlussfolgerungen und weiteres Vorgehen	22
6	Literaturverzeichnis.....	25

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

In der Schweiz wurden insgesamt ca. 300'000 t bis 500'000 t Asbest eingesetzt [1]. Am 1.3.1989 trat in der Schweiz das Asbestverbot in Kraft, da Asbestfasern nachweislich zu schweren Erkrankungen beim Menschen führen können. Heute sind asbesthaltige Abfälle, die vor allem im Rückbau anfallen, separat zu sammeln. Stand der Entsorgung in der Schweiz ist die Deponierung. Asbestzement wird auf Deponien Typ B verbracht. Schwach gebundene asbesthaltige Abfälle gelten als Sonderabfälle und müssen auf Deponien Typ E abgelagert werden. Da es sich dabei häufig um Abfälle handelt, die den TOC Grenzwert von 5 % überschreiten, sind diese nur mit Ausnahmegenehmigungen ablagerbar.

Trotz Separatsammlungsgebot wird davon ausgegangen, dass immer noch ein beachtlicher Teil asbesthaltiger Abfälle vor allem über die Bauschutttaufbereitung in KVA gelangen. Eine Studie des AWEL schätzt, dass in der Schweiz ca. 2000 t asbesthaltige Abfälle mit ungefähr 300 t reinem Asbest pro Jahr in KVA gelangen [1].

Um eine Entsorgungsmöglichkeit für brennbare asbesthaltige Abfälle mit hohem organischem Anteil zu testen, wurden 2017 im Auftrag des BAFU an der KVA Trimmis entsprechende Versuche durchgeführt. In den Verbrennungsprodukten wurden rauchgasseitig keine Asbestfasern nachgewiesen und auch in der Schlacke wurden nur Spuren von Fasern gefunden [2].

Damit stellt sich die Frage nach dem Verbleib der Fasern. Asbestfasern können – je nach Asbestmineral, Matrix, und Expositionsdauer, bei Temperaturen zwischen 400 °C und 1200 °C in ungefährliche Minerale umgewandelt oder zerstört werden. Es erscheint zwar möglich, dass ein wesentlicher Anteil der Fasern im Ofen zerstört wurde, die Umwandlungsprozesse werden aber kontrovers diskutiert. Eine weitere mögliche Erklärung stützt sich auf die Vermutung, dass die Asbestfasern mit aus dem Abfall freigesetztem Chlor reagieren und dabei zersetzt werden oder zumindest "verkugeln".

1.2 Aufgabenstellung / Zielsetzung

Um diese Vermutungen zu untersuchen, wurde in dieser Arbeit im Auftrag des VBSA das Verhalten von Asbestfasern unter KVA-Bedingungen genauer beleuchtet. Es sollten mittels Tastversuchen Parameter bestimmt werden, welche eine Veränderung der Struktur oder die Zerstörung von Asbestfasern bewirken. Deren Relevanz sollte unter den in einer KVA herrschenden Bedingungen beurteilt werden.

1.3 Vorgehen

Zu Beginn wurde die vorhandene Literatur zu den chemischen und physikalischen Eigenschaften von Asbest und Verfahren zu dessen Zerstörung gesichtet. Parallel dazu wurde das

Sicherheitskonzept für die Arbeit mit Asbestfasern entwickelt und geeignetes Probenmaterial beschafft.

Im nächsten Schritt wurden Tastversuche im Technikum durchgeführt und das Verhalten von verschiedenen asbesthaltigen Probenmaterialien unter verschiedenen Abbrandbedingungen untersucht. Die Fasern wurden unter dem Mikroskop auf Strukturveränderungen untersucht. Durch Zerreiben in einem Labormörser wurde festgestellt, ob die Fasern durch die Behandlungen verspröden. Mittels Röntgenstrukturanalyse wurde untersucht, ob sich Veränderungen in der Kristallstruktur der Asbestfasern ergaben. Die Versuche wurden in zwei Phasen durchgeführt:

Vorversuche Bunsenbrenner

In der Phase 1 wurden Tastversuche mit unterschiedlichen Probenmaterialien durchgeführt. Es wurde der Einfluss von Temperatur auf Asbestfasern in einer offenen Bunsenbrenner-Flamme untersucht. Zusätzlich wurden bei einigen Tastversuchen chlorhaltige Salze beigegeben.

Hauptversuche Muffelofen

In der Phase 2 wurden Asbestfasern mit unterschiedlichen Salzen, Kunststoffen und Rohschlacke im Muffelofen bei unterschiedlichen Temperaturen abgebrannt. Teil dieser Phase war ein Mikrowellendruckaufschluss in heisser Natronlauge.

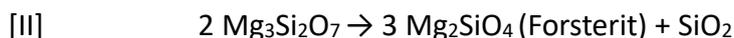
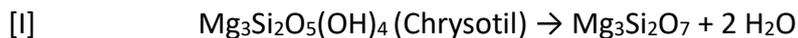
Die am UMTEC durchgeführte Master-Projektarbeit "Behaviour of Asbestos Fibres in MWSI Plants" von Daniela Seitz und Annika Sager, Umweltingenieur Studentinnen an der ETHZ, wurde in das vorliegende Projekt eingebettet. Die Versuche wurden durch die beiden Studentinnen durchgeführt und der vorliegende Projektbericht basiert auf deren Projektarbeit.

2 Grundlagen zu Asbest

Asbest ist eine Sammelbezeichnung für natürlich vorkommende, faserartige Silikatminerale, die nach ihrer Aufbereitung technisch verwendbare Fasern ergeben. Aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften (sehr fest, hitze- und chemikalienbeständig,) wurden die Fasern in unzähligen Produkten und Anwendungen entweder in ungebundener Form als Schnüre oder Textilien verwendet oder als Additiv in mineralische und organische Verbundstoffe zugegeben.

Die einzelnen Fasern weisen Durchmesser bis unter 0.5 µm auf [3]. Die Faserlängen bewegen sich zwischen 5 und 30 µm [4]. Die kritische Fasergeometrie der Asbestminerale ist der Grund für die gesundheitsgefährdende Wirkung. Eine lungengängige Faser ist definiert als ein lang gestrecktes Partikel mit einer Länge von 5 µm bis 100 µm, einer Dicke <3 µm und einem Länge/Dicke-Verhältnis >3:1 [5]. Freigesetzte Asbestfasern mit diesen Dimensionen können in die Alveolen der Lunge gelangen und schon bei geringer Belastung eine Asbestose auslösen.

Über 95 % des verwendeten Asbests ist Chrysotil. Dieses Mineral ist das bestuntersuchtete und die vorliegende Arbeit fokussiert sich auf diese Fasern. Bei Erhitzung der flexiblen Chrysotilfasern über 500 °C beginnt die Zersetzung unter Verlust des Kristallwassers und es bildet sich eine schwach kristalline Magnesium-Silikatphase (Gleichung I). Bei weiterer Erhitzung über 800 °C rekristallisiert das Mineral Forsterit (Gleichung II) [6–8]. Bei der thermischen Umwandlung zu Forsterit kann die faserige Morphologie des Chrysotils erhalten bleiben (Pseudomorphose), die molekulare Struktur wird jedoch verändert und die Umwandlungsprodukte werden mit höherer Temperatur zunehmend spröde [9]. Forsterit lässt sich einfach zu Pulver zerreiben, hat keine faserigen Eigenschaften und ist nicht gesundheitsgefährdend [6, 8, 10]. Die Umwandlung erfolgt nach den Reaktionsgleichungen:



Konzentrierte Salzsäure (HCl) greift Asbest an [11]. Bekanntlich greift Flusssäure (HF) Silikate und damit ebenfalls Asbestfasern an [4, 12]. In den Rauchgasen von KVA sind gasförmige HCl und HF vorhanden, die bei der Verbrennung von Polyvinylchlorid (PVC), bzw. Teflon (PTFE) entstehen und in der Rauchgaswäsche als Säuren abgeschieden werden. In Laborversuchen gelang es, Chrysotilfasern mit einem Gemisch aus gasförmiger HCl und HF aufzulösen [13].

In einer Patentschrift wird ein Verfahren beschrieben bei welchem Asbest im Kontakt mit natriumhaltigen, alkalischen Flussmitteln (Natriumcarbonat, Borax, Natriumphosphat etc.) erhitzt wird. Dabei soll das Magnesium in der Silikatstruktur durch Natrium ersetzt werden, was zu Strukturdestabilisierung führt und die Fasern brüchig und ungefährlich macht. Natrium ist im Abfall und in der KVA-Schlacke ebenfalls reichlich vorhanden.

3 Material und Methoden

3.1 Probenmaterial

Die Beschaffung von geeignetem Probenmaterial auf dem offiziellen Weg war äusserst schwierig, da stets die Gesundheitsgefährdung thematisiert wurde. Schliesslich konnten kleine Probemengen von gebundenen und ungebundenen Asbestabfällen durch persönliche Kontakte beschafft werden. Für die Vorversuche in Phase 1 mit dem Bunsenbrenner wurde eine Auswahl von 15 Probematerialien verwendet. Diese waren entweder ungebunden oder in einer weichen oder festen Matrix gebunden.

Die meisten Proben enthielten Chrysotil. Typisches Merkmal von Chrysotilfasern unter dem Mikroskop sind Aufspaltungen in feinste Fibrillen und eine hohe Flexibilität, die zu engen Verbiegungen (Wellen) und Flexuren führt.

In den Hauptversuchen in Phase 2 wurde nur mit ungebundenen Fasern einer Chrysotil Dichtungsschnur gearbeitet (Abb. 3.1). Dies einerseits, da die Untersuchung von ungebundenen Fasern wesentlich einfacher ist und andererseits, um die Effekte der verschiedenen Behandlungen auf die Fasern ohne Matrixeffekte der Verbundmaterialien zu erkennen. Die Dichtungsschnur wurde durch die Bachema AG mit dem Polarisationsmikroskop (PLM) untersucht. Sie bestand fast vollständig aus Chrysotil und wenigen organischen Fasern. Durch diese "Verunreinigung" waren keine störenden Matrixeffekte zu erwarten, da diese einzelnen organischen Fasern bei den verwendeten Temperaturen vollständig abbrannten.



Abb. 3.1: Dichtschnur links ohne Vergrösserung und rechts unter dem Mikroskop.

3.2 Additive

Ziel der durchgeführten Versuche war es, die Asbestfasern mit einem möglichst breiten Spektrum an Reaktionspartnern, die potenziell in KVA vorhanden sind, reagieren zu lassen. In den Versuchen wurden zahlreiche Additive ausgewählt und zusammen mit Faserbündeln abgebrannt (Tab. 3.1). Es wurde untersucht, ob verschiedene Chemikalien einen Einfluss die Struktur von Asbestfasern haben oder diese zerstören.

Tab. 3.1: Übersicht zu den verwendeten Additiven.

Additiv	Quellen im Abfall / in der Schlacke
<i>Chloride</i>	
Natriumchlorid NaCl	Speiseabfälle, Lederindustrie, Zellstoff, Papier...
Kalziumchlorid CaCl ₂	Trocknungsmittel, Frostschutz, Bauabfälle, Lebensmittel...
Polyvinylchlorid PVC	Kunststoffprodukte wie Fensterrahmen, Bodenbeläge, Dachbahnen, Gartenschlauch...
<i>Nitrate</i>	
Natriumnitrat NaNO ₃	Industrielle Anwendungen, Pökelsalz, Düngemittel, Zementzusatz...
Kaliumnitrat KNO ₃	Düngemittel, Feuerwerk, Speiseabfälle...
<i>Karbonate</i>	
Kaliumkarbonat K ₂ CO ₃	Reiniger, Wasch- und Abwaschmittel, Farben + Lacke
Natriumkarbonat Na ₂ CO ₃	Backtriebmittel, Reiniger...
Kalziumkarbonat CaCO ₃	Zement, Fliesen, Kreide, Papier, Verputz...
<i>Hydroxide</i>	
Kaliumhydroxid KOH	Seifenherstellung, Wasserbehandlung...
Natriumhydroxid NaOH	Reiniger, Seifen, Zellstoff, Papier, Textilien...
Polytetrafluorethylen (Teflon) PTFE	Schläuche, Kabelummantelung, RESH...
Kaliumhydrogensulfat KHSO ₄	Abflussreiniger, Entkalkungsmittel...

3.3 Waschen der Proben

Zur Freilegung von Fasern, die nach dem Ausglühen mit Additiven in Salzkrusten eingeschlossen waren, wurden die Proben mit destilliertem Wasser und 10 %-iger HCl gewaschen, mit einem 0.45 µm Nylonfilter abfiltriert und im Ofen bei 100 °C getrocknet. HCl verbesserte die Löslichkeit einiger Salzkrusten. Ein Einfluss auf die Natur der Fasern war nicht zu erwarten, da Chrysotil gegen verdünnte Säuren stabil ist. In der Asbest-Analytik ist die Behandlung mit 10 %-iger HCl das Standardverfahren zur Entfernung von Karbonat-haltiger Matrix.

3.4 Mikroskopie

Die Proben wurden vor und nach den jeweiligen Behandlungen mit dem digitalen Hochleistungs-Lichtmikroskop LEICA DVM 6M am UMTEC untersucht. Die kleinsten klar erkennbaren Fasern mit der maximalen Vergrößerung von 675:1 waren ca. 5 µm lang. Kleinere Strukturen waren nicht mehr klar unterscheidbar. Zur Untersuchung wurden die Asbestfasern zwischen Objektträgergläser aufgebracht.

Als Referenz zum Ausschluss von Falschbewertungen wurden Steinwolle, Packschnur und Glasfasern unter dem Mikroskop betrachtet. Solche Fasern liessen sich leicht von den Asbestfasern unterscheiden. Sie sind nicht kurvig wie Asbestfasern und spleissen nicht auf. Das digitale Lichtmikroskop wurde daher als zweckmässige und hinreichende Analysemethode ausgewählt, um Asbestfasern von anderen Fasern zu unterscheiden.



Abb. 3.2: *Digitales Lichtmikroskop Leica DVM 6M am UMTEC*

3.5 Mörsertest

Unbehandelte Asbestfasern sind flexibel und mechanisch nur schwer zerreibbar. Forsterit, das Umwandlungsprodukt von Chrysotil, welches unter Wärmeeinfluss entsteht, ist sehr spröde. Es wurde jeweils versucht, die behandelten Fasern nach den Versuchen mit einem gewöhnlichen Labor-Mörser zu zerreiben. Gelingt dies, war es ein klares Anzeichen für eine Strukturveränderung der Asbestfasern. Unbehandelte Asbestfasern wurden im Mörser nur zusammengedrückt, waren aber nicht zerreibbar. Als Referenz für eine "einfach zerreibbare Faser" wurde Steinwolle gemörsert, die sehr spröde ist (Abb. 3.3).

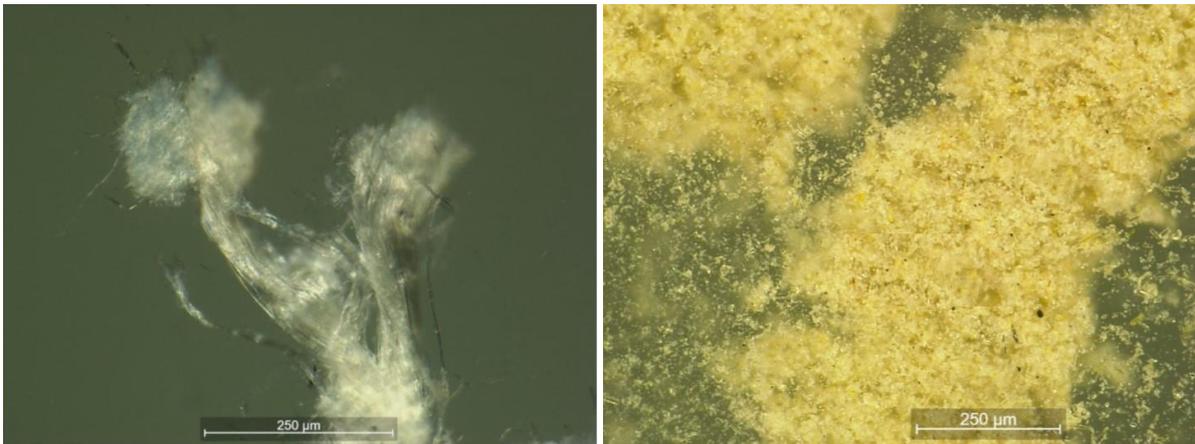


Abb. 3.3: *Chrysotil-Dichtschnur (links) und Steinwolle (rechts) nach Mörsertest. Unbehandeltes Chrysotil lässt sich nicht zerreiben, wohingegen spröde Steinwolle kleingemahlen wurde.*

3.6 Röntgenstrukturanalyse (X-Ray Diffraction XRD)

Röntgendiffraktion wird in zahlreichen Anwendungen eingesetzt, um die Struktur von Kristallen, also die Anordnung der einzelnen Atome auf dem Kristallgitter zu untersuchen. Am UMTEC betreibt die Gruppe Advanced Materials & Processes ein modernes Materialforschungslabor und verfügt über ein neues Bruker D2 Phaser Pulverröntgendiffraktometer (Abb. 3.4). Die XRD Technologie hat sich in den letzten Jahren extrem schnell weiterentwickelt und ist sehr gut geeignet für den Nachweis von Asbest- oder umgewandelten Kristallphasen (wie Forsterit) in einer Probe. In dieser Studie wurden die behandelten Fasern zur Analyse auf Mikroskop-Objektträger aufgebracht und mit transparentem Klebeband abgeklebt. Um Kosten und Zeit zu sparen, wurden qualitative Messungen durchgeführt, deren Aussagekraft jedoch hinreichend gut war für diese Arbeit. Um quantitative Aussagen über enthaltene Kristallphasen zu machen, müssten die Proben für die entsprechenden Probenbehälter aufbereitet werden und die Messdauer erhöht werden.

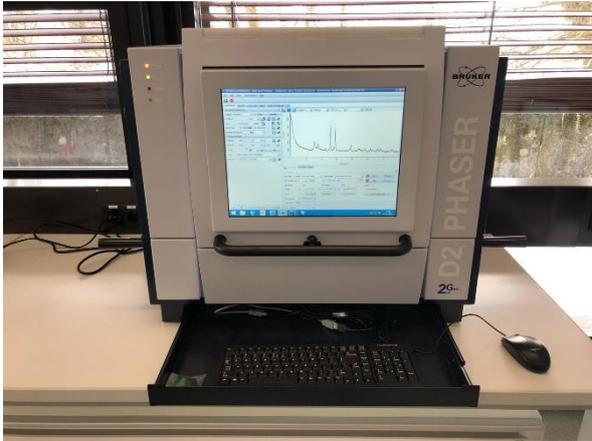


Abb. 3.4: Bruker D2 Phaser Pulverröntgendiffraktometer am UMTEC

3.7 Sicherheitskonzept

Um die Arbeitssicherheit im Umgang mit Asbest zu gewährleisten, wurden die Laborarbeiten nach einem eigens erstellten Sicherheitskonzept durchgeführt. Während der Arbeit mit Asbestproben wurden grundsätzlich FFP3 Schutzmasken getragen. Das Probematerial wurde in geschlossenen Kunststoffbehältern gelagert. Es wurde nur mit minimalen Probemengen gearbeitet. Die Fasern wurden mit wasserbenetzten Instrumenten auf feuchten Oberflächen vorbereitet, um die Fasern zu binden. Versuchs- und Untersuchungsmaterial, welches mit Asbest in Kontakt war, wurde separat in einem verschlossenen Behälter gesammelt. Probenreste nach Untersuchung auf dem Mikroskop oder im XRD wurden in einem Wasser-Seifen Gemisch in einem Kunststoffbehälter mit Drehverschluss gesammelt. Sämtliche Probenabfälle wurden schliesslich verpackt und mit dem Gewerbekehrer in einer KVA entsorgt.

4 Versuche und Auswertung

4.1 Vorversuche mit Bunsenbrenner

4.1.1 Versuchsdurchführung

Stichproben von allen Probenmaterialien wurden im Freien in kleinen Stahlbechern während 15 Minuten mit einem Bunsenbrenner erhitzt. Die Temperatur im Versuch wurde mit einer Hochtemperatursonde in der Flamme gemessen.

Im zweiten Versuch wurde jeweils eine ungebundene (Dichtungsschnur) und eine gebundene Probe (Dachplatte) mit etwas NaCl, CaCl₂ und einem KOH/NaOH Gemisch im Stahlbehälter vermischt und 15 Minuten mit dem Bunsenbrenner erhitzt. Die abgebrannten Proben wurden unter dem Mikroskop untersucht.

4.1.2 Ergebnisse und Interpretation

Durch das Abbrennen wurden die ungebundenen Fasern dunkler gefärbt. Faserenden wurden teilweise eingerollt, was auf Versinterung hinweisen könnte. Tatsächliche Strukturveränderungen waren keine erkennbar. Die erreichten Temperaturen schwankten zwischen 600 °C und 700 °C.

Die gebundenen Proben glühten teilweise unter Einwirkung der Bunsenbrennerflamme. Organische Bestandteile in der Matrix brannten teilweise ab, wodurch die Asbestfasern exponiert wurden, was in Abb. 4.1: mit einem Stück asbesthaltigem Bitumen dargestellt ist.

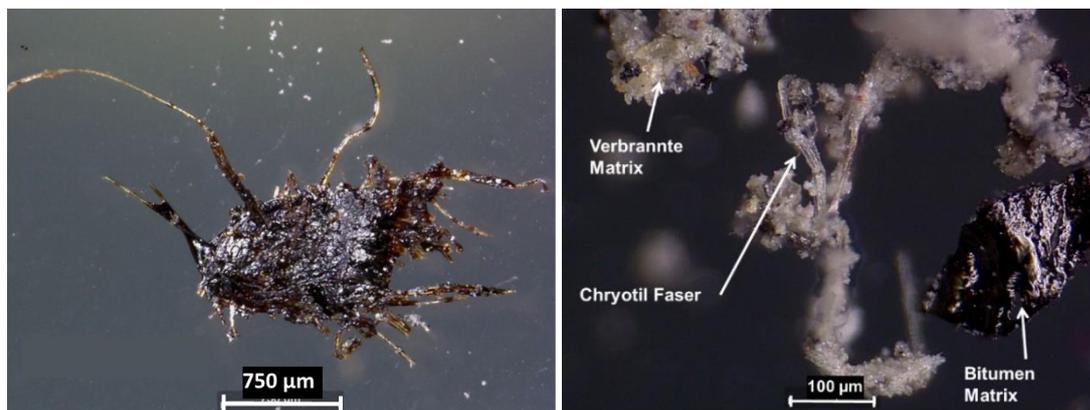


Abb. 4.1: Asbesthaltige Bitumen vor dem Abbrennen (links) und danach (rechts). Durch Abbrand der organischen Matrix wurden Chrysotilfasern freigelegt.

Bei den Versuchen mit Salzzugabe wurden ebenfalls keine Veränderungen der freien Fasern festgestellt. CaCl₂ schmolz mit den Fasern zusammen, die aus der erhärteten Schmelze herausragenden Fasern zeigten keine Veränderungen. Die Temperatur und die Abbranddauer

mit dem Bunsenbrenner waren ungenügend, um Strukturveränderungen bei den Asbestfasern hervorzurufen. Die verwendeten Salze zeigten keinen Einfluss. Da die mikroskopische Untersuchung von gebundenen Asbestfasern schwierig war, wurde entschieden, für die Hauptversuche nur freie Chrysotilfasern als Probenmaterial zu verwenden.

4.2 Versuchsserie 1: Temperaturbehandlung

4.2.1 Versuchsdurchführung

In dieser Versuchsreihe wurde untersucht, ob Asbestfasern bei KVA-typischen Temperaturen in ihrer Struktur verändert und wie aus der Literatur vermutet, tatsächlich brüchig werden. Es sollte die kritische Temperatur gefunden werden, bei der die Fasern zu verspröden beginnen. Es wurden jeweils 0.05 g der Dichtschnur für 1 h bei 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C und 1100 °C im Muffelofen erhitzt und die Fasern nach Abkühlung an der Luft unter dem Mikroskop untersucht und dem Mösertest unterzogen. Die kristallinen Strukturen wurden mit XRD analysiert. Das Versuchsschema ist in Abb. 4.2 dargestellt.

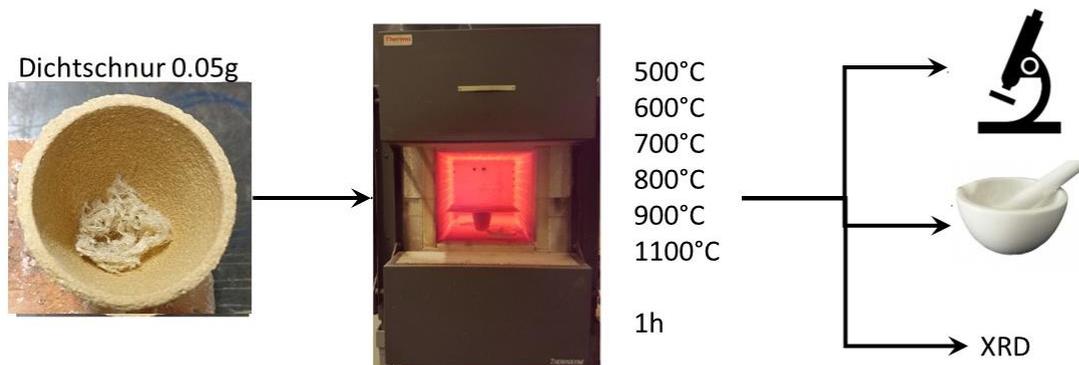


Abb. 4.2: Versuchsschema Versuchsserie 1: Temperaturbehandlung

4.2.2 Ergebnisse

Es wurde eine leichte temperaturabhängige Farbveränderung der Fasern beobachtet. Die Fasern bei 500 °C und 600 °C waren grau, bei höheren Temperaturen färbten sie sich leicht gelb. Ab 700 °C wiesen einige Fasern kleine Querbrüche auf und erschienen gerader.

Bei 500 °C behandelte Fasern konnten mit dem Mörser nicht zerrieben werden. In der bei 600 °C ausgeheizten Probe liess sich bereits ein Teil der Fasern zerkleinern. Es waren jedoch noch lange Stücke erkennbar. Ab 700 °C wurden die Fasern spröde und sie konnten zunehmend einfacher im Mörser zerrieben werden (Abb. 4.3). Die bei 900 °C und 1100 °C behandelten Fasern zerfielen schon bei kleiner mechanischer Belastung, z. B. beim Transfer aus dem Tontiegel mit der Pinzette.

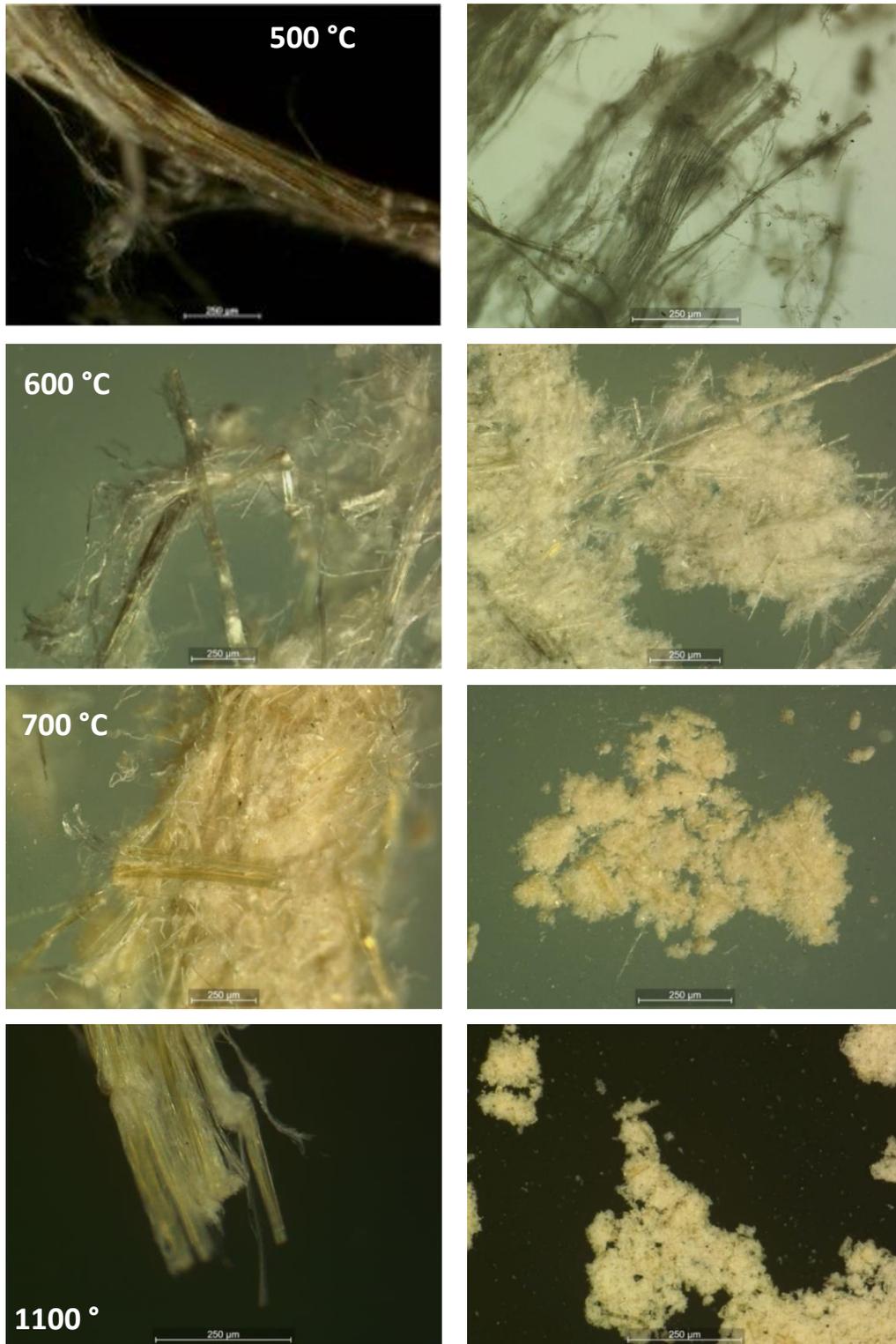


Abb. 4.3: Chrysotilfasern nach Behandlung bei 500 °C - 1100 °C. Links vor und rechts nach dem Mörsern. Bei 500 °C waren die Fasern nicht zerreibbar. Ab 600 °C liessen sich die Fasern zunehmend leichter zerreiben. Masstab = 250 µm

In der XRD Darstellung in Abb. 4.4 verschwanden die für Chrysotil typischen Signale mit zunehmender Temperatur. Zudem wurden bei höheren Temperaturen neue Signale erkennbar, welche spezifisch für Forsterit sind. Dies wurde durch Vergleich mit den Referenzspektren von Chrysotil und Forsterit [14] ermittelt. Die XRD Messung wies damit Strukturveränderungen der Asbestfasern mit zunehmender Temperatur von Chrysotil hin zu Forsterit aus.

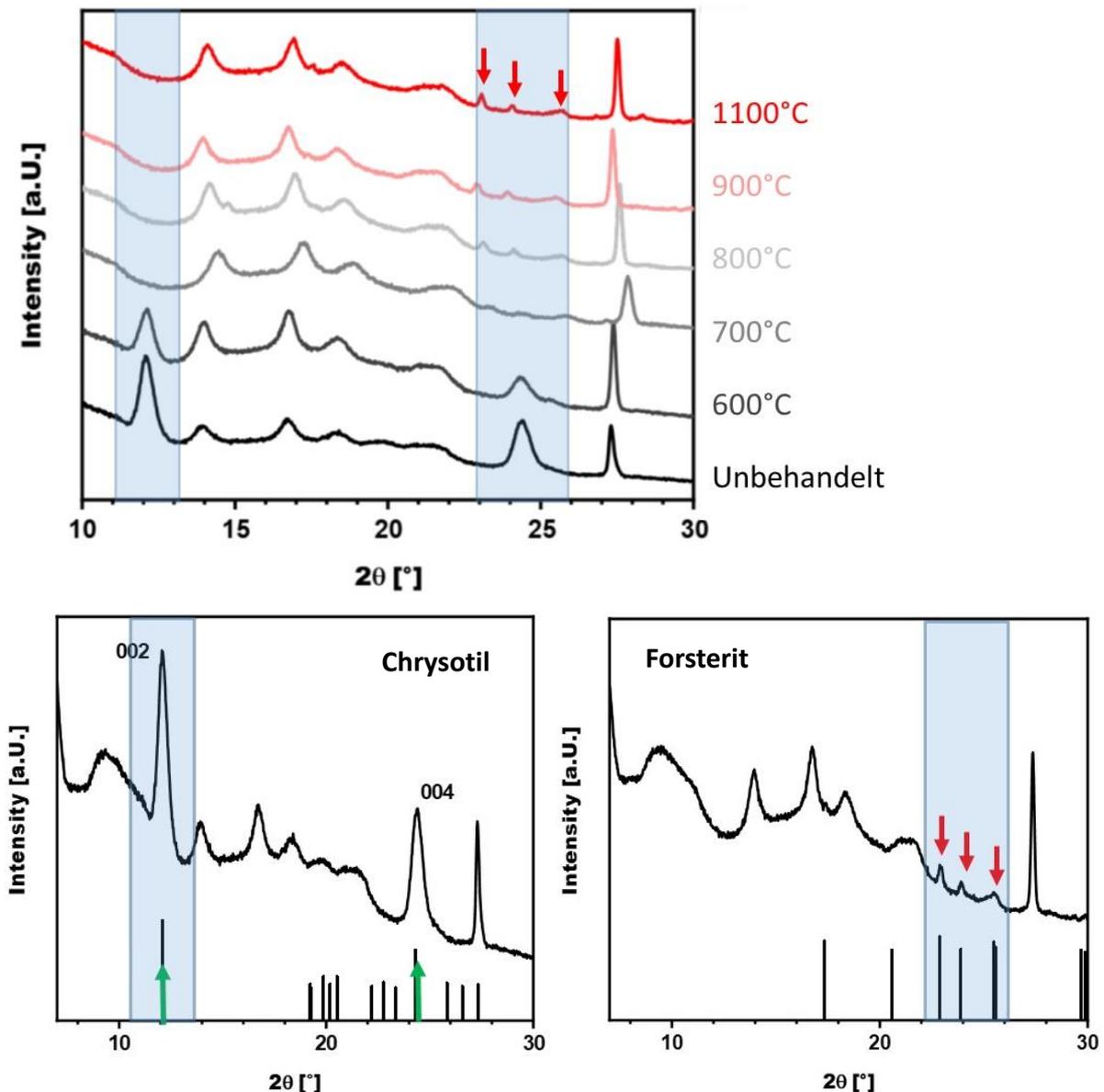


Abb. 4.4: Oben: XRD Analyse der Temperaturbehandlung von Chrysotilfasern bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Chrysotil-spezifischen Signale (grüne Pfeile) verschwanden ab 700 °C. Im rechten Bereich wurden ab 800 °C zwei neue Signale erkennbar, welche spezifisch für Forsterit sind (rote Pfeile). Unten: Die beiden Referenz-Spektren für Chrysotil und Forsterit [14].

4.2.3 Interpretation

Die Ergebnisse aus der Temperaturbehandlung bestätigten die in der Literatur gefundenen Angaben. Die Umwandlung von Chrysotil zu Forsterit und die damit einhergehende Versprödung beginnt bei ungefähr 700 °C. Diese Temperaturen werden im KVA-Ofen erreicht. Es ist davon auszugehen, dass die Temperaturbedingungen in einer KVA die Umwandlung von freiliegenden Chrysotilfasern zu Forsterit ermöglichen. Bei gebundenen Asbestfasern in brennbarem Bindemittel, wie den verbrannten Abfällen im Trimmis-Versuch, ist anzunehmen, dass die Fasern ebenfalls genügend hohen Temperaturen für deren Umwandlung ausgesetzt sind. Die Umwandlung von Fasern in mineralischer Matrix wie Asbestzement wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Abbrandversuche mit Chrysotilzement bei 1000 °C zeigten, dass die Fasern bereits nach 15 Minuten spröde waren, das Umwandlungsprodukt allerdings nicht Forsterit war, sondern Matrixeffekte zur Bildung von Kalzium-haltigen Silikaten führte [15].

4.2.4 Untersuchung bei Bachema

Teilproben der ausgeheizten Fasern wurden durch die Bachema AG im Rahmen eines Erfahrungsaustausches qualitativ lichtmikroskopisch und mit Polarisationsmikroskop (PLM) untersucht. Die PLM-Analyse ist in der Schweiz die primäre Nachweismethode für Asbest.

Bachema bestätigte den Befund, dass die Fasern zwar ihr Erscheinungsbild behielten, jedoch Anzeichen von Brüchen und Verschmelzen der Fibrillen zeigten. Forsterit hat einen Doppelbrechungs-Index von 1.62, Chrysotil 1.55 und die beiden Silikate in Reinform sind mit PLM jeweils im entsprechenden Immersionsöl via verändertem Lichtbrechungsindex unterscheidbar. Die ausgeheizten Faserbündel waren unter dem PLM in Chrysotil-spezifischem Immersionsöl teilweise erkennbar, die Brechungsindizes waren allerdings gegenüber einer reinen Chrysotilprobe verändert. Dieser Befund zeigte Umwandlungsprodukte an. Eine Betrachtung mit Forsterit-spezifischem Immersionsöl wurde nicht unternommen. Ebenfalls wurden nur Faserbündel und nicht einzelne Fasern betrachtet, was die Aussageschärfe vermindert, da optische Überlagerungseffekte auftreten. Aus dieser Untersuchung ist ableitbar, dass es sich bei den ausgeglühten Fasern nicht mehr um reines Chrysotil handelt, jedoch nicht, ob die Proben aus reinem Forsterit bestanden. Die Frage, ob diese Fasern als "asbestiform" und gesundheitsschädlich gelten würden, wurde mit Bachema diskutiert und die Anfrage an die SUVA weitergeleitet. Gemäss SUVA ist die Bewertung, ob diese Fasern gesundheitsgefährdend sind, schwierig zu beantworten. Wahrscheinlich weisen die Fasern noch immer einen asbestiformen Habitus auf, wären aber nicht mehr als Asbest zu klassifizieren, da es sich nicht mehr um Asbestminerale handelt. Vielleicht würden diese Fasern als künstliche Mineralfasern klassiert, für welche bestimmte "Maximale Arbeitsplatz Konzentrationen" (MAK-Werte) gelten. Diese Beurteilungen beruhen allerdings auf Mutmassungen und haben in keiner Weise offiziellen Charakter. Wie weiter unten gezeigt wird, spielt diese Fragestellung für die Praxis keine wesentliche Rolle, da die Fasern in jedem Fall in eine aus der nassen Schlacke entstehende Mineralmatrix eingebunden werden und aus dieser wohl auch durch Zerkleinerungsprozesse nicht mehr freisetzbar sind.

4.3 Versuchsserie 2: Additivversuche

4.3.1 Versuchsdurchführung

In diesen Versuchen wurde geklärt, ob Chemikalien, wie sie als Reaktionspartner in KVA auftreten, einen Einfluss auf Strukturveränderungen der Asbestfasern haben. Im Bereich des in der Versuchsserie 1 ermittelten, kritischen Temperaturbereichs wurden verschiedene Additive zu jeweils 0.1 g Dichtschnur gegeben und in Tontiegeln bei 600 °C, 700 °C und 800 °C für 1 h im Muffelofen erhitzt und an der Luft abgekühlt. Das Probenmaterial wurde mit Wasser und wo nötig mit 10 %-iger HCl gewaschen und filtriert, unter dem Mikroskop untersucht und dem Mösertest unterzogen. Weiter wurden die Proben bei 600 °C und 700 °C mit XRD auf Strukturveränderungen untersucht. Das Versuchsschema ist in Abb. 4.5 dargestellt.

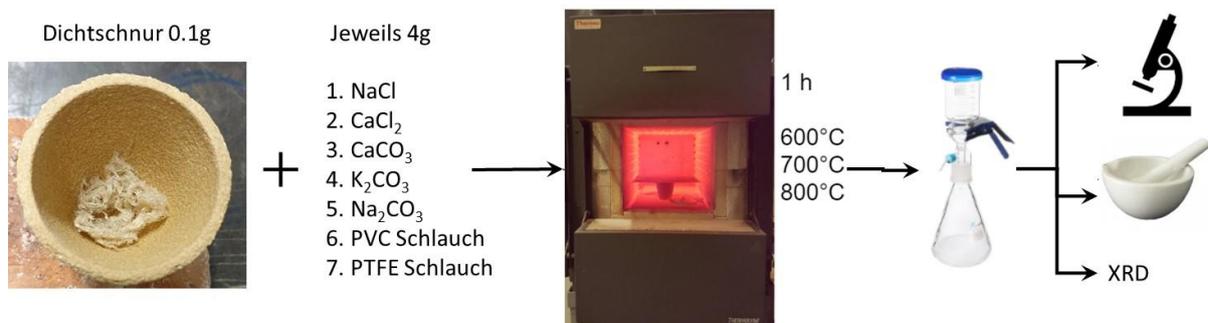


Abb. 4.5: Versuchsschema Versuchsserie 2

4.3.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse entsprachen weitgehend den Resultaten aus der reinen Temperaturbehandlung ohne Additive. Bei 600 °C wurden die Fasern im Mörser teilweise zerkleinert. Bei 700 °C und 800 °C waren die Fasern zerreibbar. Die Fasern erschienen ab 700 °C unter dem Mikroskop gerader und zeigten einige Brüche, es waren jedoch keine Strukturveränderungen erkennbar, die auf spezifischen Einfluss der Chemikalien schliessen liessen. Auffällige Veränderungen traten beim Ausglühen mit PVC und CaCl₂ ab 700 °C auf. Die Faserbündel waren zu einer hygroskopisch (wasseranziehend) wirkenden, orangen Masse verbacken, einzelne Fasern waren unter dem Mikroskop nicht mehr erkennbar. Die Masse musste nach Lagerung an der Luft aufgrund der Hygroskopie erneut getrocknet werden, damit sie dem Mösertest unterzogen werden konnte (ohne Trocknen war das Verhalten der Masse gummiartig). Abbildung 4.6 zeigt die Faserbündel nach Behandlung bei 800 °C mit PVC und CaCl₂. Als Vergleich ist der Versuch mit NaCl ebenfalls abgebildet, bei dem keine Veränderungen auftraten (sowie auch bei den übrigen Chemikalien). PTFE verbrannte rückstandslos und die damit ausgeglühten Fasern wiesen ausser einer orangen Färbung keine aussergewöhnlichen Veränderungen auf.

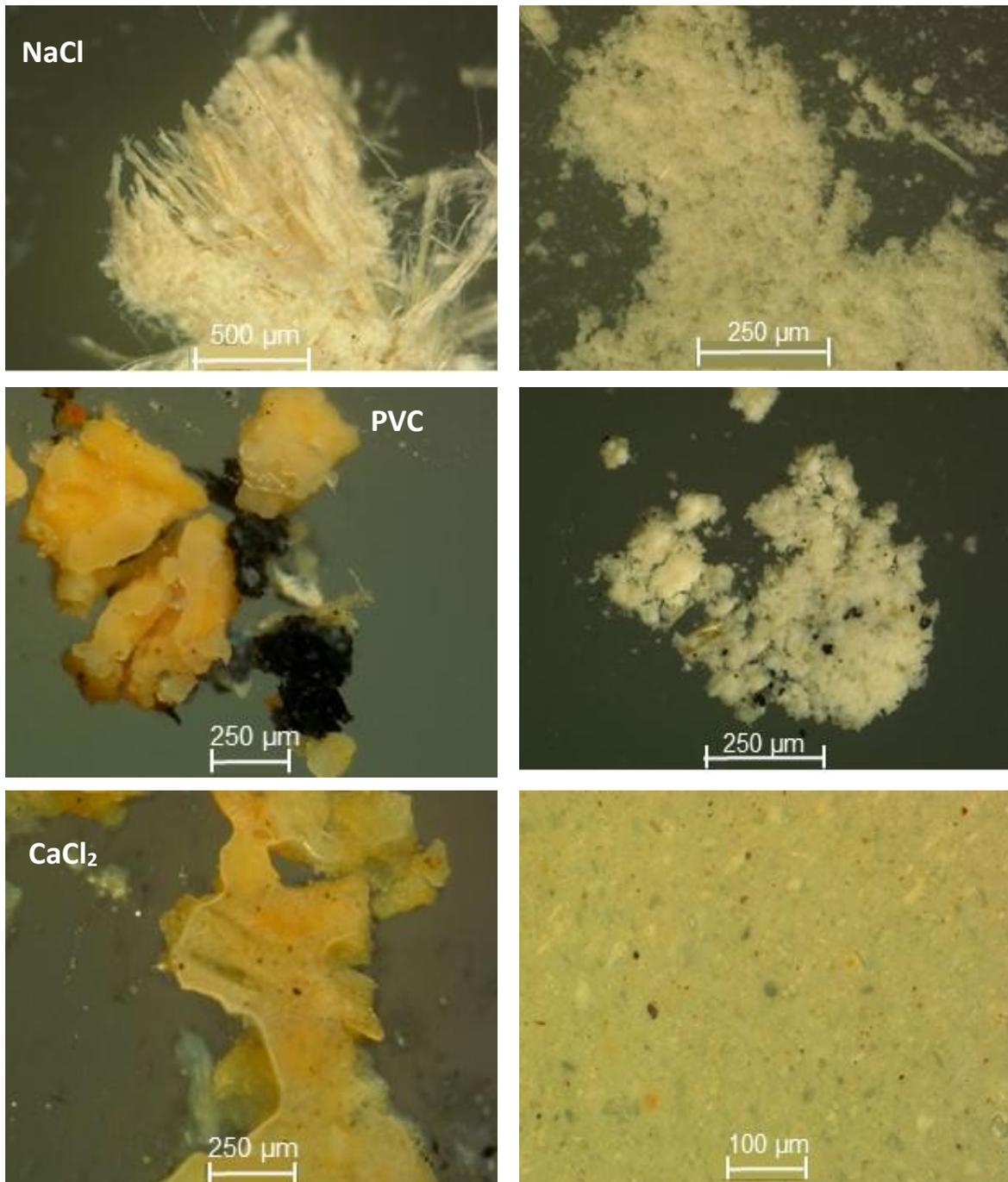


Abb. 4.6: Verbrennungsprodukt von Chrysotil bei 800 °C vor dem Mörsern (links) und nach dem Mörsern (rechts). Ganz oben: mit Zusatz NaCl. Mitte: mit Zusatz von PVC, Unten: mit Zusatz von CaCl₂. Im Vergleich mit NaCl waren beim PVC und CaCl₂ die Fasern in einer orangen, weichen Masse verbacken und es waren keine Fasern mehr erkennbar. Das gemörserte Produkt war bei allen Proben pulvrig.

In Abb. 4.7 und Abb. 4.8 sind die XRD Ergebnisse der Proben bei 600 °C und 700 °C dargestellt. Insbesondere der Zusatz von PVC schien bei 600 °C die beiden Hauptsignale der Chrysotil-Phase zu beeinflussen. Die rein thermisch behandelte Probe (rot) zeigte ein anderes Verhalten. PVC (bzw. beim Verbrennen entstandene, gasförmige HCl) könnte mit dem Asbestabbau etwas zu tun haben.

Bei Ausglühen mit 700 °C waren die beiden Hauptsignale der Chrysotilphase verschwunden. Man könnte vermuten, dass die Signale der Forsterit-Phase durch die Additive leicht beeinflusst wurden. PVC zeigte einen nicht identifizierten Effekt (Pfeil).

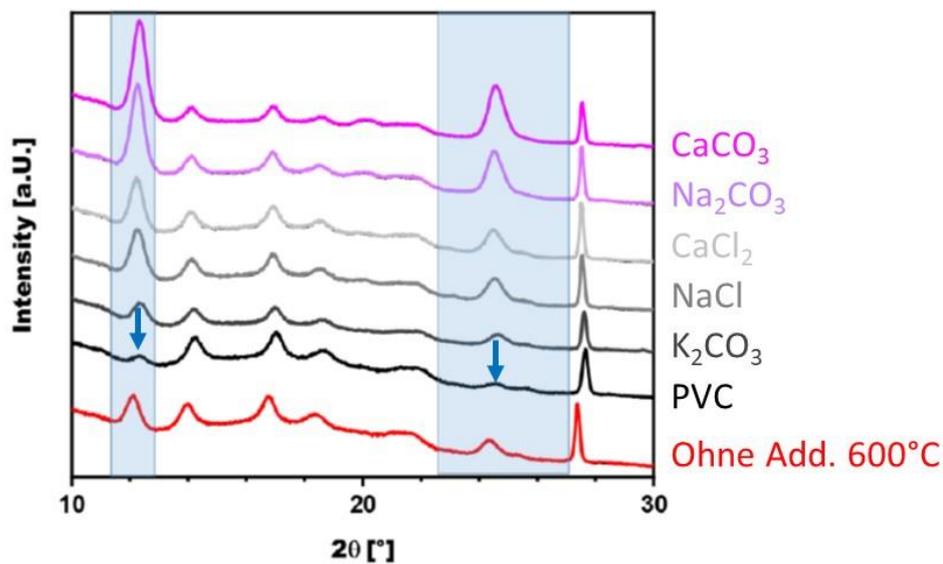


Abb. 4.7: XRD Analyse der Chrysotilfasern nach Ausheizen mit unterschiedlichen Chemikalien bei 600 °C. PVC schien die beiden Hauptsignale der Chrysotil-Phase zu beeinflussen (blaue Pfeile). Einige Stoffe verstärkten die Hauptsignale.

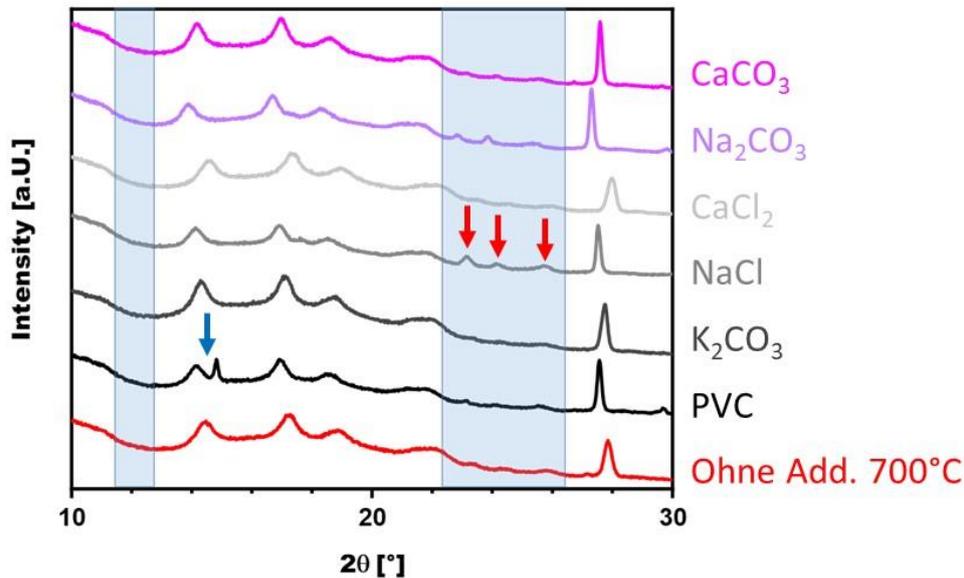


Abb. 4.8: XRD Analyse der Chrysotilfasern nach Ausheizen mit unterschiedlichen Chemikalien bei 700 °C. Wie erwartet, waren die beiden Hauptsignale der Chrysotilphase verschwunden. Man könnte vermuten, dass die entstehenden Signale der Forsterit-Phase durch die Zusätze leicht beeinflusst wurden (rote Pfeile). PVC zeigte einen nicht identifizierten Effekt (blauer Pfeil).

4.3.3 Interpretation

Die Ergebnisse zeigen, dass chemische Zusätze die thermische Umwandlung von Chrysotil bei Temperaturen um 600 °C in nicht weiter spezifizierbarer Art und Weise modifizieren. Oberhalb 700 °C sind die Effekte der Chemikalien vernachlässigbar.

Das Ausglühen der Fasern mit PVC und CaCl_2 bei 800 °C führte zu auffälliger Verklebung der Fasern. Ob dies durch Chlor oder Kalzium aus dem Salz oder aus dem PVC (Kalzium kann im PVC als Zusatzstoff enthalten sein) verursacht wurde, konnte nicht festgestellt werden. Beim PVC könnte es sich um verbrannte Reste aus dem Kunststoff oder von Zusatzstoffen handeln. Beim Verbrennen von PVC entsteht gasförmige HCl. Ob HCl den im XRD erkennbaren Einfluss auf Chrysotil verursachte oder ob dies vielleicht durch exothermes Abbrennen des Kunststoffes und darin enthaltener Zusatzstoffe verursacht wurde, ist ebenfalls unklar.

Da im Trimmis-Versuch PVC-haltige Bodenbeläge verbrannt wurden, kann spekuliert werden, dass in dieser Matrix enthaltene Asbestfasern teilweise wie in den hier durchgeführten Versuchen in den Kunststoffrückständen verklebten und in den Untersuchungen nicht auffindbar waren.

4.4 Versuchsserie 3: Salzschnmelzen

4.4.1 Versuchsdurchführung

In diesen Tastversuchen wurden Chemikalien und -gemische mit 0.03 g Dichtschnur in Tontiegel vermisch und bei 900 °C für eine Stunde im Muffelofen ausgebrannt. Da die gewählten Chemikalien bei dieser Temperatur schmelzen, wurde untersucht, ob Salzschnmelzen eine Wirkung auf die Chrysotilfasern zeigen. Es wurden Chemikalien ausgewählt, die in der Regel für Schmelzaufschlüsse, also die Überführung von schwerlöslichen Stoffen in wasserlösliche Formen verwendet werden. Die Proben wurden anschliessend gewaschen, unter dem Mikroskop betrachtet und dem Mösertest unterzogen. Das Schema ist in Abb. 4.9 dargestellt.

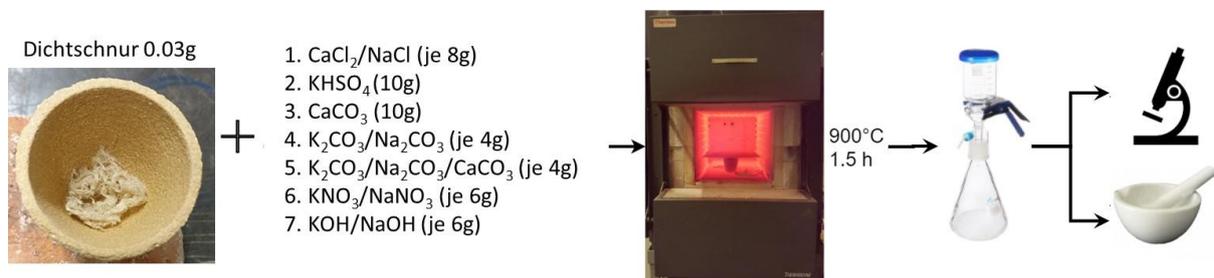


Abb. 4.9: Versuchsschema Versuchsserie 3

4.4.2 Ergebnisse und Interpretation

Die Salze schmolzen oder verdampften teilweise oder vollständig. In einigen Proben waren die Fasern nach Abkühlen mit den erhärteten Salzschnmelzen verbacken. Nach dem Waschen der Fasern zeigte sich, dass in allen Proben die Asbestfasern spröde waren und im Mösertest zerrieben werden konnten. Es waren mit dem Mikroskop keine Unterschiede an den Fasern gegenüber den vorherigen Versuchen mit festen Salzen erkennbar, demnach hatten die Salzschnmelzen keine feststellbare Wirkung auf die Asbestfasern.

Die Probe mit KOH und NaOH konnte nicht analysiert werden, da die erstarrte Salzschnmelze in Wasser und 10 %-iger HCl unlöslich war und die Fasern nicht extrahiert werden konnten.

4.5 Versuchsserie 4: KVA-Schlacke

4.5.1 Versuchsdurchführung

Chemikalien, die in den vorhergehenden Versuchen verwendet wurden, befinden sich auch in KVA-Schlacke. Beim Nassaustrag lösen sich diese Stoffe teilweise und bilden alkalische Suspensionen. Mit dem nassen Schlackenausstrag werden Umwandlungsreaktionen in Gang gesetzt und die Schlacke beginnt abzubinden. In diesem Experiment wurde untersucht, ob bei Erhitzung von KVA-Schlacke und durch den Nassaustrag von KVA-Schlacke Einflüsse auf die Asbestfasern feststellbar sind. 0.5 g Dichtschnur wurden als Faserbündel mit 50 g trocken ausgetragener Rohschlacke <2 mm vermischt und während 1 h bei 600 °C bis 1100 °C im Muffelofen ausgeheizt. Den behandelten Gemischen wurden danach 10 ml Wasser (entspricht ca. 20 % Wassergehalt) beigefügt und die Gemische für 36 h stehen gelassen (Abbindephase). Danach wurden die Proben bei 100 °C getrocknet. Die Fasern aus den Gemischen wurden nach der Behandlung unter dem Mikroskop untersucht und dem Mörsertest unterzogen (Abb. 4.10). Für die Referenzbehandlung wurde Quarzsand als Matrix verwendet.

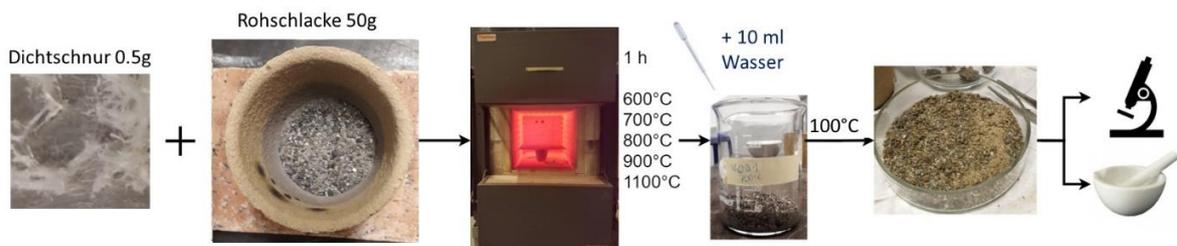


Abb. 4.10: Versuchsschema Versuchsserie 4

4.5.2 Ergebnisse

Die ab 800 °C behandelten Schlackenproben waren nach dem Ausheizen stark verklumpt und die Aggregate mussten für den Transfer in die Bechergläser (Benetzung) aufgebrochen werden. Dabei rissen die Faserbündel teilweise oder scherten von den Anbackungen ab. Alle Schlackenproben haben nach ihrer Benetzung abgebunden. Je höher erhitzt wurde, desto festere Aggregate wurden gebildet. Zur Untersuchung wurden die Faserbündel aus der abgebundenen Schlacke entnommen. Dabei wurde festgestellt, dass die Fasern teilweise mit der Matrix fest verbunden waren. Sie brachen oder rissen bei Entnahme, hatten also ihre ursprüngliche Festigkeit verloren. Je höher die Behandlungstemperatur war, desto weniger Fasern konnten entnommen werden, desto kürzer waren die unter dem Mikroskop untersuchten Fasern und desto stärker ausgeprägt waren Verfärbung und Versinterungen an den Faserenden. Die bei 600 °C behandelten Fasern konnten mit dem Mörser nicht zerkleinert werden, die ab 700 °C behandelten wurden hingegen zerrieben.

Der Quarzsand blieb in allen Behandlungen rieselfähig. Die Fasern aus allen Quarzsandproben konnten nach der Behandlung einfach für die Analyse entnommen werden. Die bei 600 °C behandelten Fasern konnten mit dem Mörser nicht zerkleinert werden, die ab 700 °C behandelten waren zerreibbar. Das zerriebene Produkt aus dem Quarzsand erschien unter dem Mikroskop tendenziell gröber als die bei gleicher Temperatur behandelten Fasern aus der Schlacke.

4.5.3 Interpretation

Dieser Versuch simulierte den Schlacken-Nassaustrag. Auch hier zeigte sich, dass die Asbestfasern ab 700 °C spröde wurden und brachen. Je höher die Behandlungstemperatur war, desto weniger Fasern konnten aufgrund des zunehmenden Abbindeverhaltens aus der Schlacke zurückgewonnen werden.

Auf die Verhältnisse in der KVA übertragen dürfte dies folgendes bedeuten: Freie Chrysotilfasern werden bei genügend hoher Temperatur im Abfallbett zu Forsterit umgewandelt, sie werden spröde und können durch die Schübbewegung auf dem Rost teilweise zerrieben werden. Die Fasern können bei nassem Schlackenausstrag durch Mineralneubildungen in die Schlackenmatrix eingeschlossen werden. Beim Zerkleinern der Schlacke (z. B. im Zuge der Aufbereitung oder zwecks Feststellung von Chrysotil mittels Mikroskopie (Versuche Trimmis) brechen die Forsteritfasern an den Bruchstellen der Mineralik ab. Die Forsteritfasern sind also nicht durch Zerkleinerungsprozesse freisetzbare und daher auch nicht mikroskopisch als Fasern nachweisbar. Dies erklärt vermutlich das "Verschwinden" der Chrysotilfasern bei den Versuchen in der KVA-Trimmis. Werden nicht umgewandelte Chrysotilfasern in die Schlackenmatrix eingebunden, könnten diese durch Zerkleinerungsprozesse wieder freigesetzt werden. In Asbestabfällen mit organischem und daher brennbarer Matrix ist dieses "worst case" Szenario allerdings unwahrscheinlich, da die Matrix weitestgehend abbrennt und dadurch die Fasern genügend hohe Temperaturen für ihre Umwandlung erfahren.

Zur (symbolischen) Verdeutlichung dieses Zusammenhangs wurden Zementprüfkörper hergestellt, in welche Stücke einer 0.5 mm dicken schwarzen Nylonschnur (flexibel analog Chrysotil) und 0.5 mm dicke Bleistiftminen (spröde analog Forsterit) eingebunden wurden. Diese Prüfkörper wurden nach dem Abbinden grob zerkleinert und optisch inspiziert. Das flexible Nylon ragte aus den Bruchflächen heraus, während die spröden Bleistiftminen an den Zement-Bruchflächen absicherten. Es ist also nicht möglich den "Forsterit" (also die Bleistiftminen) mittels Zerkleinerung aus der Zementmatrix freizusetzen.

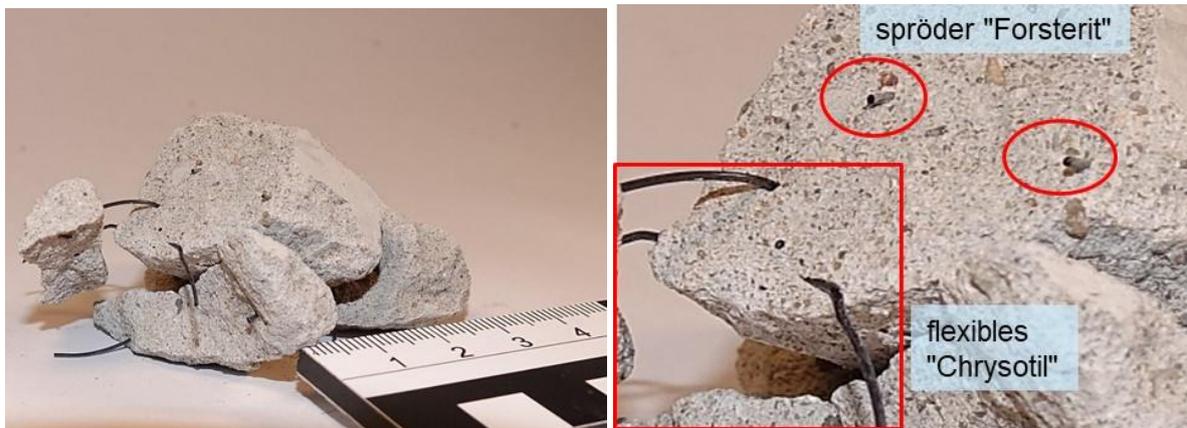


Abb. 4.11: Zementprüfkörper mit eingebundener Nylonschnur und Bleistiftminen. Die flexiblen Nylonfäden (Chrysotil) sind durch Zerkleinerung wieder freisetzbar während die spröden Bleistiftminen (Forsterit) an den Bruchflächen abscheren und durch Zerkleinerungsprozesse nicht mehr freisetzbar sind.

4.6 Versuchsserie 5: Mikrowellendruckaufschluss

4.6.1 Hintergrund

KVA-Schlacken wirken im Kontakt mit Wasser stark alkalisch. Im Abfall befindliche Asbestfasern kommen womöglich beim Nassaustrag (wie in Trimmis der Fall) mit alkalischen Lösungen in Kontakt. In diesem Versuch wurde untersucht, ob heisse Natronlauge Asbestfasern angreift. Natronlauge greift die meisten Gläser an, weshalb zu deren Lagerung Kunststoffbehälter empfohlen werden. Da Glas wie Asbest aus Silikaten besteht, wurde die Vermutung überprüft, ob Natronlauge auch Asbestfasern angreift.

4.6.2 Versuchsbeschreibung

Für den Versuch wurden Natronlauge mit pH-Werten von 12 (0.01-M), 13 (0.1-M), 14 (1-M) und 14.5 (3-M) hergestellt und jeweils 5 ml davon mit einer kleinen Menge Asbestfasern versetzt. Die Suspensionen in den Druckbehältern wurden mit dem Labormikrowellengerät 20 Minuten lang aufgeheizt und die Spitzentemperatur von 200 °C für 20 Sekunden gehalten. Als Referenz wurden einige Fasern bei Raumtemperatur für sieben Tage in 3-M Natronlauge gelegt.

4.6.3 Ergebnisse und Auswertung

Es wurde weder bei der Referenz noch bei den erhitzten Proben ein Effekt der Natronlauge auf die Asbestfasern festgestellt. Die Fasern konnten nach der Behandlung nicht zerrieben werden, es fand also keine Versprödung statt. Die Fasern sind demnach sehr resistent gegen alkalische chemische Angriffe.

5 Schlussfolgerungen und weiteres Vorgehen

Die Ergebnisse der Versuche legen folgende Mechanismen nahe:

- Unter KVA-typischen Bedingungen (Temperaturen $>700^{\circ}\text{C}$ und Aufenthaltsdauer ca. 1 h) findet eine Umwandlung von Chrysotilfasern (Asbest) zu Forsterit statt. Beide Mineralien, bzw. die Übergangsformen 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. Hierbei wird Chrysotil zwar aufgefasert aber die Fasern werden kaum kürzer. Forsteritfasern werden hingegen zu feinstem Pulver zerrieben. Forsterit ist – im Gegensatz zu Chrysotil, nicht gesundheitsschädlich [6, 8, 10].
- Entscheidend für die Versprödung ist der Temperatureffekt. Reaktionen mit chemischen Zusätzen scheinen zwar modifizierende Effekte zu haben und sie können auch zu einer Versprödung der Asbestfaser führen. Diese Effekte sind aber gegenüber dem Temperatureffekt gering. Es wurden keine eindeutigen Hinweise festgestellt, dass Chloride in der KVA zur Zerstörung von Asbestfasern führen.

Die Erklärung für den im Grossversuch Trimmis "verschwundenen" Asbest liegt vermutlich in folgendem Zusammenhang: Chrysotil wird in der 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, haben wir provisorisch folgende Schlussfolgerung abgeleitet: Vereinzelt in KVA gelangende, brennbare Asbestabfälle stellen vermutlich kein Gesundheitsrisiko dar. Weder in der KVA noch während der Schlackenaufbereitung oder auf der Deponie.

Zur Überprüfung dieser Hypothese sollten weitere Versuche unter realistischen Bedingungen durchgeführt werden. Dazu könnten Drehrohrofenversuche im Technikum und Käfigversuche an einer KVA durchgeführt werden. Das UMTEC verfügt über einen Mini-Drehrohrofen (Abb. 5.1). Es handelt sich dabei um einen Stahlbehälter, welcher im Muffelofen rotiert werden kann. Dieser Stahlbehälter könnte mit trocken ausgetragener Rohschlacke und Bruchstücken von organischen asbesthaltigen Abfällen befüllt und im Muffelofen bei KVA-typischen Temperaturen mit unterschiedlicher Frequenz rotiert werden. Das Rotieren simuliert dabei das Schürverhalten des KVA-Rosts. Die Schlacke wird nach dem Ausglühen mit dem

Lichtmikroskop, PLM und XRD auf Chrysotil, bzw. Forsterit untersucht. Wenn die Chrysotilfasern in Forsterit umgewandelt wurden, sollten diese in der Schlacke durch starkes Schüren zermahlen werden und mikroskopisch nicht mehr auffindbar sein. Die Forsterit-Phasen müssten sich jedoch mit XRD nachweisen lassen. Die Käfigversuche würden in analoger Weise durchgeführt, also Stahlkäfige (Beispiele in Abb. 5.2), mit einem Gemisch aus KVA-Schlacke und kunststoffgebundenem Asbest gefüllt und durch die KVA hindurchgeschleust. Die Käfige werden anschliessend geöffnet und das Probenmaterial analysiert.



Abb. 5.1: "Drehrohrföfen" des UMTEC. Der ca. 2 L Volumen fassende Stahlbehälter kann im Muffelofen des UMTEC erhitzt und rotiert werden. Hierdurch kann das Schürverhalten in der KVA simuliert werden. Durch die hohle Rotationsachse kann Spülgas in den Behälter eingeführt werden, z. B. Stickstoff, Luft, oder Sauerstoff.



Abb. 5.2: links: "offener Stahlkäfig" vor dem Einwurf in die KVA und nach Herauslesen aus der (nass ausgetragenen) Schlacke.
Rechts: "geschlossener Stahlkäfig" nach dem Herauslesen aus der Schlacke.

Unklar ist, ob nicht umgewandelte Chrysotilfasern, die in abgebundener Nassschlacke eingeschlossen sind, durch Zerkleinerung wieder freigesetzt und damit flugfähig werden. Dazu könnten Laborversuche mit abgebundenen Prüfkörpern aus Trockenschlacke mit eingelagerten Chrysotilfasern durchgeführt werden. Diese Prüfkörper würden zerkleinert und die Freisetzbarkeit des Chrysotils untersucht.

Im Ergebnis sollte dieses Nachfolgeprojekt solide Grundlagen zur Beurteilung der Asbestthematik in KVA liefern. Insbesondere sollte die Frage beleuchtet werden, ob Asbest, welcher in organischer, brennbarer Matrix vorliegt, besser in einer KVA entsorgt oder wie bisher in einer Deponie E abgelagert werden soll.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft Kt. Zürich, AWEL (2014). *Entsorgung asbesthaltiger Abfälle: Grundlagen Messkampagne auf KVA und Schlackenaufbereitungsanlagen*. Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft Kt. Zürich, AWEL.
- [2] Schläpfer, K., Zoller, N., Farranato, N., & Käfer, A. (2017). *Emissionen bei der Verbrennung von asbesthaltigen Abfällen in der Kehrichtverbrennungsanlage GEVAG in Trimmis*. Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt BAFU. Carbotech.
- [3] Boulanger, G., Andujar, P., Pairon, J.-C., Billon-Galland, M.-A., Dion, C., Dumortier, P., et al. (2014). Quantification of short and long asbestos fibers to assess asbestos exposure: a review of fiber size toxicity. *Environmental Health*, 13(1), 394.
- [4] Stanton, M. F., Layard, M., Tegeris, A., Miller, E., May, M., Morgan, E., et al. (1981). Relation of Particle Dimension to Carcinogenicity in Amphibole Asbestoses and Other Fibrous Minerals. *JNCI: Journal of the National Cancer Institute*.
- [5] VDI (2013). Messen von Innenraumlufiverunreinigungen - Messen von Immissionen - Messen anorganischer faserförmiger Partikel - Rasterelektronenmikroskopisches Verfahren. VDI(3492). <https://www.vdi.de/richtlinien/details/vdi-3492-messen-von-innenraumlufiverunreinigungen-messen-von-immissionen-messen-anorganischer-faserfoer-miger-partikel-rasterelektronenmikroskopisches-verfahren>.
- [6] 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.
- [7] Cattaneo, A., Gualtieri, A. F., & Artioli, G. (2003). Kinetic study of the dehydroxylation of chrysotile asbestos with temperature by in situ XRPD. *Physics and Chemistry of Minerals*, 30(3), 177–183.
- [8] 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.
- [9] Zaremba, T., Krzakała, A., Piotrowski, J., & Garczorz, D. (2010). Study on the thermal decomposition of chrysotile asbestos. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 101(2), 479–485.
- [10] 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.
- [11] Necasova, K., & Buchta, P. (2019). Chemical elimination of asbestos materials. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 583, 12031.

- [12] Verhaverbeke, S., Teerlinck, I., Vinckier, C., Stevens, G., Cartuyvels, R., & Heyns, M. M. (1994). The Etching Mechanisms of SiO₂ in Hydrofluoric Acid. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(10), 2852–2857.
- [13] Yanagisawa, K., Kozawa, T., Onda, A., Kanazawa, M., Shinohara, J., Takanami, T., et al. (2009). A novel decomposition technique of friable asbestos by CHClF₂-decomposed acidic gas. *Journal of hazardous materials*, 593–599.
- [14] Downs, B., & Heese, P. The American Mineralogist Crystal Structure Database.
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>.
- [15] Mattenklott, M. (2004). Analyse thermisch behandelten Asbestzements. *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft*, 64(11/12).