FLUWA-Optimierung der KVA Linth im Hinblick auf die Metall-rückgewinnung gemäss VVEA

Dezember 2018

Durchgeführt von:

Gisela Weibel[a,b], Anna Zappatini[a,b], Urs Eggenberger[b], Stefan Schlumberger[a]

[a] Stiftung Zentrum für nachhaltige Abfall- und Ressourcennutzung, Wildbachstrasse 2, 8340 Hinwil

[b] Institut für Geologie, Baltzerstrasse 1+3, 3012 Bern

Im Auftrag von:

kva linth
energie + recycling

Mitfinanziert durch: BAFU, VBSA

Impressum
Auftraggeber Bundesamt für Umwelt (BAFU) Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).

Auftragnehmer
Universität Bern, Institut für Geologie, Baltzerstrasse 1+3, 3012 Bern

Stiftung Zentrum für nachhaltige Abfall- und Ressourcennutzung, Wildbachstrasse 2, 8340 Hinwil

Autoren
Dr. Gisela Weibel, Anna Zappatini, Dr. Urs Eggenberger, Dr. Stefan Schlumberger

Begleitung BAFU
Dr. Kaarina Schenk

Hinweis
Diese Studie wurde im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.

Zusammenfassung

Mit der Abfallverordnung (VVEA) wird das Ziel der Schliessung von Stoffkreisläufen verfolgt. Die KVA-Betreiber werden somit verpflichtet, bis 2021 Metalle aus den Flugaschen zurückzugewinnen. Um eine möglichst effiziente Metallentfrachtung der Flugasche zu erreichen und damit einerseits eine Reduktion der zu deponierenden Schwermetallfracht und andererseits schwermetallreiche Hydroxidschlämme für die anschliessende Metallrückgewinnung zu erhalten, muss die saure Flugaschenwäsche (FLUWA) optimal betrieben werden. Mit diesem Bericht werden die bei der KVA Linth gesammelten Praxiserfahrungen aus drei Betriebs- und begleitenden Laborversuchen für die Optimierung des FLUWA-Betriebs zusammengefasst, sowie ein Vorschlag zur Dokumentation der Metallrückgewinnungspflicht aufgezeigt.

Für optimale Metallausbeuten ist der Einsatz von geeigneten Oxidationsmitteln (z.B. Wasserstoffperoxid, Luft etc.) wichtig, damit die Elemente Blei, Cadmium und Kupfer besser extrahiert werden können. Laborversuche zeigten, dass es mit optimaler Lufteindüsung möglich ist, einen Teil des benötigten Wasserstoffperoxids durch Luft zu ersetzen. Ein weiterer wichtiger Aspekt für das Erreichen guter Metallrückgewinnungsraten ist eine gute pH-Wert Kontrolle und Einhaltung eines End-pH-Werts ≤3.8 zur Vermeidung von vorzeitigen Metallausfällungen bei gleichzeitiger Sicherstellung einer guten Entwässerung auf dem Vakuumbandfilter. Eine leitfähigkeitsgeregelte, konstante HCl-Konzentration im sauren Quenchwasser, ergänzt mit einer pH-Messung im Filtrat nach dem Vakuumbandfilter kann diesbezüglich zielführend sein. Eine stabile Prozessführung wird durch gute Durchmischung der eigenen und externen Flugaschen, nicht zu tiefem Flüssig-Fest-Verhältnis sowie kontinuierlicher Prozessführung mit möglichst wenigen Unterbrechungen erreicht. Nach Möglichkeit sollte auf die Mitverarbeitung des basischen Waschwassers verzichtet werden. Das dadurch eingetragene Sulfat verhindert in zu hoher Konzentration die Bleirückgewinnung und wird mit dem aus den Flugaschen gelösten Calcium als Gips gemeinsam mit dem gewaschenen Aschefilterkuchen deponiert. Eine separate Behandlung dieses Stoffstroms und die mögliche Verwertung des darin enthaltenen Gipses ist im Hinblick auf die limitierten Deponievolumen der Schweiz empfehlenswert.

In diesem Projekt konnte die gute Übereinstimmung der ermittelten Extraktionsausbeuten in Labor- und Betriebsversuchen unter Einhaltung der vorgegebenen Rahmenbedingungen gezeigt werden. Somit ist die Übertragbarkeit von Laborversuchen, die sich an den Prozessbedingungen der Anlage orientieren, in die Betriebspraxis gegeben. Nach dem ersten Betriebsversuch zur Aufnahme der aktuellen Situation wurde in zwei weiteren Versuchen der FLUWA-Prozess der KVA Linth optimiert. Für Cadmium und Zink liegen die erreichten Ausbeuten bei diesen Versuchen im Rahmen der im Labor ermittelten Soll-Vorgaben von 93±3% (Cd) bzw. 67±5% (Zn). Für Blei lagen die Ausbeuten mit 65±5% knapp unterhalb und für Kupfer mit 25±5% deutlich unterhalb des Soll-Bereichs von Pb 76±5% bzw. Cu 64±5%. Die Rückgewinnungsraten von Blei und insbesondere Kupfer sind stark von der Prozessstabilität und somit von der Genauigkeit und Konstanz des pH-Werts abhängig. Die allgemeine Prozessstabilität der FLUWA-Linth konnte während des Projekts verbessert werden, trotzdem war die pH-Wert-Kontrolle im Rahmen der Betriebsoptimierungen nicht ideal und bedarf einer weitergehenden Optimierung bzw. prozesstechnischer Vereinfachung der pH-Messkette.

Für die rasche Prozesskontrolle eignet sich der Einsatz eines Probenahmeschranks zur zeitproportionalen Beprobung des Aschefiltrats mit anschliessender Analyse der wässrigen Proben. Dies hilft, um interne, kurzfristige Schwankungen zu erkennen, bzw. Optimierungen auszuführen und zu quantifizieren. Für den Betriebsnachweis eignet sich die Beprobung und Analyse von Mischproben der Flugasche und dem gewaschenen Aschefilterkuchen (Monat, Quartal, Jahr). Anhand dieser Daten kann der Betrieb der FLUWA ausgewertet und beurteilt werden.

Abkürzungsverzeichnis

AF	Aschefiltrat
BAFU	Bundesamt für Umwelt
Eh	Redoxpotential (mV)
FLUREC	FLUgaschen-RECycling
FLUWA	Saure Flugaschenwäsche
FA	Flugasche
FK	Gewaschener Aschefilterkuchen
HCl	Salzsäure
HS	Hydroxidschlamm
H_2O_2	Wasserstoffperoxid
ICP-OES	Induktiv gekoppelte Plasma-Optische Emissionsspektroskopie
L/S	Liquid/Solid-Verhältnis (Flüssig/Fest-Verhältnis)
pH	Negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen-Konzentration
QW	Quenchwasser
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
VBSA	Verband der Betreiber Schweizerischer Abfallverwertungsanlagen
VVEA	Verordnung über die Vermeidung und die Entsorgung von Abfällen (Abfallverordnung 2016)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 5
2. Ziele 5
3. FLUWA-Betrieb KVA Linth 6
4. Vorgehen 7
4.1 Allgemeines 7
4.2 Laborversuche 8
4.3 Betriebsversuche 9
5. Resultate und Diskussion 11
5.1 Laborversuche 11
5.2 Betriebsversuche 13
5.3 Vergleichbarkeit Laborversuch – Betriebsversuch 17
5.4 Diskussion ausgewählter Elemente 18
5.5 Technische Umsetzung zur Optimierung der Metallausbeuten 24
5.6 Beprobung für Prozesskontrolle und Betriebsnachweis 26
6. Fazit 28
7. Referenzen 30
8. Anhang 31
9.1 Methoden 31
9.2 Filtratmonitoring 33
9.3 Betriebsversuche 38

1. Einleitung

In der Schweiz fallen jährlich ca. 75'000 Tonnen Flugaschen (FA) an [1], welche derzeit entweder unbehandelt in Untertagedeponien exportiert, mit Zement verfestigt und deponiert oder einer sauren Wäsche nach dem FLUWA-Verfahren [2, 3] unterzogen werden. Mit der Abfallverordnung, VVEA [4] wird das Ziel der Schliessung von Stoffkreisläufen verfolgt. Die KVA-Betreiber werden somit verpflichtet, bis 2021 Metalle aus den Flugaschen zurückzugewinnen. Die Flugaschenzusammensetzung in der Schweiz variiert aufgrund des unterschiedlichen Abfallinputs und der verschiedenen Ofenkonstruktionen sehr stark [5]. Flugaschen aus städtischen KVA, wie beispielsweise Zürich und Basel, weisen tiefere Metallkonzentrationen und eine erhöhte Alkalinität auf.

Seit 1995 hat sich in der Schweiz das FLUWA-Verfahren etabliert, in dem unter Einsatz von Quenchwasser der nassen Rauchgasreinigung Schwermetalle aus der Flugasche extrahiert werden [2]. Aktuell betreiben 12 KVA eine FLUWA und 6 weitere lassen ihre Flugaschen dort extern aufbereiten. Bei der sauren Flugaschenwäsche entsteht eine von Schwermetallen entfrachtete, gewaschene Asche (Aschefilterkuchen, FK) und eine metallreiche Fraktion (Hydroxidschlamm, HS). Der Aschefilterkuchen kann in der Schweiz auf den Deponietypen C und D deponiert werden, wogegen der Hydroxidschlamm bis dato nur als teurer Sonderabfall im Ausland aufbereitet werden kann. Bis 2021 gilt es nun, die vorhandene Infrastruktur der Flugaschenaufbereitung auszubauen und so zu optimieren, dass eine Behandlung aller anfallenden Schweizer Flugaschen gewährleistet werden kann. Dazu werden voraussichtlich drei weitere FLUWA-Anlagen in Monthey, Basel und Aargau gebaut. Mit der Gründung der SwissZinc AG, derzeit unter der Leitung des Verbandes der Betreiber Schweizerischer Abfallverwertungsanlagen (VBSA), wird an einer brancheninternen, zentralen Aufbereitungsanlage für die daraus resultierenden Hydroxidschlämme gearbeitet. Mit einer Umsetzung wird bis Ende 2023 gerechnet [6]. Ähnlich dem FLUREC-Prozess [3] entstehen dabei hochreines Zink sowie Blei, Kupfer und Cadmium in verwertbarer Form.

Die Umsetzung der VVEA wird über eine Vollzugshilfe konkretisiert (Art. 46). Massgeblich für die Beurteilung der Metallrückgewinnungsraten ist gemäss Art. 12 der «Stand der Technik», welcher in Art. 3m definiert ist. Durch eine möglichst effiziente Metallentfrachtung der Flugaschen können die zu deponierenden Metallfrachten reduziert und negative Umweltauswirkungen minimiert werden. Dazu muss die saure Flugaschenwäsche optimal betrieben werden. Zusätzlich resultiert daraus auch ein möglichst metallreicher Hydroxidschlamm für die SwissZinc-Aufbereitung.

Mit dieser Studie wird im Auftrag der KVA Linth, des BAFU und des VBSA der FLUWA-Prozess bei der KVA Linth schrittweise optimiert, die Metallextraktionsausbeuten mit Resultaten aus Laborversuchen verglichen und die Methoden zur Beurteilung der Anlageneffizienz verglichen.

2. Ziele

Der Fokus des Projekts liegt auf folgenden Punkten:

- Ermittlung von FLUWA-Prozessparametern für eine optimale Extraktionsausbeute für Zink, Blei, Kupfer und Cadmium unter realen Bedingungen.
- Erarbeitung von Grundlagedaten für die Definition der technisch möglichen Rückgewinnungsraten von Metallen aus Flugaschen in der VVEA-Vollzugshilfe.
- Vorschlag über die Art des Nachweises für einen ordnungsgemässen FLUWA-Betrieb in der KVA Linth, der auch auf andere FLUWA-Anlagen übertragbar sein soll.

3. FLUWA-Betrieb KVA Linth

Neben der eigenen Flugasche wird in der KVA Linth die Flugasche der KVA Weinfelden (seit 2016) und die Flugasche der Limeco (seit 2017) mit dem FLUWA-Verfahren behandelt. Sporadisch werden zudem einige Tonnen Flugasche des Kehrichtheizkraftwerks St. Gallen mitgewaschen. Die Flugaschen werden in zwei Silos gelagert und über den Tag verteilt abwechselnd der FLUWA zugeführt. Um die Stabilität der FLUWA-Betriebsparameter zu verbessern, wurde im Hinblick auf den letzten Anlagenversuch im Juni 2018 versucht, die unterschiedlichen Flugaschen möglichst homogen in beiden Silos zu mischen. Die FLUWA der KVA Linth läuft während maximal 5 Tagen pro Woche im Einschichtbetrieb (ca. 5-8 Stunden).

Für die Extraktion von 6'100 t Flugasche stehen jährlich ca. 9'000 m^3 saures Quenchwasser mit einer Salzsäurefracht von 1'600 t HCl 32% und 5'500 m^3 basisches Waschwasser mit einer Schwefel-Fracht von 275 t aus dem Prozess der nassen Rauchgasreinigung zur Verfügung. Im Geschäftsjahr 2016/2017 wurden für die Flugaschebehandlung zusätzlich 710 t HCl 32% zugekauft. Die FLUWA der KVA-Linth verfügt über 3 in Reihe betriebene Extraktionsbehälter mit je ca. 3 m^3 Volumen, was zu einer mittleren Verweilzeit von ca. 45 Minuten führt. Durchschnittlich wurden im Jahr 2017 pro Stunde FLUWA-Betrieb 4 t Flugasche mit 6 m^3 saurem und 3 m^3 basischem Waschwasser gewaschen und der Aschefilterkuchen mit 2.5 m^3/h Spülwasser auf dem Vakuumband nachgewaschen. Für die Optimierungsversuche wurde eine provisorische Wasserstoffperoxidzuleitung in den Extraktionsbehälter 1 und eine Lufteindüsung in die Extraktionsbehälter 1 und 2 gebaut (Abbildung 1).

Abbildung 1: *FLUWA der KVA Linth mit provisorischer Lufteindüsung (links) und Wasserstoffperoxidzuleitung (rechts).*

Die Flugaschen Linth und Weinfelden haben eine ähnliche Zusammensetzung und weisen relativ hohe Schwermetallgehalte auf (Tabelle 1). In der Limeco Flugasche liegen die Metalle hingegen in geringeren Konzentrationen vor. Die Alkalinität dieser Asche ist höher, was vereinfachend aus dem höheren Calcium-Anteil abgeleitet werden kann. Da die FA Limeco anteilsmässig nur 10% des gesamten Ascheinputs ausmacht, sind die Schwermetallgehalte des FA-Mix nur unwesentlich tiefer als die der Einzelaschen von Linth und Weinfelden.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der drei behandelten Einzelaschen bei der KVA Linth im Geschäftsjahr 2016/17 (06.10.2017) sowie des FA-Mix über die gesamte Projektdauer (Mittelwert und Standardabweichung der Jahresmischprobe 2017 und Probenahmen vom Oktober 2017, Dezember 2017, Februar 2018 und Juni 2018).

	Einheit	FA Linth	FA Limeco	FA Weinfelden	FA-Mix
Mengen 2016/17	t/a	2'403	680	2'960	6'118*
Al	mg/kg	28'960	34'970	29'630	30'278 ± 2’268
Ba	mg/kg	2'630	2'120	2'173	2'152 ± 208
Br	mg/kg	4'705	2'161	3'003	3'255 ± 174
Ca	mg/kg	137'500	177'000	142'200	144'928 ± 8’696
Cd	mg/kg	258	303	401	332 ± 34
Cl	mg/kg	88'720	90'760	94'690	97'707 ± 2’892
Cr	mg/kg	571	370	841	684 ± 120
Cu	mg/kg	2'869	1'349	3'077	2'671 ± 291
Fe	mg/kg	20'000	11'960	25'960	19'274 ± 1’271
K	mg/kg	47'700	46'360	53'380	52'755 ± 3’590
Mn	mg/kg	840	585	1'048	881 ± 67
Ni	mg/kg	141	88	161	132 ± 16
P	mg/kg	3'650	4'187	3'881	3'851 ± 117
Pb	mg/kg	9'212	6'651	9'521	9'378 ± 973
S	mg/kg	60'780	60'260	64'580	61'619 ± 9’450
Sb	mg/kg	3'374	2'376	2'333	2'621 ± 273
Si	mg/kg	75'710	80'420	72'130	77'689 ± 15’562
Sn	mg/kg	1'646	1'212	1'489	1'447 ± 139
Ti	mg/kg	8'651	11'620	8'918	9'783 ± 887
Zn	mg/kg	55'950	37'360	49'310	52'593 ± 7’371

*Inkl. 75 t FA St. Gallen

4. Vorgehen

4.1 Allgemeines

Die Metallextraktionsausbeuten sind abhängig von der Zusammensetzung der Input-Aschen (Konzentration und Bindungsform der Metalle) sowie deren elementspezifischen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Um die Metalle Cd, Cu, Pb und Zn effektiv aus der Flugasche abzureichern, müssen die FLUWA-Betriebsparameter an die Eigenschaften der Aschen angepasst werden. Je nach vorhandener Inputasche und Säurekonzentration des Quenchwassers müssen dabei unterschiedliche Massnahmen getroffen werden.

Folgende Parameter können variiert werden:

- pH-Wert: Definiert durch die Alkalinität der Asche und der aus Quenchwasser und Säurezugabe kumulierten Säuremenge. Der pH-Wert definiert massgeblich, ob die Metalle Pb und Cu bereits während der Extraktion wieder ausfallen und einer Rückgewinnung entzogen werden; problematisch wird es erfahrungsgemäss ab einem Filtrat-pH-Wert von 4-4.5.

- Verhältnis von Flüssigkeit zu Flugasche (Liquid/Solid-Verhältnis, L/S): Bei einer höheren Aschemenge pro Volumen der flüssigen Phase kann ein höherer Durchsatz an Asche pro Zeit erreicht werden, dabei wird es aber schwieriger den Prozess stabil zu halten (pH-Wert etc.).

- Wasserstoffperoxid-Zugabe: Um ideale Bedingungen für die Extraktion redox-sensitiver Metalle (u.a. Cd, Cu und Pb) zu schaffen, wird der ersten Extraktionsstufe Wasserstoffperoxid (30%) zugegeben. Unter bestimmten Bedingungen kann ein Teil dieses Oxidationsmittels auch durch in

die Extraktionsbehälter eingedüste Luft ersetzt werden. Die benötigte Menge an Wasserstoffperoxid (und Luft) variiert von Asche zu Asche sehr stark und sollte vorgängig über Laborversuche bestimmt werden.

- Weitere Faktoren, welche die Flugaschenextraktion beeinflussen, sind Temperatur, Verweilzeit und damit verknüpft die Grösse und Anzahl der in Serie geschalteten Extraktionsbehälter:
  - Die Temperatur ergibt sich aus der freiwerdenden Reaktions- und Neutralisationswärme, die bei der Vermischung von Asche und Quenchwasser entsteht und lässt somit ohne grosse Anpassungen an der Anlage (z.B. Einsatz eines Wärmetauschers) wenig Gestaltungsspielraum. Da die medienberührten Teile der Extraktionsbehälter und des nachfolgenden Vakuumbandfilters aus Polypropylen sind, sollte hinsichtlich der Materialstabilität die Temperatur 75°C nicht überschreiten.
  - Die Verweilzeit und die damit verbundene Anzahl der Extraktionsbehälter ergibt sich bei bestehenden FLUWA aus der konzipierten Bauweise. Zumeist werden hier 3 in Reihe geschaltete Behälter mit an den Betrieb angepasstem Volumen eingesetzt. Bei der Extraktionszeit hat sich oftmals eine Extraktionsdauer von einer Stunde, kumuliert aus je 20 Minuten pro Behälter, etabliert.

4.2 Laborversuche

Für die Abschätzung der Prozessparameter und um das Extraktionsverhalten der Flugaschen zu untersuchen, wurden im Labor Versuche mit den in der KVA Linth eingesetzten Flugaschen durchgeführt (Einzelstichproben der Aschen am 06.10.2017). Anhand der Einzelaschen (Linth, Limeco und Weinfelden) und eines den Anteilen entsprechend hergestellten FA-Mix wurden Unterschiede in Bezug auf Extraktionsverhalten und -Ausbeuten untersucht.

In einer zweiten Serie mit einer FA-Mix Tagesmischprobe vom 15.02.2018 wurden Laborversuche durchgeführt, mit dem Ziel des Erreichens möglichst hoher Metallrückgewinnungsraten. Dazu wurde der Einfluss der H_2O_2- und Luft-Dosierung, des L/S-Verhältnisses, des pH-Werts und der Spülwassermenge untersucht (Tabelle 2). Für jeden Ansatz wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt und anschliessend der Mittelwert berechnet.

Tabelle 2: Übersicht der gewählten FLUWA-Betriebsbedingungen in den Laborversuchen mit den Einzelaschen und den beiden FA-Mischungen.

Versuchsserie	Einzelaschen und FA-Mix 1	FA-Mix 2
Datum	06.10.2017	15.02.2018
Art der Probenahme	Einzelstichprobe	Tagesmischprobe
Extraktionsmittel	65% saures Quenchwasser 35% basisches Waschwasser	70% saures Quenchwasser 30% basisches Waschwasser
L/S-Verhältnis	3.0	2.0/3.0
Temperatur (°C)	65	65
Extraktionsdauer (min)	60	60
Wasserstoffperoxid 30% (L/t FA)	60	20/40/60 mit/ohne Luft
pH am Ende der Extraktion	3.8	4.5/3.8
Spülwasser (m^3/h)	1.3	0.8/1.6

4.3 Betriebsversuche

In dieser Kampagne wurden drei Betriebsversuche durchgeführt. Im ersten Betriebsversuch am 07.12.2017 galt es, den «Ist-Zustand» der FLUWA zu beproben (Betriebszustand 2017), um Aussagen über den Betriebszustand und die Effizienz der Metallextraktion zu machen.

Die beiden Optimierungsversuche am 15.02.2018 und 14.06.2018 dienten danach der Umsetzung und Überprüfung der im Labor ermittelten optimierten Betriebsparameter für die FLUWA Linth.

Um bei den drei Betriebsversuchen eine möglichst hohe Aussagekraft zu erzielen, wurden diese wie folgt konzipiert (Abbildung 2):

- Beprobung aller Stoffströme in definierten, an den Betrieb angepassten Zeitabständen (meist im 30 Minuten-Intervall). Die Probenahme umfasste:
  - Flugaschen (nach Silo getrennt)
  - Saures Quenchwasser und basisches Waschwasser
  - Aschefilterkuchen ab Vakuumbandfilter
  - Aschefiltrat mittels automatischem Probenahmeschrank
- Messung des pH-Wertes, des Redoxpotentials und des Sauerstoffgehaltes (Gasphase) in allen drei Extraktionsbehältern in definierten Zeitintervallen.

Die Probenvorbereitung für die Aschenfiltrate wurde dabei möglichst zeitnah und auf der Anlage durchgeführt. Dazu gehört die Aufnahme des vorliegenden Volumens an Filtrat pro Zeiteinheit, die Filtration und das anschliessende Stabilisieren der Probe mit Salpetersäure.

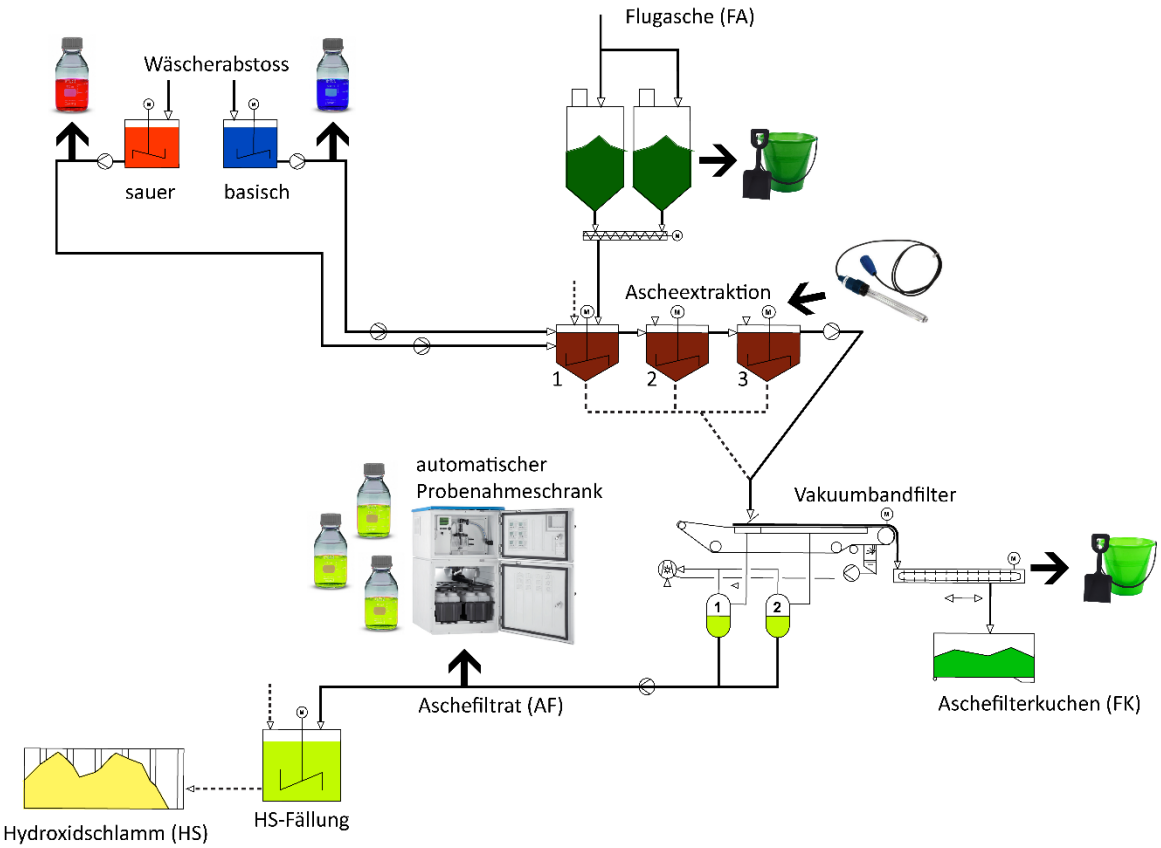


Abbildung 2: *Beprobungsschema der Betriebsversuche.*

4.3.1 Filtratmonitoring

Während des ganzen Projektzeitraumes von Oktober 2017 bis Juni 2018 wurde als Ergänzung zu den Betriebsversuchen in regelmässigen Abständen jeweils während eines Tages nur der Stoffstrom des Aschefiltrats (AF) beprobt (alle Beprobungen siehe Anhang). Dazu wurden in definierten Zeitabständen (Probenahme im 7 min Takt, Mischproben von 28 min) mittels automatischem Probenahmeschrank (CSF 48, Endress+Hauser) Filtratproben entnommen und später im Labor analysiert. Anhand dieser Daten konnten zeitaufgelöste Daten über die Effizienz und Konstanz der bestehenden FLUWA gewonnen werden.

5.5.1 *Vergleichbarkeit Laborversuch - Betriebsversuch*

Ergänzend zu den Betriebsversuchen wurden Laborversuche durchgeführt, bei denen versucht wurde, die grosstechnisch gefahrenen FLUWA-Betriebsparameter möglichst genau nachzustellen (jeweils Doppelbestimmung). Mit diesen Versuchen soll geklärt werden ob die Skalierung von Labor in die Betriebspraxis möglich ist und ob die Laborversuche für die Bestimmung der optimalen Metallrückgewinnungsraten geeignet sind.

5. Resultate und Diskussion

5.1 Laborversuche

In Laborversuchen wurden die einzelnen Aschen und zwei FA-Mischungen untersucht. Die Flugasche der Limeco weist, abgesehen von Cadmium, deutlich geringere Metallgehalte auf, als diejenigen der KVA Linth oder Weinfelden, welche wiederum in ihrer Zusammensetzung recht ähnlich sind. Die beiden untersuchten FA-Mischungen zeigen beim Kupfer und vor allem beim Blei deutliche Konzentrationsunterschiede (Tabelle 3). Da bei der Probenahme am 06.10.2017 nur Einzelstichproben der Aschen genommen wurden, ist der hergestellte FA-Mix sicher weniger repräsentativ als die Tagesmischprobe des FA-Mix vom 15.02.2018.

Tabelle 3: *Konzentrationen (mg/kg) für Cu, Zn, Cd und Pb in den Einzelaschen und dem FA-Mix 1 vom 06.10.2017 (Einzelstichproben) und FA-Mix 2 vom 15.02.2018 (Tagesmischprobe).*

Flugasche	Probenahme	Cd	Cu	Pb	Zn
FA Linth	06.10.2017	258	2'869	9'212	55'950
FA Limeco	06.10.2017	303	1'349	6'651	37'360
FA Weinfelden	06.10.2017	401	3'077	9'521	49'310
FA-Mix 1	06.10.2017	321	2'419	8'088	49'273
FA-Mix 2	15.02.2018	373	3'014	10'433	49'624

Die Resultate der Laborversuche (Bedingungen siehe Tabelle 2) werden im Detail für einzelne Elemente in Kapitel 5.4 diskutiert. Im Hinblick auf die gewählten FLUWA-Bedingungen für die Betriebsversuche können folgende Schlüsse aus den Laborversuchen gezogen werden:

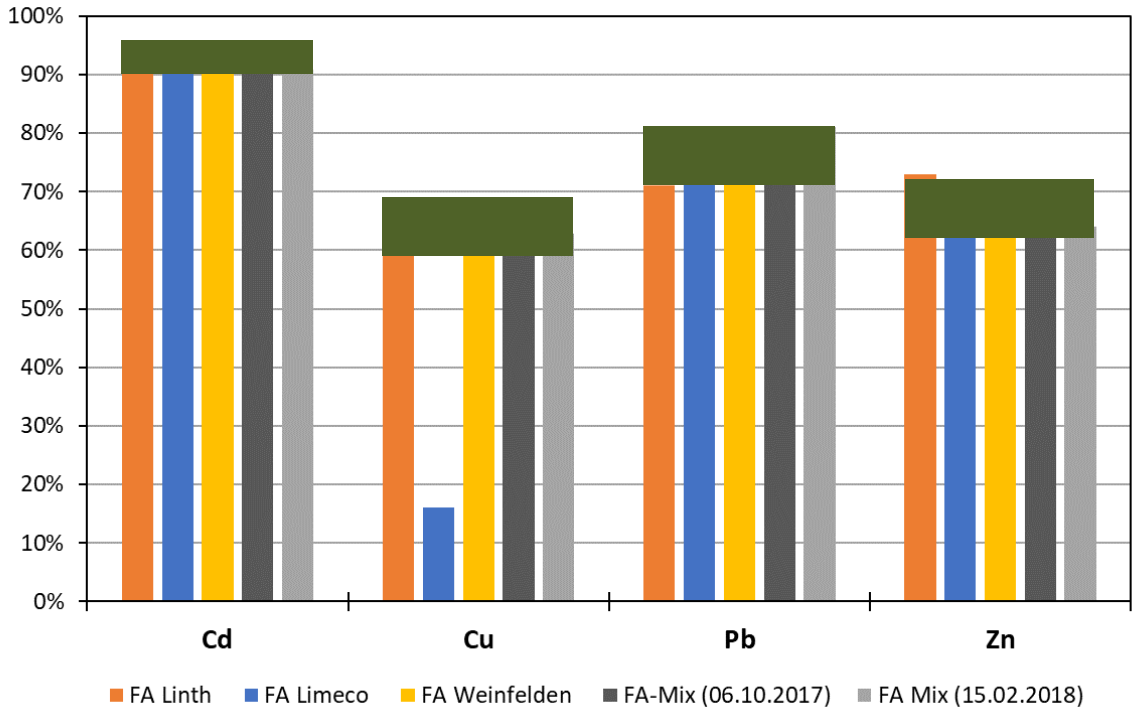
- In den Laborversuchen mit dem FA-Mix 1 und 2 wurde deutlich, dass sowohl 40 und 60 L H_2O_2/t FA bei allen untersuchten Elementen sehr gute Extraktionsausbeuten ergeben und die Abweichungen zwischen den Ausbeuten bei den beiden unterschiedlichen H_2O_2-Mengen sehr gering sind. Aus diesem Grund wurde eine Wasserstoffperoxiddosierung von 40 L/t FA für die nachfolgenden Betriebsversuche verwendet.

- Bei der Lufteindüsung zeigte sich, dass die Luft einzig in Kombination mit 20 L H_2O_2/t FA wirksam ist, da bei höheren Mengen Wasserstoffperoxid das Oxidationspotential bereits ausgeschöpft ist. Die Lufteindüsung in die Extraktionsbehälter 1 und 2 wurde grosstechnisch anfänglich bei 40 und 60 L H_2O_2/t FA getestet, da die Laborversuche mit 20 L/t FA erst zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführt wurden. Aufgrund eines Lecks in Behälter 2 an der Stelle der Lufteindüsung, konnte der vielversprechende Versuch mit 20 H_2O_2/t FA grosstechnisch in diesem Projekt leider nicht mehr durchgeführt werden.

- Es wurde weiter im Labor festgestellt, dass sich eine Veränderung des L/S nicht signifikant auf die Metallausbeute auswirkt. Unterschiede wurden vor allem in der Einstellbarkeit und Konstanz des pH-Wertes bemerkt.

- Die Resultate der Laborversuche zeigen zudem, dass ein Extraktions-pH-Wert von ≤3.8 am Ende des FLUWA-Prozesses in Bezug auf die Metallextraktion anzustreben ist. Bei diesen pH-Bedingungen kann die Suspension gut filtriert werden und der pH-Wert des Aschefiltrats liegt anschliessend im Bereich von 4 bis 4.5, was die Hydroxidausfällung v.a. für Cu noch zu verhindern vermag.

- Eine Verdopplung der Spülwassermenge wäre technisch machbar, jedoch haben die Laborversuche gezeigt, dass die Metallausbeuten dadurch nicht erhöht werden und die Unterschiede im Bereich des absoluten Fehlers der Versuche liegen.



Laborversuch	Probenahme	L/S*	End-pH	Oxidationsmittel	Spülwasser
Einzelaschen	06.10.2017	3	3.8	60 L H_2O_2/t FA	1.3 m^3/h
FA-Mix 1	06.10.2017	3	3.8	60 L H_2O_2/t FA	1.3 m^3/h
FA-Mix 2	15.02.2018	2	3.8	40 L H_2O_2/t FA	0.8 m^3/h

Abbildung 3: *Im Labor ermittelte Betriebsbedingungen für eine optimale Extraktionsausbeute (%) bei Einzelaschen und zwei unterschiedlichen FA-Mischungen für die FLUWA Linth (FA-Mix 1 und 2). Der grüne Bereich stellt den Zielwert für die Betriebsversuche dar, welcher basierend auf dem Mittelwert der Laborversuche und dem relativen Fehler definiert wurde.*

Die Extraktionsausbeuten der Laborversuche mit den drei Einzelaschen und den beiden FA-Mischungen liegen, mit Ausnahme des Kupfers bei der FA Limeco, innerhalb eines absoluten Fehlers von 6% für Cadmium und 10% für Kupfer, Blei und Zink (grüne Bereiche, Abbildung 3). Die Unterschiede innerhalb des absoluten Fehlers sind auf die natürlichen Schwankungen in der Zusammensetzung der Aschen und die Art der Probenahme zurückzuführen. Versuche mit noch höherer Wasserstoffperoxiddosierung wären notwendig, um die Ausbeuten von Kupfer bei der FA Limeco möglicherweise noch zu steigern.

Basierend auf den Extraktionsausbeuten der Laborversuche können folgende Zielwerte für die anstehenden FLUWA-Betriebsversuche bei der KVA Linth definiert werden:

Element	Cadmium	Kupfer*	Blei	Zink
Extraktionsausbeute und relativer Fehler in %	93 ± 3	64 ± 5	76 ± 5	67 ± 5

*Nicht gültig für FA Limeco, da H_2O_2-Dosierung zu gering (siehe Abbildung 3)

5.2 Betriebsversuche

Nach der Aufnahme des FLUWA-Betriebszustands wurde bei den beiden Optimierungsversuchen die grosstechnische Umsetzung der im Labor ermittelten FLUWA-Betriebsparameter für eine optimale Extraktionsausbeute getestet.

5.2.1 Prozessstabilität

Eine möglichst konstante Prozessfahrweise ist aus verschiedenen Gründen erstrebenswert. Zum einen ist es damit einfacher, definierte Qualitätskriterien zu erreichen, wie z.B. eine geringere Schwankungsbreite der Metallausbeuten über einen längeren Zeitraum. Andererseits lässt sich die Anlage einfacher regeln, weil Gleichgewichtzustände erreicht werden können und nicht ständig in den Prozess eingegriffen werden muss.

Die zeitaufgelöste Probenahme und Messung des Aschefiltrats hat gezeigt, dass die FLUWA der KVA Linth sehr inkonstant läuft und das Erreichen eines konstanten pH-Wertes über den Tagesverlauf die Hauptschwierigkeit darstellt (Abbildung 4). Anhand der Auswertung der Prozessdaten konnten verschiedene Faktoren identifiziert werden, die einen Einfluss auf die hohe Variabilität des pH-Wertes haben:

- Heterogener Flugascheninput: Je nach geförderter Flugasche weisen pH-Wert und Extraktionsausbeuten über die Zeit starke Schwankungen auf (Abbildung 4). Neben den unterschiedlichen Schwermetallkonzentrationen unterscheiden sich die Flugaschen auch in Bezug auf ihre Alkalinität. So variiert auch die benötigte Säuremenge zum Erreichen eines bestimmten pH-Wertes je nach geförderter Asche.

- Tiefes L/S-Verhältnis: Das tiefe L/S-Verhältnis von 2.5-3 führte dazu, dass im Verlauf eines Tages der angesprebte pH-Wert von 3.8 im dritten Behälter oft und deutlich überschritten wurde (Abbildung 4). Aufgrund der Pufferkapazität der Flugaschen erhöht sich der pH-Wert mit zunehmender Extraktionszeit und es wird eine entsprechend grössere Mengen ans Säure benötigt um den Puffer zu neutralisieren. Da die vorhandene Säuremenge nicht ausreichte, wurden nach der Vakuumbandfiltration und der dabei erfolgten Zugabe von Spülwasser im Filtrat pH-Werte um 5.5 gemessen. Unter diesen Bedingungen fiel ein grosser Teil der Schwermetalle als Hydroxid aus und wurde so dem Filtrat wieder entzogen [7].

- Tagesfahrweise: Durch das täglich neue An- und Abfahren der FLUWA ist ein konstanter Betrieb kaum möglich. Beim Anfahren werden erst nach ca. 2 Stunden stabile Betriebsbedingungen erreicht. Dasselbe wird am Abend beim Ausfahren beobachtet, wo beim beim Entleeren aller Behälter wiederum nicht optimale Bedingungen herrschen (Abbildung 4).

Die externe Gegenmessung der pH-Werte in den Extraktionsbehältern während den beiden ersten Betriebsversuchen zeigte, dass die auf der Anlage angewendete pH-Messkette um ca. 0.5 pH-Einheit zu tief messen. Dies führt dazu, dass die FLUWA bei höherem pH-Wert betrieben wird als angezeigt, was hinsichtlich der konkurrierenden Hydroxidausfällung zu einem entscheidenden Faktor wird. Leider war es im Rahmen dieser Versuche nicht möglich, die Abweichung vollständig zu beheben, trotz Wartung und teilweisem Ersatz der Elektroden. Beim zweiten Optimierungsversuch am 14.06.2018 wurde das Hauptaugenmerk darauf gerichtet, die FLUWA möglichst stabil zu betreiben und im Tagesverlauf möglichst konstanten und tiefen pH-Wert zu erreichen. Mit der verbesserten Homogenisierung des Flugascheninputs und einem erhöhten L/S-Verhältnis von 4.0 gelang es, den pH-Wert im dritten Behälter

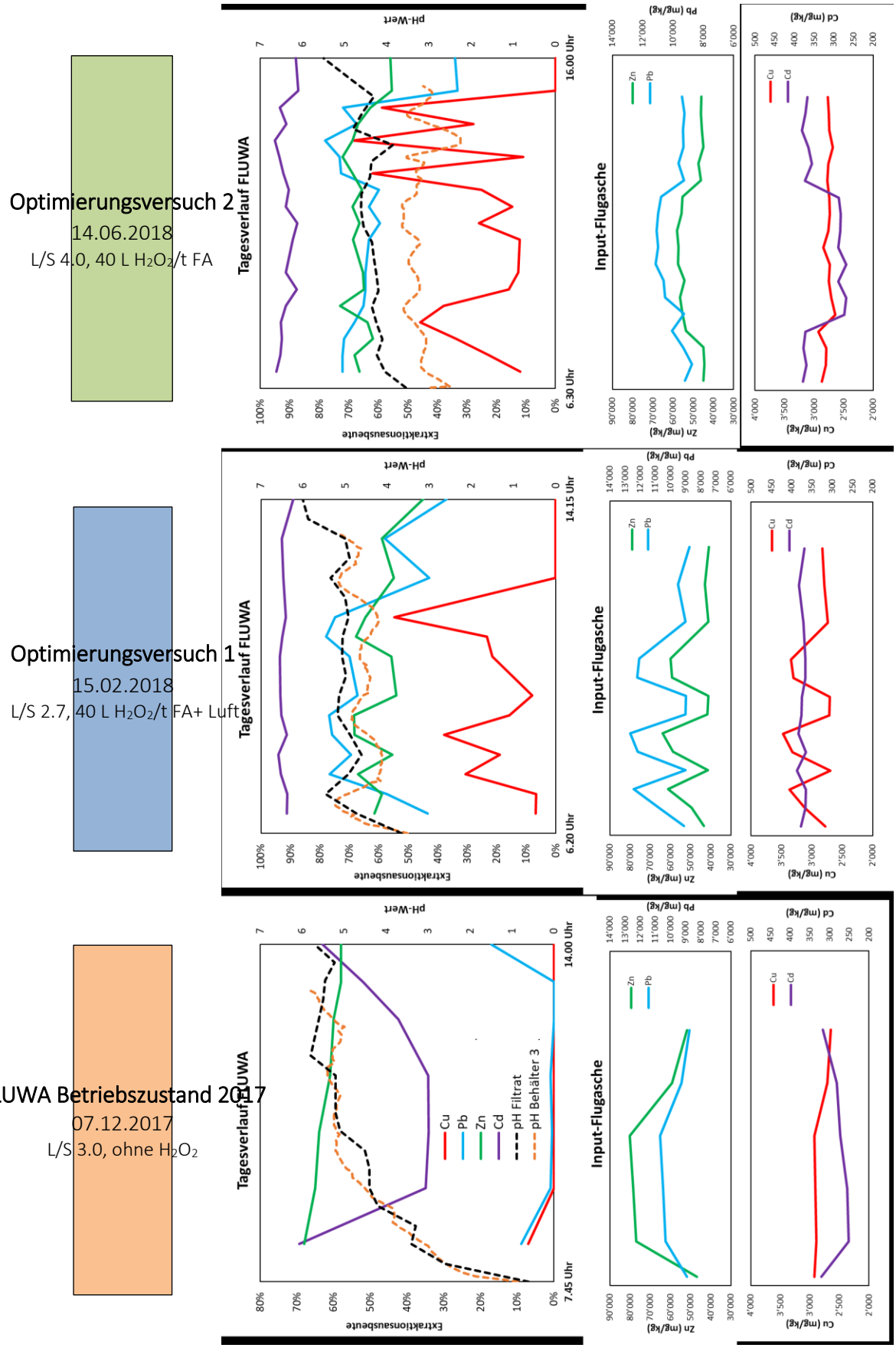
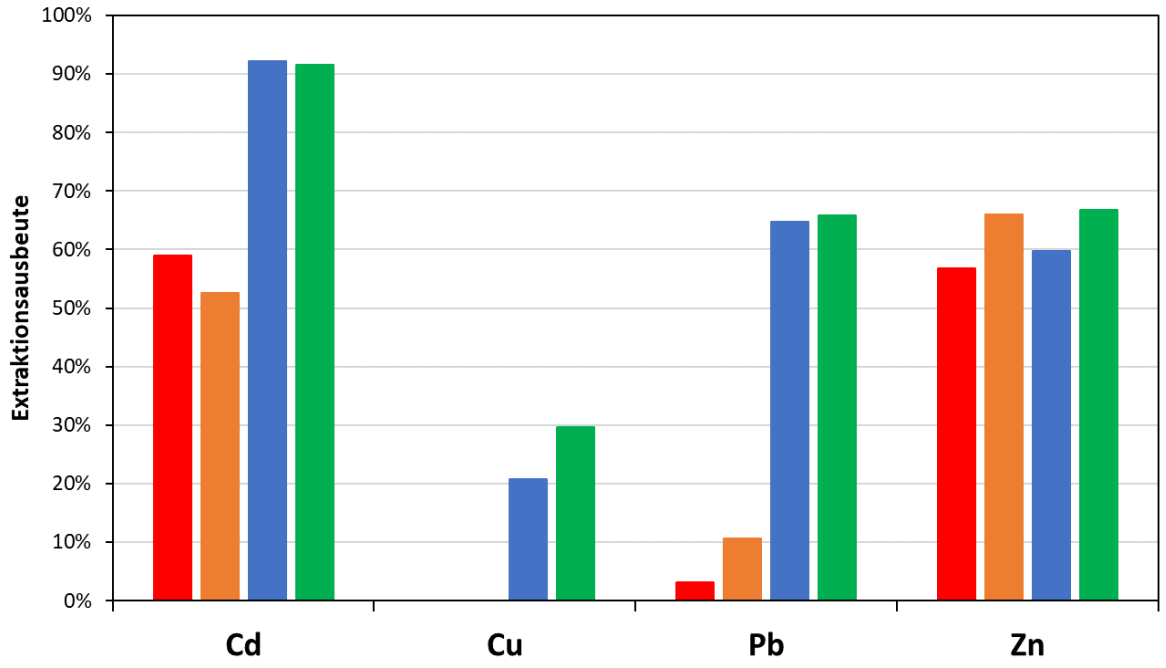


Abbildung 4: Zeitaufgelöste Extraktionsausbeuten und pH-Werte der FLUWA verglichen zu Input-Flugasche während den drei Betriebsversuchen.

während des ganzen Tages auf <4 zu halten. Die eruierte Abweichung des pH-Werts von 0.5 wurde dabei bei der Einstellung des Soll-Werts im Prozessleitsystem berücksichtigt. Diese konstantere pH-Fahrweise führte dazu, dass die Extraktionsausbeuten von Zink, Blei und Cadmium einen deutlich konstanteren zeitlichen Verlauf aufwiesen (Abbildung 4). Nur Kupfer zeigte noch immer eine grosse Schwankungsbreite mit Extraktionsausbeuten zwischen 10% und 60%, was anhand der parallel durchgeführten Laborversuche auf die Ungenauigkeit bei der pH-Messkette zurückgeführt wird (siehe Kapitel 5.3).

5.2.2 Effizienz der Schwermetallrückgewinnung

Die Prozesseffizienz ist einerseits eng mit der Prozessstabilität verknüpft, hängt andererseits aber auch stark von den eingestellten Parametern ab (siehe Kapitel 4.1). Um die Effizienz der Schwermetallrückgewinnung der FLUWA Linth bei den durchgeführten drei Betriebsversuchen besser beurteilen zu können, wurden die zeitaufgelösten Extraktionsausbeuten, wie sie in Abbildung 4 dargestellt sind, zu Tagesmittelwerten zusammengefasst (Abbildung 5).



Betriebsversuch	Datum	L/S*	End-pH*	Oxidationsmittel
Jahresmischprobe 2017	Jan-Dez 2017	2.5-3	4.5-5	-
Betriebszustand 2017	07.12.2017	3	4.8	-
Optimierungsversuch 1	15.02.2018	2.7	4.5	40 L H_2O_2/t FA + Luft
Optimierungsversuch 2	14.06.2018	4	3.8	40 L H_2O_2/t FA

*Durchschnittlicher Wert in dritten Extraktionsbehälter über die Tagesbetriebsdauer (6-10 h) gesehen

Abbildung 5: *Extraktionsausbeuten (Tagesmittelwerte) bei unterschiedlichen Betriebsparametern der FLUWA Linth im Jahresdurchschnitt 2017 und während den drei Betriebsversuchen.*

Betriebszustand 2017: Die Beprobung zur Aufnahme des Betriebszustands am 07.12.2017 stellt den «Ist-Zustand» der Anlage vor der Optimierung dar und kann im Weiteren mit der Jahresmischprobe 2017 verglichen werden (Abbildung 5). Ohne Einsatz eines Oxidationsmittels wurden Extraktionsausbeuten für Cadmium von 50-60 % sowie für Blei und Kupfer <10% erreicht. Zink ist nicht redox-sensitiv und wurde daher unter den vorhandenen Bedingungen konstant zwischen 60% und 70% mobilisiert.

Ziel der beiden Optimierungsversuche war die Umsetzung der im Labor ermittelten FLUWA-Betriebsparameter für eine optimale Extraktionsausbeute (Abbildung 3). Basierend auf den Laborversuchen wurden beim ersten Optimierungsversuch 40 L H_2O_2/t Flugasche und eine Lufteindüsung in Extraktionsbehälter 1 und 2 getestet. Beim zweiten Optimierungsversuch wurde zudem durch die Anpassung des L/S-Verhältnisses und einer zusätzlichen Salzsäuredosierung konstantere pH-Bedingungen mit dem gewünschten End-pH-Wert von ≤3.8 im dritten Extraktionsbehälter erreicht.

Optimierungsversuch 1 (15.02.2018): Die Zugabe von Wasserstoffperoxid führte zu deutlich höheren Extraktionsausbeuten für Cadmium von >90% und Blei >60%. Zink blieb stabil bei Ausbeuten von 60-70%. Die Ausbeuten von Kupfer lagen bei nur 20%, was auf den pH-Wert von 4.5 am Ende der Extraktion zurückzuführen ist (unter Berücksichtigung der Ungenauigkeit der pH-Messkette, siehe detaillierte Diskussion in Kapitel 5.4). Mit der Lufteindüsung konnte kein positiver Effekt auf die Extraktionsausbeuten festgestellt wurde. Die Luft wirkte sich erst bei geringerem Wasserstoffperoxideinsatz positiv auf die Extraktion aus (siehe Kapitel 5.4).

Optimierungsversuch 2 (14.06.2018): Durch eine verringerte Flugaschedosierung und der damit verbundenen Erhöhung des L/S-Verhältnisses auf 4 konnte der Prozess über den gesamten Tag (10 Betriebsstunden) deutlich konstanter geführt werden. Mit der Zugabe von genügend Salzsäure konnte der pH-Wert am Ende der Extraktion (Extraktionsbehälter 3) auf ca. 3.8 abgesenkt werden. Kupfer wies über die 10 Betriebsstunden am 14.06.2018 eine sehr stark variierende Rückgewinnungsquote zwischen 10-60% auf (Tagesdurchschnitt 30%). Insbesondere in der zweiten Tageshälfte wurden generell höhere Ausbeuten für Zink, Kupfer und Blei erreicht, was auf eine starke Anpassung des pH-Werts zurückzuführen ist (siehe pH-Verlauf in Abbildung 4). Die Cu-Ausbeute ist dabei bis ca. 12:30 Uhr schlecht und im Verlauf des Nachmittags dann deutlich besser. Auffällig sind zudem die beiden tiefen Extraktionsausbeuten von Kupfer über die Feststoffe gerechnet (oranger Verlauf, Abbildung 7), welche nicht zur Filtratanalytik passen. Diese Werte können nur durch einen Fehler bei der Probenahme oder Messung des Aschefilterkuchens erklärt werden.

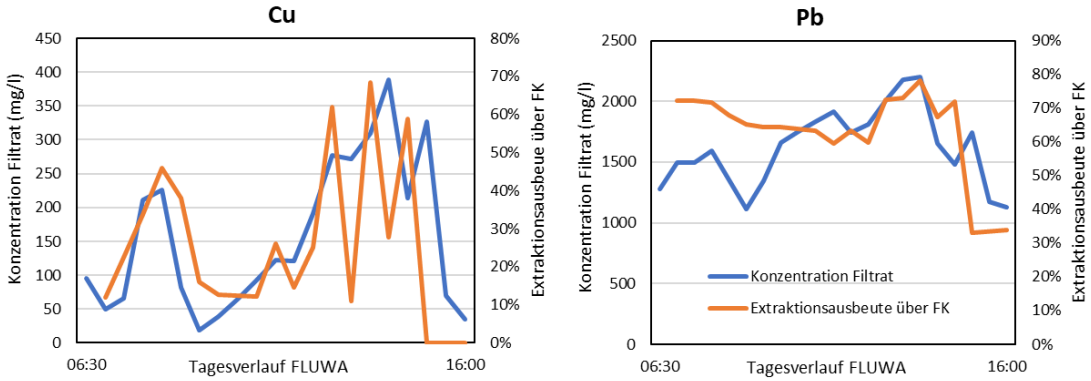


Abbildung 6: *Zeitaufgelöste Konzentration des Aschefiltrats (mg/l) verglichen zur Extraktionsausbeute über die Feststoffe (%) für Kupfer und Blei während des zweiten Optimierversuchs am 14.06.2018.*

5.3 Vergleichbarkeit Laborversuch – Betriebsversuch

Ein wichtiger Aspekt des vorliegenden Projektes ist es, die Übertragbarkeit der Laborversuche und der damit ermittelten Parameter in die Betriebspraxis zu überprüfen.

Für Cadmium und Zink liegen die erreichten Ausbeuten bei den beiden Optimierungsversuchen auf der Anlage im Rahmen der Soll-Vorgaben von 93±3% (Cd) bzw. 67±5% (Zn). Für Blei lagen die Ausbeuten mit 65±5% knapp unterhalb und für Kupfer mit 25±5% deutlich unterhalb des Zielwerts von Pb 76±5% bzw. Cu 64±5%, welcher anhand von Laborversuchen ermittelt wurde (grüne Balken in Abbildung 7). Die Rückgewinnungsraten von Blei und insbesondere Kupfer sind stark von der Prozessstabilität und somit von der Variabilität des pH-Werts abhängig (Abbildung 4, siehe detaillierte Diskussion in Kapitel 5.4).

Um die Übertragbarkeit der Laborversuche auf den Betrieb aufzuzeigen, wurden parallel zu den drei Betriebsversuchen Laborversuche durchgeführt, welche die realen Bedingungen des Betriebs (siehe Abbildung 5) widerspiegeln (schraffierte Balken in Abbildung 7). Da es nicht gelungen ist, die im Labor eruierten, idealen Bedingungen mit den Betriebsversuchen umzusetzen, liegen die Extraktionsausbeuten der Kontrolllaborversuche teilweise ausserhalb der Zielwerte. Die Extraktionsausbeuten der Kontrolllaborversuche und der Betriebsversuche stimmen jedoch bis auf das Kupfer gut überein. Dies ist damit zu erklären, dass der pH-Wert im Laborbecherglas viel einfacher und genauer kontrolliert werden kann, als während dem kontinuierlichen, grosstechnischen Betrieb. Die Übertragbarkeit der Laborversuche - sofern sie die realen Bedingungen des Betriebs widerspiegeln - in die Betriebspraxis kann mit den in diesem Projekt durchgeführten Versuchen zweifelsfrei nachgewiesen werden.

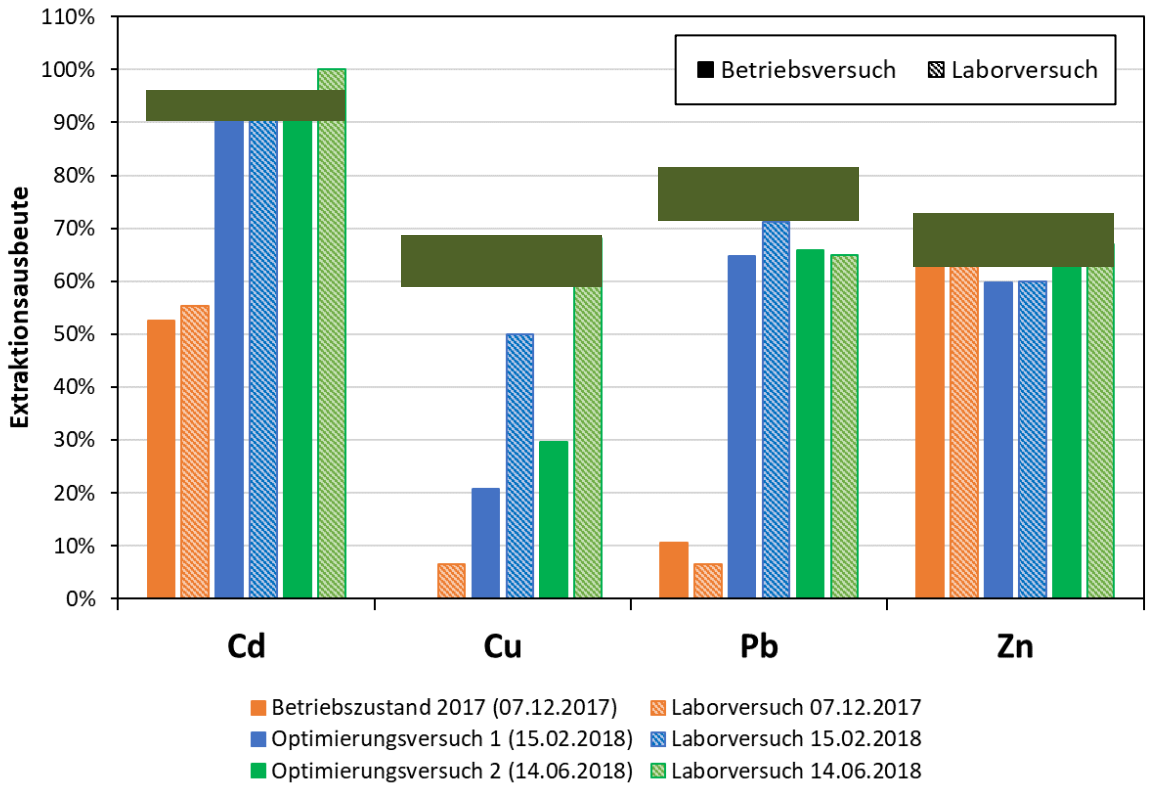
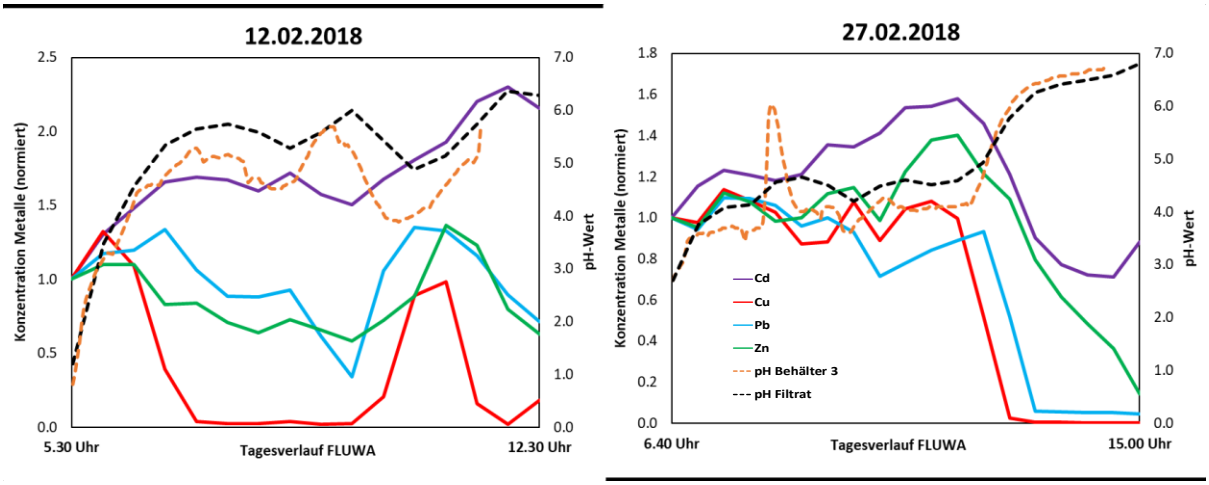


Abbildung 7: *Extraktionsausbeuten der drei Betriebsversuche und den bei gleichen Bedingungen durchgeführten Kontrolllaborversuchen im Vergleich zu den im Labor ermittelten Zielwerten (grüner Bereich).*

5.4 Diskussion ausgewählter Elemente

In zwei exemplarisch dargestellten Tagen am 12. und 27. Februar 2018 weisen die Metallgehalte im Filtrat generell einen gegenläufigen Trend zum pH-Wert auf (Abbildung 8). Sobald im Behälter 3 ein pH-Wert von 4.5-5 überschritten wird, sinken die Metallgehalte z.T. drastisch. Am markantesten zeigte sich diese pH-Abhängigkeit bei Kupfer und Blei und etwas weniger ausgeprägt bei Zink, wobei Cadmium am unempfindlichsten reagierte. Diese Schwankungen, die auf anteiligen Ausfällungen der Metalle basieren, und auch die je nach Betriebsbedingungen abhängigen Extraktionsausbeuten werden nachfolgend für jedes dieser Metalle einzeln diskutiert.



Filtratmonitoring	L/S	Oxidationsmittel	Anfangskonzentration (mg/l)
12.02.2018	2.5-3	40 L/t H_2O_2 + Luft	Cd: 54, Cu: 573, Pb: 939, Zn: 9'045
27.02.2018	2.5-3	60 L/t H_2O_2	Cd: 78, Cu: 527, Pb: 1'109, Zn: 6'255

Abbildung 8: *Auf die Anfangskonzentration normierte Konzentrationsverläufe von Zink, Kupfer, Blei und Cadmium im Filtrat bei unterschiedlichen Betriebstagen der FLUWA.*

5.4.1 Zink

Der Zinkgehalt im FA-Mix bei der KVA Linth lag durchschnittlich bei 53'000 mg/kg mit einer Schwankung von ±15% über die Projektdauer von 8 Monaten. Durch das Vorvermischen der FA Linth mit den angelieferten Fremdaschen vor der Extraktion konnten die Tagesschwankungen beim FLUWA-Input bei Zink von 20% auf 10% gesenkt werden.

Laborversuche mit FA-Mix vom 15.02.2018 bei unterschiedlichen Betriebsparametern der FLUWA zeigten, dass die Extraktionsausbeute von Zink sehr stabil zwischen 60% und 70% lag (Abbildung 9). Der Einsatz von Wasserstoffperoxid hatte keinen signifikanten Einfluss, wogegen ein erhöhtes L/S-Verhältnis, erhöhte Spülwassermenge und tieferer pH-Wert die Ausbeute leicht, aber nicht signifikant erhöhten.

Bei allen Betriebsversuchen war die Extraktionsausbeute für Zink sehr stabil und im Tagesdurchschnitt wurden 55-70% des Zinks aus den Flugaschen mobilisiert (Abbildung 4). Die grosstechnisch erreichten Ausbeuten entsprechen den Werten aus den Laborversuchen und sind hauptsächlich von Inputkonzentration und Bindungsformen abhängig. Je mehr Zink in der Flugasche vorhanden ist, desto mehr kann mobilisiert werden. Dies zeigt sich in den Laborversuchen mit den Einzelaschen (Kapitel 5.1) und ebenfalls beim ersten Optimierungsversuch vom 15.02.2018. Bei diesem Versuch war die Flugasche in den

Silos noch nicht vermischt und im Verlauf des Tages waren die Inputkonzentration aufgrund der unterschiedlichen Flugaschenschichtung deutlichen Schwankungen unterlegen (Abbildung 4).

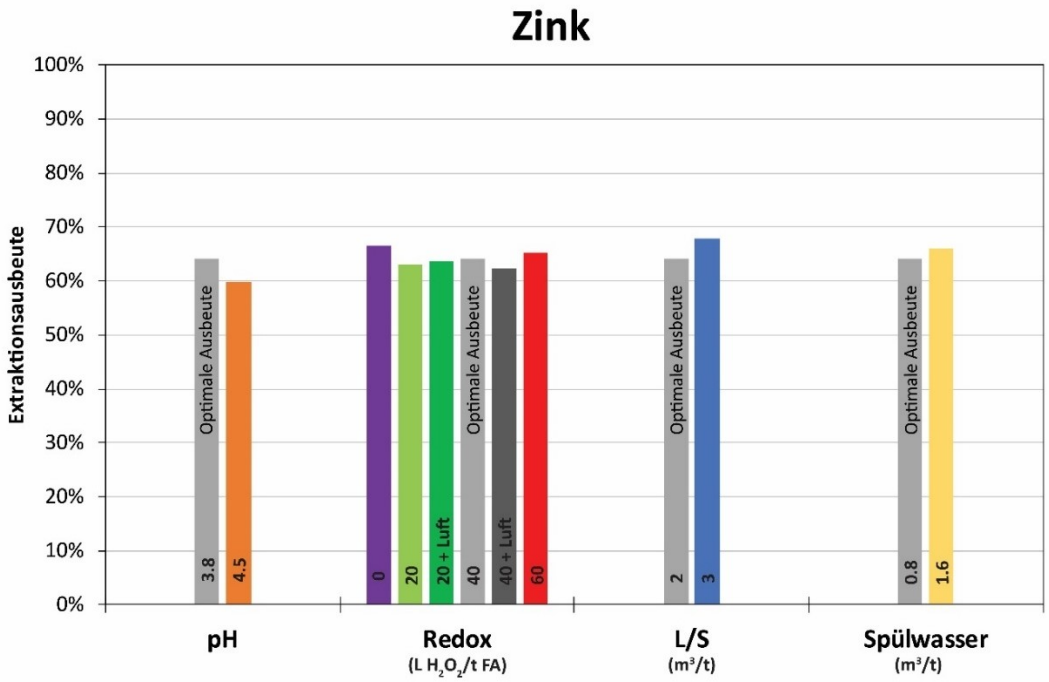


Abbildung 9: *Extraktionsausbeuten für Zink aus Laborversuchen mit FA-Mix und Quenchwasser vom 15.02.2018 bei unterschiedlichen Betriebsparametern der FLUWA (Übersicht Versuche siehe Tabelle 2). Die eruierten Betriebsparameter für eine optimale Extraktionsausbeute («Optimale Ausbeute») dienen in der Abbildung als Basis und bei allen anderen Laborversuchen wurde im Vergleich zu diesem Versuch der jeweils ausgewiesene Parameter variiert.*

Das Tagesmonitoring des Filtrats zeigt, dass bei einer Zunahme des pH-Wertes im Filtrat auf >5.0 allgemein die Metallkonzentrationen langsam und ab pH-Werten >5.5 stark abnehmen und das zuvor mobilisierte Zink anteilig als Hydroxid ausfällt [7] (Abbildung 8). Der pH-Wert und die dadurch verbundene Hydroxidfällung spielen für die Mobilisierung der meisten Metalle eine zentrale Rolle. Beim Mischen von Flugasche mit Quenchwasser stellt sich je nach Alkalinität der Flugasche, Säuremenge aus dem Quenchwasser und gewähltem L/S-Verhältnis ein Gleichgewichts-pH-Wert ein. Das vorhandene Karbonat in den Flugaschen puffert dabei den pH-Wert der Suspension auf >5, was die Hydroxidfällung der aus der Asche gelösten Metalle fördert. Damit die extrahierten Metalle über die ganze Extraktionskaskade in Lösung gehalten werden und anschliessend vom Aschefilterkuchen mittels Vakuumbandfiltration abgetrennt werden können, muss der pH-Wert in den Extraktionsbehältern meist mit zusätzlicher HCl (32%) abgesenkt werden. Mit einem pH-Wert vom ≤3.8 am Ende der Extraktion im Ablauf des dritten Behälters kann die Hydroxidfällung der meisten Metalle bei der anschliessenden Filtration und Zugabe von Spülwasser auf einem zufriedenstellend tiefen Niveau gehalten werden (pH Filtrat ca. 4.5). Ein Filtrations-pH-Wert von 3.8 erlaubt zudem eine effiziente Filtration, welche bei noch tieferem pH-Wert durch die Koagulation von Kieselsäure stark eingeschränkt wird. Die Gründe für die Nicht-Mobilisierung der restlichen 30% Zink sind höchstwahrscheinlich in den Bindungsformen des Zinks in der Asche zu suchen [8].

5.4.2 Kupfer

Der Kupfergehalt im FA-Mix bei der KVA Linth lag durchschnittlich bei 2'700 mg/kg mit einer Schwankung von ±10% über die Projektdauer von 8 Monaten. Mit dem regelmässigen Mischen der FA Linth und den angelieferten Fremdaschen in beiden Silos konnten die Tagesschwankungen beim Kupfer von 10% auf 2% reduziert werden. Im Gegensatz zu Zink ist die Ausbeute für Kupfer stark von den gewählten Betriebsbedingungen und der Prozessstabilität abhängig. Die Redoxverhältnisse während der Extraktion sind von zentraler Bedeutung für die Rückgewinnungsraten von redox-sensitiven Elementen wie Kupfer (E°: +0.35 V). Die massgeblich durch die Wasserstoffperoxiddosierung bestimmten Redoxbedingungen sind neben der Kupfermobilisierung auch für die Freisetzung von Blei (E°: -0.31 V). und Cadmium (E°: -0.40 V). relevant. Ohne Wasserstoffperoxidzugabe führen die reduzierenden Bedingungen in der Extraktion zur Zementierungsreaktion von gelöstem Cu^{2+}, Pb^{2+} und Cd^{2+} an der Oberfläche unedlerer, in der Flugasche vorhandener Metalle wie Al^0 (E°: -1.66 V)., Zn^0 (E°: -0.76 V) oder Fe^0 (E°: -0.41 V).

$$3\ Cu^{2+} + 2\ Al^0 \rightarrow 3\ Cu^0\downarrow + 2\ Al^{3+}$$

Durch die Zugabe eines Oxidationsmittels zur FLUWA wird der überwiegende Teil der metallischen Komponenten in der Flugasche oxidiert, was dazu führt, dass edlere Metalle wie Blei und Kupfer während der Extraktion nicht reduktiv auf der Oberfläche unedlerer Metalle abgeschieden werden.

$$2\ Al^0 + 3\ H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2\ Al^{3+} + 6\ H_2O$$

Die H_2O_2-Zugabe erschwerte die FLUWA-Prozessführung etwas und es mussten 5-10% mehr HCl (32%) zur Extraktion zugegeben werden, da aufgrund der Oxidation von (Fe^{2+} bzw. Al^{3+}), mehr H^+-Ionen verbraucht werden.

$$H_2O_2 + 2\ H^+ + 2\ Fe^{2+} \rightarrow 2\ H_2O + 2\ Fe^{3+}$$

Zudem bewirkt die Wasserstoffperoxidzugabe eine Temperaturerhöhung von ca. 10°C in den Extraktionsbehältern. Dies ist mit der stark exothermen Zersetzung von Wasserstoffperoxid unter Licht- und Wärmeeinwirkung in Gegenwart von Katalysatoren wie Staub oder Schwermetallsalzen, zu Wasser und Sauerstoff zu erklären [9].

$$2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2 \qquad \Delta H° = -98.3\ kJ/mol$$

Die katalytische Zersetzung findet in Konkurrenz zur Redoxreaktion statt, wo Wasserstoffperoxid in der Umgebung der Flugaschesuspension als Oxidationsmittel wirkt.

Bei konstanter Prozessführung im Labor war es möglich mit 40 L H_2O_2/t FA und pH 3.8 am Ende der Extraktion Ausbeuten >60% für Kupfer zu erreichen (Abbildung 10). Die Versuche im Labor zeigten weiter, dass ein erhöhtes L/S-Verhältnis beim Kupfer zu einer Steigerung der Extraktionsausbeuten führte, wohingegen eine erhöhte Spülwassermenge kaum eine Veränderung zeigte. Bei idealem pH-Wert von 3.8 und nur 20 L H_2O_2/t FA hat die Luftdosierung im Labor einen grossen Einfluss auf die Ausbeuten von Kupfer (Abbildung 10). Mit optimaler Lufteindüsung scheint es also möglich, einen Teil des benötigten Wasserstoffperoxids durch Luft zu ersetzen.

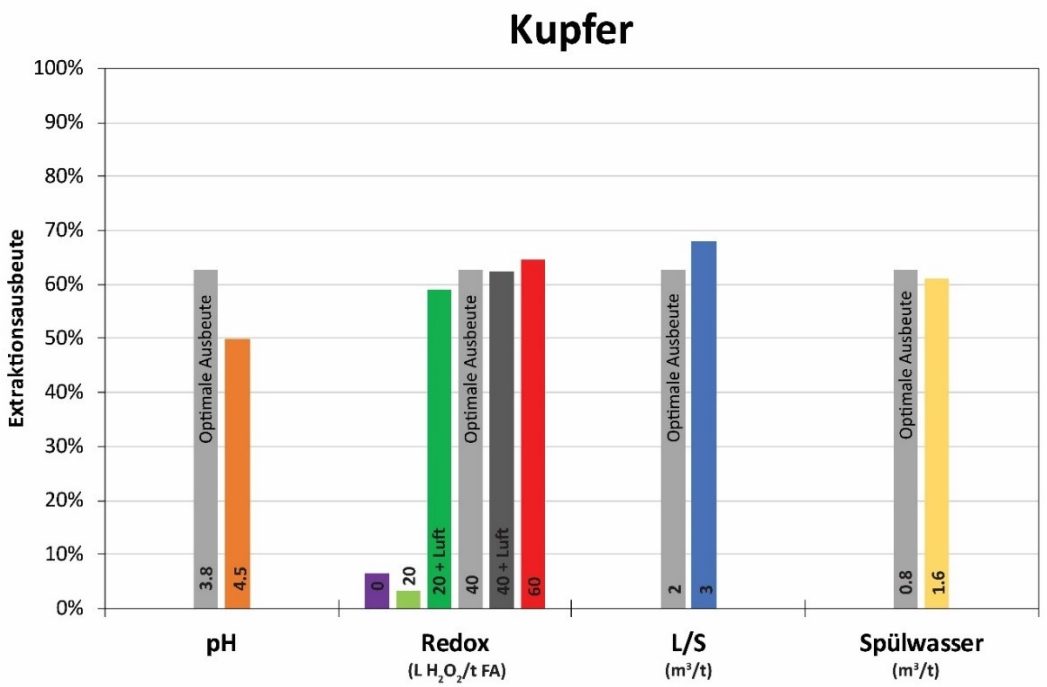


Abbildung 10: *Extraktionsausbeuten für Kupfer aus Laborversuchen mit FA-Mix und Quenchwasser vom 15.02.2018 bei unterschiedlichen Betriebsparametern der FLUWA (Übersicht Versuche siehe Tabelle 2). Die eruierten Betriebsparameter für eine optimale Extraktionsausbeute («Optimale Ausbeute») dienen in der Abbildung als Basis und bei allen anderen Laborversuchen wurde im Vergleich zu diesem Versuch der jeweils ausgewiesene Parameter variiert.*

Die Resultate der Jahresmischprobe von 2017 und der Betriebsversuch im Dezember 2017 zeigten, dass beim bisherigen FLUWA-Betrieb der KVA Linth Kupfer vollständig im gewaschenen Aschefilterkuchen verblieb und mit der Schlacke zusammen auf die Deponie gelangte (Abbildung 5).

Bei den beiden Optimierungsversuchen mit der Zugabe von 40 L H_2O_2/t FA in Extraktionsbehälter 1 war die Rückgewinnungsquote von Kupfer bei beiden Betriebsversuchen stark variierend (Tagesdurchschnitt 20-30%) (Abbildung 4). Die Ursache, weshalb trotz des Einsatzes von Wasserstoffperoxid grosstechnisch nicht mehr Kupfer mobilisiert werden konnte, lag in der instabilen FLUWA-Fahrweise und ungenauen pH-Kontrolle. Kupfer beginnt bei einem pH-Wert ab 4.0-4.5 als Kupferhydroxid (bzw. basische Kupfersalze) auszufallen und reichert sich somit im Aschefilterkuchen an [7].

$Cu^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow$

Die Eindüsung von Luft bei den eingesetzten Mengen Wasserstoffperoxid (40/60 L H_2O_2/t FA) vermochte die Redoxbedingungen und somit Extraktionsausbeuten im Realbetrieb der FLUWA nicht signifikant zu verändern. Das Oxidationspotential der verwendeten Wasserstoffperoxidmenge war bereits ausreichend hoch. Die provisorische Lufteindüsung (siehe Abbildung 1) musste leider nach den ersten Versuchen mit hoher Wasserstoffperoxidmenge abgebaut werden, da die eintretende Luft zu einem Schaden der Wand von Extraktionsbehälter 2 führte. Um eine Lufteindüsung routinemässig grosstechnisch einzusetzen, müsste eine effiziente Lufteindüsung, z.B. direkt unter dem Rührwerk, eingebaut werden.

5.4.3 Blei

Der Bleigehalt im FA-Mix bei der KVA Linth lag durchschnittlich bei 9'400 mg/kg mit einer Schwankung von ±11 % über die Projektdauer von 8 Monaten. Mit dem regelmässigen Mischen der FA Linth und den angelieferten Fremdaschen in beiden Silos konnten die Tagesschwankungen beim Blei von 16% auf 8% halbiert werden.

Ähnlich wie beim Kupfer waren die Ausbeuten von Blei stark von den gewählten FLUWA-Betriebsbedingungen abhängig (Abbildung 5). Blei ist wie Kupfer redox-sensitiv, jedoch weniger pH-kritisch, da die Hydroxidausfällung erst bei höheren pH-Werten beginnt (pH 6.5). Bei Blei kommt jedoch eine zusätzliche Erschwernis hinzu. Wenn bei der FLUWA das basische Waschwasser mit eingesetzt wird, gelangt damit eine grosse Sulfatfracht in die Extraktion. Ein grosser Teil dieses Sulfates fällt zusammen mit dem aus der Asche verfügbaren Calcium als Gips aus. Wenn jedoch ein Überschuss an Sulfat relativ zum Calcium vorhanden ist, bildet das Sulfat zusammen mit Blei die schwerlösliche Verbindung Bleisulfat. Bei erhöhtem L/S-Verhältnis während der Extraktion ist die Sulfatkonzentration verglichen zum Blei erhöht, was zu erhöhter Ausfällung von Bleisulfat führen kann. In Gegenwart von genügend hohen Chloridkonzentrationen wird diese Problematik etwas vermindert, weil Blei stabilere Chlorokomplexe bilden kann, welche wiederum relativ löslich sind. Im Labor wurde unter oxidativen Bedingungen (40 L H_2O_2/t oder 20 L H_2O_2/t und Luft) und konstantem pH-Wert von 3.8 bis 80% Ausbeute erreicht (Abbildung 11). Mit den beiden grosstechnischen Optimierungsversuchen konnten durchschnittlich 65% Blei mobilisiert werden (Abbildung 5). Dieser Unterschied zwischen Labor und Betrieb kann anhand der Probleme beim Einstellen des pH-Wertes in den Betriebsversuchen erklärt werden, welche darauf hindeuten, dass nicht immer genug Salzsäure und somit Chlorid oder zu viel Sulfat vorhanden war, um im Betriebsversuch optimale Bleiausbeuten zu gewährleisten.

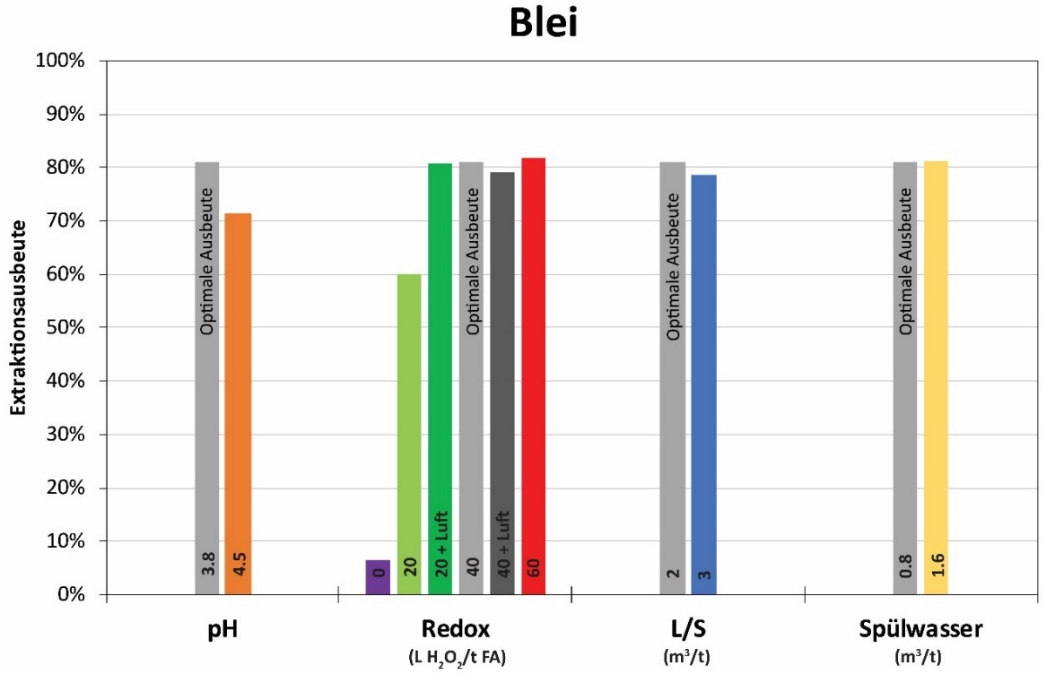


Abbildung 11: *Extraktionsausbeuten für Blei aus Laborversuchen mit FA-Mix und Quenchwasser vom 15.02.2018 bei unterschiedlichen Betriebsparametern der FLUWA (Übersicht Versuche siehe Tabelle 2). Die eruierten Betriebsparameter für eine optimale Extraktionsausbeute («Optimale Ausbeute») dienen in der Abbildung als Basis und bei allen anderen Laborversuchen wurde im Vergleich zu diesem Versuch der jeweils ausgewiesene Parameter variiert.*

5.4.4 Cadmium

Der Cadmiumgehalt im FA-Mix bei der KVA Linth lag durchschnittlich bei 330 mg/kg mit einer Schwankung von ±10% über die Projektdauer von 8 Monaten. Obwohl die Konzentration von Cadmium in Flugaschen viel geringer ist als Kupfer (Cu/Cd = 8) oder Blei (Pb/Cd = 30), ist eine möglichst vollständige Abreicherung wegen der hohen Toxizität erstrebenswert. Ohne den Einsatz von Wasserstoffperoxid werden ca. 60% Cadmium mobilisiert und mit Wasserstoffperoxid werden Ausbeuten >90% erreicht (Abbildung 12). Im Gegensatz zu Kupfer und Blei spielt die Hydroxidfällung beim FLUWA-relevanten pH-Bereich bei Cadmium kaum eine Rolle. Ein erhöhtes L/S-Verhältnis und erhöhte Spülwassermenge führten nur zu minimalen und nicht signifikanten Steigerungen der Extraktionsausbeuten.

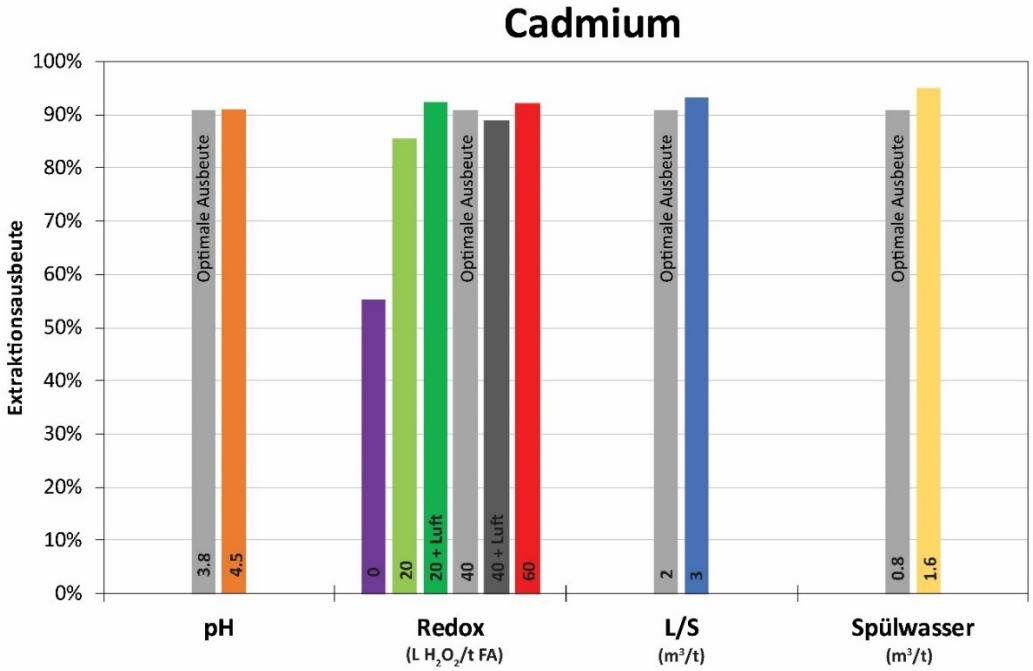


Abbildung 12: *Extraktionsausbeuten für Cadmium aus Laborversuchen mit FA-Mix und Quenchwasser vom 15.02.2018 bei unterschiedlichen Betriebsparametern der FLUWA (Übersicht Versuche siehe Tabelle 2). Die eruierten Betriebsparameter für eine optimale Extraktionsausbeute («Optimale Ausbeute») dienen in der Abbildung als Basis und bei allen anderen Laborversuchen wurde im Vergleich zu diesem Versuch der jeweils ausgewiesene Parameter variiert.*

5.4.5 Weitere Elemente

Ohne den Einsatz von Peroxid (Betriebszustand 2017) liegt Eisen im Filtrat weitestgehend zweiwertig vor. Durch die Zugabe von Oxidationsmittel kommt es in der Aschesuspension zur Eisenoxidation und zur Ausfällung von Fe^{3+}-Hydroxid (ab pH 2.8) in Anwesenheit von OH^- ($H_2O_2 + 2\ H^+ + 2\ Fe^{2+} \rightarrow 2\ H_2O + 2\ Fe^{3+}$ sowie $Fe^{3+} + 3\ OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$) (Abbildung 13).

Aluminium bildet ebenfalls ein schwerlösliches dreiwertiges Hydroxid, das bereits bei pH-Werten >2.5 auszufallen beginnt ($Al^{3+} + 3\ OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$).

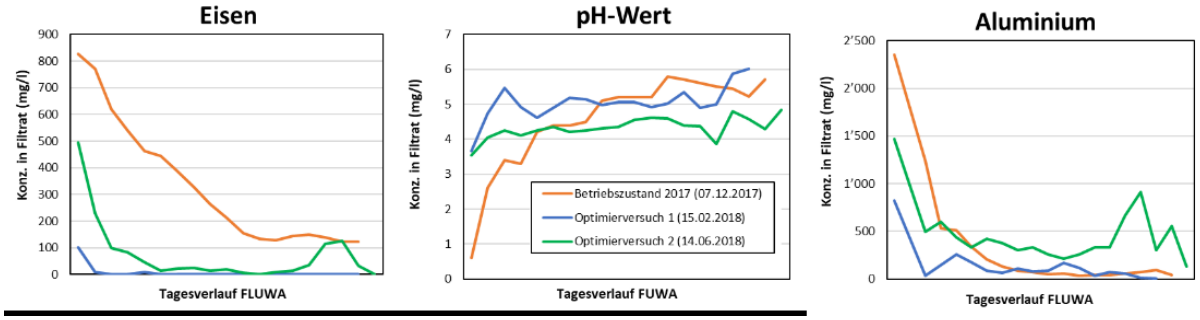


Abbildung 13: *Konzentrationsverläufe von Eisen und Aluminium verglichen zum pH-Wert im Filtrat bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen der FLUWA.*

5.5 Technische Umsetzung zur Optimierung der Metallausbeuten

5.5.1 Optimale Betriebsparameter und Chemikalienverbrauch

Ein übergeordnetes Ziel dieses Projektes war es, im Labor die FLUWA-Betriebsparameter für eine konstante Fahrweise und gleichzeitig effiziente Metallentfrachtung der Flugasche zu ermitteln, um diese dann im Routinebetrieb anwenden zu können. Die gewonnenen Erkenntnisse aus allen vorhergehenden Versuchen wurden im finalen zweiten Optimierungsversuch auf der Anlage umgesetzt. Der dafür benötigte Chemikalienverbrauch wurde ermittelt und in Tabelle 5 zusammengefasst. Die anlagenspezifischen Vorgaben wie Nutzvolumen der Extraktionsbehälter und Stapeltanks, Kapazität des Vakuumbandfilters sowie den anfallenden Mengen Flugasche und Quenchwasser wurden dabei berücksichtigt.

Tabelle 4: Durchschnittliche Zusammensetzung des sauren und basischen Waschwassers der KVA Linth.

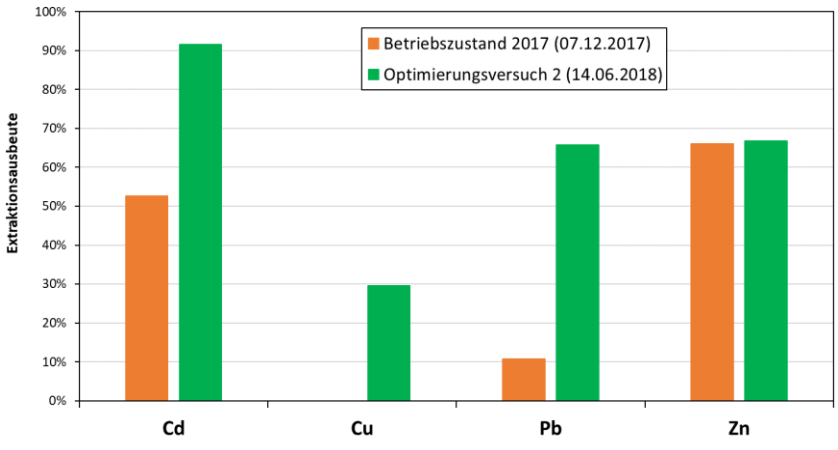
Wäscherabstoss	m^3/a	Chlorid [g/L]	HCl [mol/L]	SO_4 [g/L]	Fluorid [mg/L]
Sauer	9'000	68	1.9	1.0	522
Basisch	5'500	15	0.04	50	566

Für die Extraktion von 6'118 t Flugasche stehen jährlich ca. 14'500 m^3 saurer und basischer Wäscherabstoss mit der in Tabelle 4 aufgelisteten durchschnittlichen Zusammensetzung zur Verfügung. Die im sauren Quenchwasser vorhandene HCl-Fracht (1'900 t/a) reicht nicht aus, um den Säurebedarf für die effiziente Behandlung der eigenen und externen Flugaschen abzudecken. Für eine effiziente Metallextraktion muss deshalb zusätzliche HCl (32%) dosiert werden (Tabelle 5). Das saure Quenchwasser wird ab dem Wäscher (ca. 1.9 mol/l HCl) in zwei Stapeltanks zwischengelagert und dort mit der HCl 32% versetzt. Das so «angeschärfte» saure Quenchwasser gelangt anschliessend mit dem basischen Waschwasser zusammen in die FLUWA. Das basische Wasser bringt eine grosse Sulfatfracht (50 g/L) mit in die FLUWA, was dazu führt, dass gelöstes Calcium aus den Flugaschen mit dem Sulfat als Gips ausfällt und sich im Aschefilterkuchen anreichert. Dies ist von Nutzen, weil so bei der Ausfällung des metallangereicherten

Filtrates mit Kalkmilch ($CaOH_2$, aq.) weniger Gips anfällt, welcher in diesem metallhaltigen Hydroxidschlamm nicht erwünscht ist. Aus der Perspektive der Metallrückgewinnung hingegen ist das vom basischen Waschwasser eingebrachte Sulfat unerwünscht, weil es zu Bleisulfat-Fällung führen kann, welches im Aschefilterkuchen verbleibt. Ausserdem bringt das basische Waschwasser auch keine Säure in den Prozess ein (Tabelle 6). Das einzige Argument für den Einsatz des basischen Waschwassers in der FLUWA sind die Kosten, weil dadurch für diesen Stoffstrom keine anderweitige Lösung gefunden werden muss und der Gips über die gewaschene Asche günstiger entsorgt werden kann als mit den Hydroxidschlämmen.

Tabelle 5: *Zusammengefasste Betriebsparameter und Chemikalienverbräuche für das Betriebsjahr 2017 (Basis vor der Optimierung) und beim optimalen Anlagenversuch am 14.06.2018.*

	Betriebszustand 2017			Optimierungsversuch 2		
Betriebsparameter						
L/S-Verhältnis	3.9 t/h Flugasche 5.8 m³/h saures Quenchwasser 3.2 m³/h basisches Waschwasser 2.5 m³/h Spülwasser			2.5 t/h Flugasche 4.5 m³/h saures Quenchwasser 3.4 m³/h basisches Waschwasser 2.5 m³/h Spülwasser		
pH-Wert	Behälter 3: pH 4.8 Filtrat: pH 5.5			Behälter 3: pH 3.8 Filtrat: pH <4.5		
Oxidationsmittel	-			Wasserstoffperoxid 30% (40 L/t FA)		
Chemikalienverbrauch						
Reagenz	**aus QW** (kg/t FA)	**Zudosiert** (kg/t FA)	**Total** (kg/t FA)	**aus QW** (kg/t FA)	**Zudosiert** (kg/t FA)	**Total** (kg/t FA)
Salzsäure 32%	310	115	425	310	290	600
H_2O_2 30%	0	0	0	0	45	45



5.5.2 Kapazität

Im Jahr 2017 wurde die FLUWA durchschnittlich mit 4 t FA/h betrieben (Tabelle 5). Im 8 h-Tagesbetrieb konnten somit ca. 30 Tonnen Flugasche mit 70 m^3 Quenchwasser behandelt werden. Die Prozessstabilität und -effizienz bei einem solch hohen Durchsatz ist nicht ideal (siehe Kapitel 5.2). Für eine effiziente Metallentfrachtung und eine stabilere Fahrweise sollte der Durchsatz auf ca. 2.5 t FA/h reduziert werden (siehe Tabelle 5). Unter Einhaltung bestmöglicher Betriebsparameter wäre somit bei gleichbleibender jährlich zu verwertender Aschemenge eine Steigerung der Kapazität nur unter Erhöhung der Betriebszeit möglich. Bei einem Zweischichtbetrieb von 06:00 Uhr bis 18:00 Uhr könnten somit ebenfalls 30 Tonnen FA pro Tag behandelt werden. Bei einem 24 h-Betrieb könnte unter idealen Bedingungen täglich sogar die doppelte Menge Flugasche (60 t) behandelt werden. Ein kontinuierlicher Betrieb bei geringerem Durchsatz läuft stabiler und erfordert weniger Eingriffe. Diese Erfahrungen liegen von anderen Anlagen wie der Energiezentrale Bern (3 Tage pro Woche 24 h Betrieb) oder der KEBAG Zuchwil (7 Tage pro Woche 24 h-Betrieb) vor. Dabei konnte auch aufgezeigt werden, dass durch die kontinuierliche Betriebsweise im 24h-Betrieb nicht mehr Personal erforderlich ist. Wenn die „Wartung" der FLUWA vom Tagesbetrieb durchgeführt wird, ist ein möglichst unterbruchsfreier Betrieb in den anderen Betriebszeiten ohne Eingriffe des Schichtpersonals möglich.

5.6 Beprobung für Prozesskontrolle und Betriebsnachweis

5.6.1 Erfolgte Beprobung im Rahmen dieses Projekts

Die Installation eines Probenahmeschranks und die Beprobung des Filtrats lohnt sich bei Forschungs- und Entwicklungs-Projekten für die Überwachung und Optimierung der Betriebsbedingungen der FLUWA (Prozesskontrolle). Damit lassen sich direkte Rückschlüsse auf die in der Extraktion herrschenden Bedingungen ziehen. Durch die automatisierte Probenahme ist während des laufenden Betriebs eine regelmässige Probenahme gewährleistet, ohne dass sich jemand permamemt darum kümmern muss. Die Aufarbeitung der Filtratproben kann von den Mitarbeitern geplant und zu einem passenden Zeitpunkt chargenweise durchgeführt werden.

Die Messungen der gewaschenen Aschefilterkuchen erlaubt es Aussagen über die effektive Metallabreicherung und die in diesem Reststoff verbleibenden Metallgehalte und -Frachten zu treffen. Die Beprobung des Aschefilterkuchens dient als Grundlage für die Beurteilung der Effizienz des Verfahrens (Betriebsnachweis). Bei der regelmässigen Beprobung der Flugasche und des Aschefilterkuchens, wie bei den Optimierungsversuchen, sind auch zeitaufgelöste Aussagen zur Effizienz der FLUWA möglich. Diese Art der Probenahme ist jedoch mit vergleichsweise grossem Aufwand verknüpft, da jemand manuell regelmässig Proben entnehmen muss. Bei den Betriebsversuchen zeigte die zeitaufgelöste Berechnung der Extraktionsausbeute über die Feststoffe (Verrechnung FA und korrespondierender FK) im Vergleich zu den Konzentrationen im Filtrat grundsätzlich eine gute Korrelation (Abbildung 6). Auffällig bei Abbildung 6 sind jedoch die beiden tiefen Extraktionsausbeuten von Kupfer über die Feststoffe gerechnet, welche nicht zur Filtratanalytik passen. Diese Werte können nur durch einen Fehler bei der Probenahme oder Messung des Aschefilterkuchens erklärt werden. Der analytische Aufwand kann gesenkt werden, wenn Tagesstichproben zu Wochen-, Monats- oder gar Jahresmischproben vereint werden, wie dies bereits an diversen Anlagen und an der KVA Linth geschieht. Zusätzlich gibt es noch die Möglichkeit, den Hydroxidschlamm (HS) als weiteren Output zu beproben. Dieser Stoffstrom wurde in diesem Projekt nicht beprobt, da er keine kurzzeitige Aussage über die FLUWA, sondern nur mittel- bis langfristige Aussagen, je nach Durchsatz und Totzeiten (Stapelvolumina), erlaubt.

5.6.2 Probenahmekonzept für FLUWA Linth

Für den Nachweis einer effizienten Metallentfrachtung sind vor allem die Stoffströme von Interesse, welche deponiert oder als Ausgangsprodukt für die Metallrückgewinnung genutzt werden. Die genauen Vorgaben dazu (VVEA Vollzugshilfe) sind noch in Bearbeitung, weshalb hier nicht weiter darauf eingegangen wird.

Basierend auf den Erfahrungen aus diesem Projekt schlagen wir für die künftige Kontrolle und die Optimierung des Betriebs der FLUWA an der KVA Linth folgendes Vorgehen vor:

- Prozesskontrolle: Einsatz des Probenahmeschranks für die Beprobung des Aschefiltrats um interne, kurzfristige Schwankungen zu erkennen, bzw. Optimierungen auszuführen.
- Betriebsnachweis: Erstellung von Quartalsmischproben von Flugasche und gewaschenem Aschefilterkuchen. Anhand des Vergleichs der Metallgehalte in der Flugasche und dem gewaschenen Filteraschekuchen können die Rückgewinnungsraten bestimmt werden. Wenn in Zukunft Metalle aus dem Hydroxidschlamm zurückgewonnen werden, sollten die darin enthaltenen Metallkonzentrationen und -Frachten ebenfalls betrachtet werden.

5.6.3 Vergleich verschiedener Beprobungen im Hinblick auf die Aussagekraft

Nachfolgend sind die verschiedenen Möglichkeiten der Beprobung in Bezug auf ihre Aussagekraft kurz zusammengefasst:

Aschefiltrat (AF):

- Zwischenprodukt im FLUWA-Prozess
- Mit automatischem Probenahmeschrank zeitaufgelöste Aussage (<1 h) mit geringem Aufwand
- Zeitauflösung: Probenintervall <10 min. möglich
- Probenvorbereitung auf der Anlage notwendig (Filtration, Konservierung)
- Gute Aussagekraft bezüglich Extraktionsbedingungen (pH, Wasserstoffperoxid)
- Keine direkte Aussage über Endprodukte und Einhaltung ev. gesetzlicher Vorgaben möglich ohne Einbezug von Volumenstrom und Massenflüssen.

Aschefilterkuchen (FK):

- Deponierelevantes Gut der KVA
- Probenahme manuell, für zeitaufgelöste Aussage müssen mehrere Proben genommen werden
- Zeitauflösung: Probenahmeintervall von ca. 30 min - 1 h gut realisierbar
- Keine Probenvorbereitung auf der Anlage notwendig; Aufarbeitung kann im Labor geschehen
- Aussagekraft vor allem in Bezug auf Deponierung und Metallabreicherung. Geeignet zur Dokumentation der Einhaltung gesetzlicher Vorschriften (Rückgewinnungsraten)

Hydroxidschlamm (HS):

- Deponierelevantes/rezyklierbares Gut der KVA
- Probenahme manuell
- Zeitaufgelöste Aussage <1 Tag schlecht möglich, da Hydroxidschlamm-Fällung chargenweise
- Keine Probenvorbereitung auf der Anlage notwendig; Aufarbeitung kann im Labor geschehen
- Aussagekraft vor allem qualitativ in Bezug auf mögliche nachfolgende Metallrückgewinnung bei repräsentativer Beprobung.

6. Fazit

Die gute Übereinstimmung von Labor- und Betriebsversuchen konnte unter Einhaltung der ermittelten Rahmenbedingungen nachgewiesen werden. Somit ist die Übertragbarkeit von Laborversuchen, die sich an den Prozessbedingungen der Anlage orientieren, in die Betriebspraxis gegeben.

Wichtige Parameter für optimale Metallausbeuten sind:

- Einsatz von geeigneten Oxidationsmitteln (z.B. Wasserstoffperoxid, Luft etc.), damit die Elemente Blei, Cadmium und Kupfer besser extrahiert werden. Mit optimaler Lufteindüsung scheint es möglich, einen Teil des benötigten Wasserstoffperoxids durch Luft zu ersetzen. Im Rahmen dieses Projektes wurde die Eindüsung von Luft grosstechnisch nur ansatzweise getestet. Für einen routinemässigen Betrieb sind weitere, auf die Anlagenverhältnisse ausgelegte Versuche nötig.

- Gute pH-Wert Kontrolle und Einhaltung eines End-pH-Werts ≤3.8 zur Vermeidung von vorzeitigen Metallausfällungen bei gleichzeitiger Einhaltung der Bedingungen für eine gute Filtrationsleistung bei der nachfolgenden Entwässerung.

- Stabile Prozessführung durch:
  - Gute Durchmischung der eigenen und externen Flugaschen
  - Nicht zu tiefes Flüssig-Fest-Verhältnis
  - Kontinuierlicher, stabiler Betrieb mit möglichst wenigen Unterbrechungen.
  - Realisierung von längeren Betriebszeiten und Übergang vom Batch-Betrieb zur kontinuierlichen Betriebsweise (24h).

Für die Optimierung des FLUWA-Betriebs wird folgendes Vorgehen vorgeschlagen:

- Aufnahme des Ist-Zustandes der Anlage mit Auswertung der relevanten Stoffströme.

- Ermittlung der technisch möglichen Rückgewinnungsgrade in Laborversuchen für spezifische Metalle der zu behandelnden Flugasche(n) für den spezifischen FLUWA-Betrieb.

- Grosstechnische Umsetzung der im Labor ermittelten FLUWA-Betriebsparameter für eine konstante Fahrweise und dadurch effiziente Metallentfrachtung der Flugasche. Eine pH-Messung im Filtrat nach dem Vakuumbandfilter könnte eine vielversprechende Option zur Regelung des FLUWA-pH-Wertes sein. Je weiter hinten im Prozess gemessen wird, desto weniger wird die Messung durch Flusssäure, Salzgehalt und mechanische Abrasion gestört, die Messkette funktioniert präziser und der Verschleiss wird minimiert. Dies erfordert den Einsatz von einer zu definierenden, minimalen Quenchwassermenge pro Tonne Flugasche, die im FLUWA-Betrieb nicht unterschritten werden darf.

- Eine leitfähigkeitsgeregelte, konstante HCl-Konzentration ist anzustreben. Reicht die KVA-eigene Säure zur Metallextraktion nicht aus, muss dies durch die Zugabe von zugekaufter Salzsäure ausgeglichen werden.

- Nach Möglichkeit sollte auf die Mitverarbeitung des basischen Waschwassers, das den Hauptteil der Schwefelfracht der Rauchgasreinigungsrückstände aufweist, verzichtet werden. Sulfat verhindert einerseits in zu hoher Konzentration die Bleirückgewinnung, anderseits muss das Sulfat mit dem aus den Flugaschen gelösten Calcium als Gips gemeinsam mit der gewaschenen Flugasche deponiert werden. Im Sinne der Schonung von Deponievolumen ist dies mittelfristig nicht zielführend und eine separate Aufbereitung bzw. Rückgewinnung des Gipses ist anzustreben.

Prozesskontrolle/Betriebsnachweis:

Die Bestimmung der Metallausbeuten kann kurzfristig zur Überprüfung der aktuellen Situation und langfristig zum Nachweis der Rückgewinnungsvorgaben erfolgen.

- Prozesskontrolle: Einsatz eines Probenahmeschranks zur zeitproportionalen Beprobung des Aschefiltrats und Analytik der wässrigen Proben. Dient der Erkennung von internen, kurzfristigen Schwankungen und hilft, Optimierungen auszuführen.
- Betriebsnachweis: Beprobung und Analyse von Mischproben der Flugasche und dem gewaschenem Aschefilterkuchen (Monat, Quartal, Jahr). Anhand des Vergleichs der Metallgehalte in der Flugasche und dem gewaschenen Aschefilterkuchen können mit der ebenfalls aus den Analytikdaten ermittelten Massenabnahme die Rückgewinnungsraten bestimmt werden. Die Übereinstimmung dieser Methode mit Laborversuchen zur Ermittlung der Ausbeuten ist sehr gut.

7. Referenzen

1. Bundesamt für Umwelt (BAFU), Indikator Abfall. 2016; https://www.bafu.admin.ch

2. Bühler, A. and S. Schlumberger, Schwermetalle aus der Flugasche zurückgewinnen «Saure Flugaschewäsche - FLUWA-Verfahren» ein zukunftsweisendes Verfahren in der Abfallverbrennung. KVA-Rückstände in der Schweiz - Der Rohstoff mit Mehrwert (Bundesamt für Umwelt, BAFU), 2010: p. 185-192.

3. Schlumberger, S., et al., Recovery of high purity zinc from filter ash produced during the thermal treatment of waste and inerting of residual materials. Waste Management & Research, 2007. 25(6): p. 547-555.

4. Bundesamt für Umwelt (BAFU), Verordnung über die Vermeidung und die Entsorgung von Abfällen. 2016: p. 1-46.

5. Zucha, W.K.J., Chemical and Mineralogical Study of Fly Ash from Swiss Municipal Solid Waste Incineration Plants and Recovery Potential of Heavy Metals. 2018, Masterarbeit, Universität Bern.

6. Stiftung Zentrum für Abfall- und nachhaltige Ressourcennutzung (ZAR). SwissZinc - nationale Anlage zur Verwertung von KVA-Hydroxidschlämme (Faktenblatt Nr. 2). 2016.

7. Hartinger, L., Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik. Vol. Auflage: 2 (14. Januar 1991). 1991: Fachbuchverlag Leipzig.

8. Weibel, G., et al., Chemical associations and mobilization of heavy metals in fly ash from municipal solid waste incineration. Waste Management, 2016.

9. Holleman, A.F. and E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102 ed. 2007.

8. Anhang

9.1 Methoden

9.1.1 Laborversuche und Analytik

75 g Flugasche wurden mit der für das jeweilige L/S-Verhältnis erforderlichen Menge Extraktionsmittel (70% saures Quenchwasser/30% basisches Waschwasser, HCl = 1.26 - 1.42 mol/l) für 60 min bei ca. 60-65°C extrahiert. Die Dosierung von Reagenzien wie Wasserstoffperoxid (30%) und Salzsäure (32%) wurde innerhalb der ersten 20 Minuten der Extraktion in mehreren kleinen Portionen vorgenommen und der pH-Wert und die Temperatur der Suspension dokumentiert. Nach Ablauf der der Extraktionszeit wurde das Gemisch heiss filtriert. Der Aschefilterkuchen wurde mit der berechneten Menge Spülwasser zwei Mal nachgewaschen und das vereinte Filtrat rasch 1:100 verdünnt und analysiert.

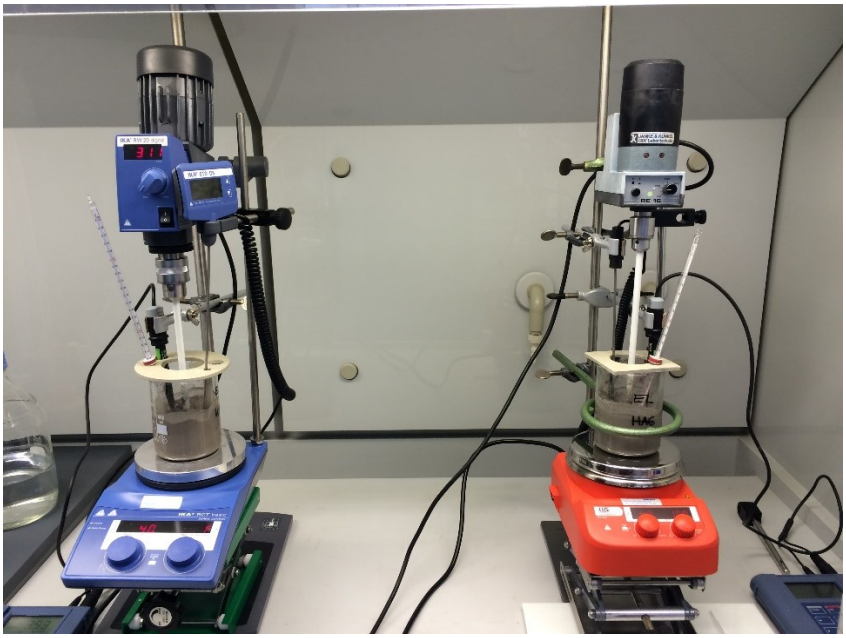


Abbildung 14: Setup für Laborversuche.

Alle Feststoffe wurden bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschliessend mit einer Kugelmühle gemahlen. Weiter wurden 4.00 g der gemahlenen Probe mit 0.90 g Höchstwachs (Fluxana Cereox) vermischt und zu einer Pulverpille gepresst. Die Feststoffanalytik wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse an einem Spectro Xepos ED-XRF durchgeführt. Die Elemente Al, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mn, Pb, S, Sb, Si, Ti und Zink wurden mit matrixangepasster Kalibrierung für Flugasche bzw. gewaschenen Aschefilterkuchen bestimmt. Die Elemente Ba, Br, Cl, Cr, Ni, Pb und Sn wurden mit der Turboquant-Methode des Herstellers bestimmt.

Der HCl-Gehalt des Quenchwassers wurde mittels Titration mit verdünnter Natronlauge ermittelt. Sulfat wurde fotometrisch mittels Küvettentest (Hach) bestimmt. Chlorid wurde mittels potentiometrischer Titration mit verdünnter Silbernitratlösung gemessen und Fluorid mit einer ionenselektiven Elektrode und durch Standardaddition von Fluorid quantifiziert.

Die flüssigen Proben (Quenchwasser und Aschefiltrate) wurden mit 1% HNO_3 verdünnt und mit einem Spectroblue SOP ICP-OES analysiert. Die Kalibrierung wurde mittels Merck Multielement-Standard IV durchgeführt und die Analysen mit einem Checkstandard überprüft (Merck VIII Multielementstandard).

9.1.2 Berechnung der Extraktionsausbeuten

Durch die Mobilisierung der säurelöslichen Bestandteile der Flugasche ist die Masse des gewaschenen Aschefilterkuchens geringer. Dieser Massenverlust lässt sich gravimetrisch über das Gewicht der Flugasche und des Aschefilterkuchens oder durch analytische Berechnung der inerten Elemente wie Ba, Ti, Cr, Sb, P oder Sn bestimmen. Als inerte Elemente werden dabei diejenigen bezeichnet, die unter den vorliegenden Extraktionsbedingungen kaum abgereichert werden und sich deshalb im Aschefilterkuchen relativ zur Gesamtmasse anreichern. Da bei den meisten grosstechnischen FLUWA-Verfahren die Erfassung der notwendigen Massenströme schwierig ist, bieten inerte Elemente eine gute Möglichkeit für die Berechnung des Massenverlustes und somit der Extraktionsausbeuten. Bei Laborversuchen ist die Erfassung aller Massen und Volumen gut möglich und eine genaue Massenbilanz kann erstellt werden. Die elementspezifischen Extraktionsausbeuten werden berechnet, indem die absolut extrahierte Menge eines Elements (mg) im Filtrat oder Aschefilterkuchen durch absolute Menge (mg) des Elements in der eingesetzten Flugasche dividiert wird.

(A) Berechnung der Extraktionsausbeute über das Aschefiltrat (AF):

$$\text{Ausbeute (\%)} = 100 \cdot \left(\frac{\frac{c_{AF\ (mg/L)} \cdot V_{AF(mL)}}{1000}}{\frac{c_{FA(mg/kg)} \cdot m_{FA\ (g)}}{1000}} \right)$$

(B) Berechnung der Extraktionsausbeute über den gewaschenen Aschefilterkuchen (FK):

$$\text{Ausbeute (\%)} = 100 \cdot \left(1 - \frac{\frac{c_{FK}\left(\frac{mg}{kg}\right) \cdot m_{FK(mL)}}{1000}}{\frac{c_{FA}\left(\frac{mg}{kg}\right) \cdot m_{FA\ (g)}}{1000}}\right)$$

c: gemessene Konzentration im Filtrat (AF) in mg/L und in der Flugasche (FA) in mg/kg
m: Masse der Flugasche und des Aschefilterkuchens (FK) in g
V: Volumen des Filtrats in mL

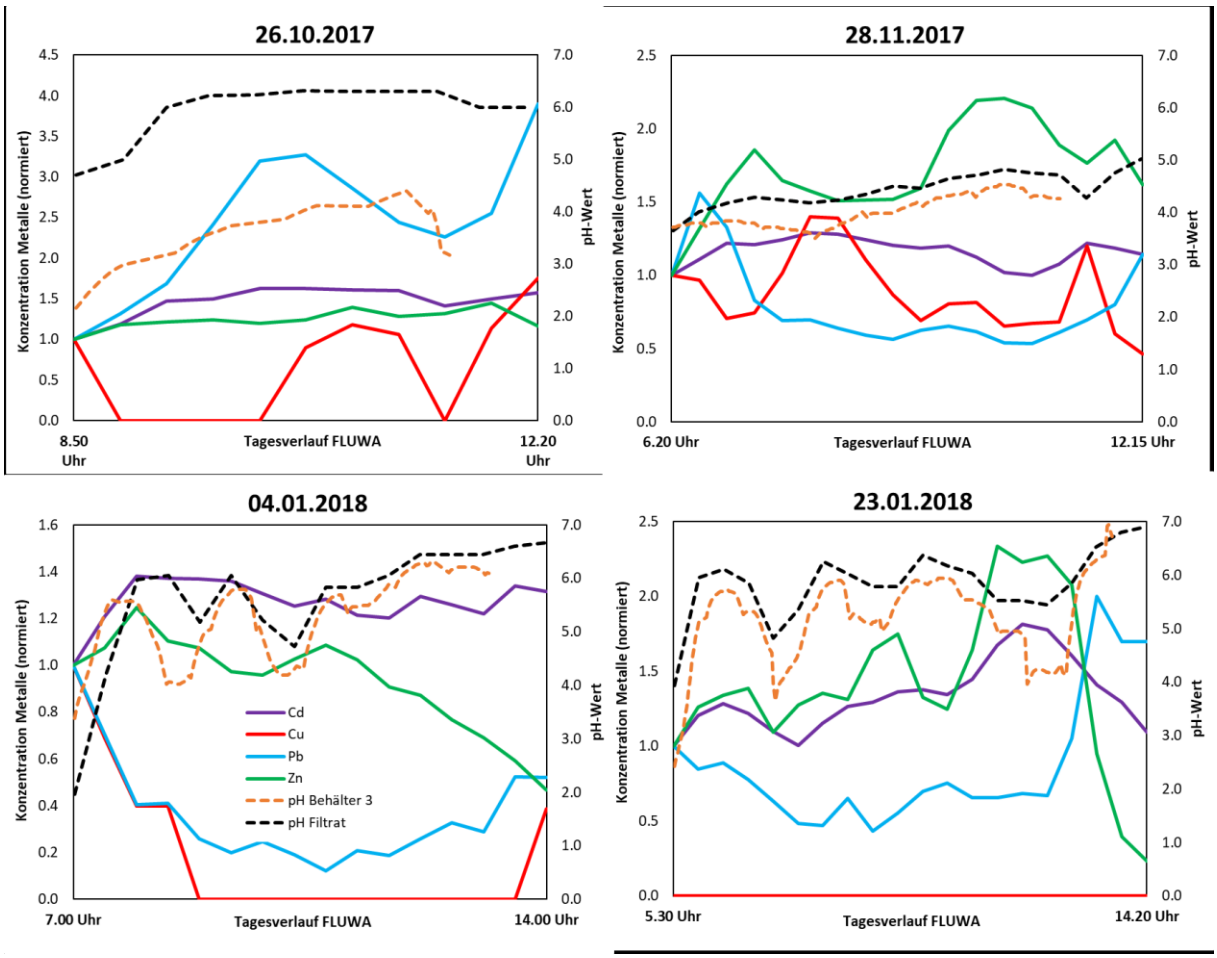
9.2 Filtratmonitoring

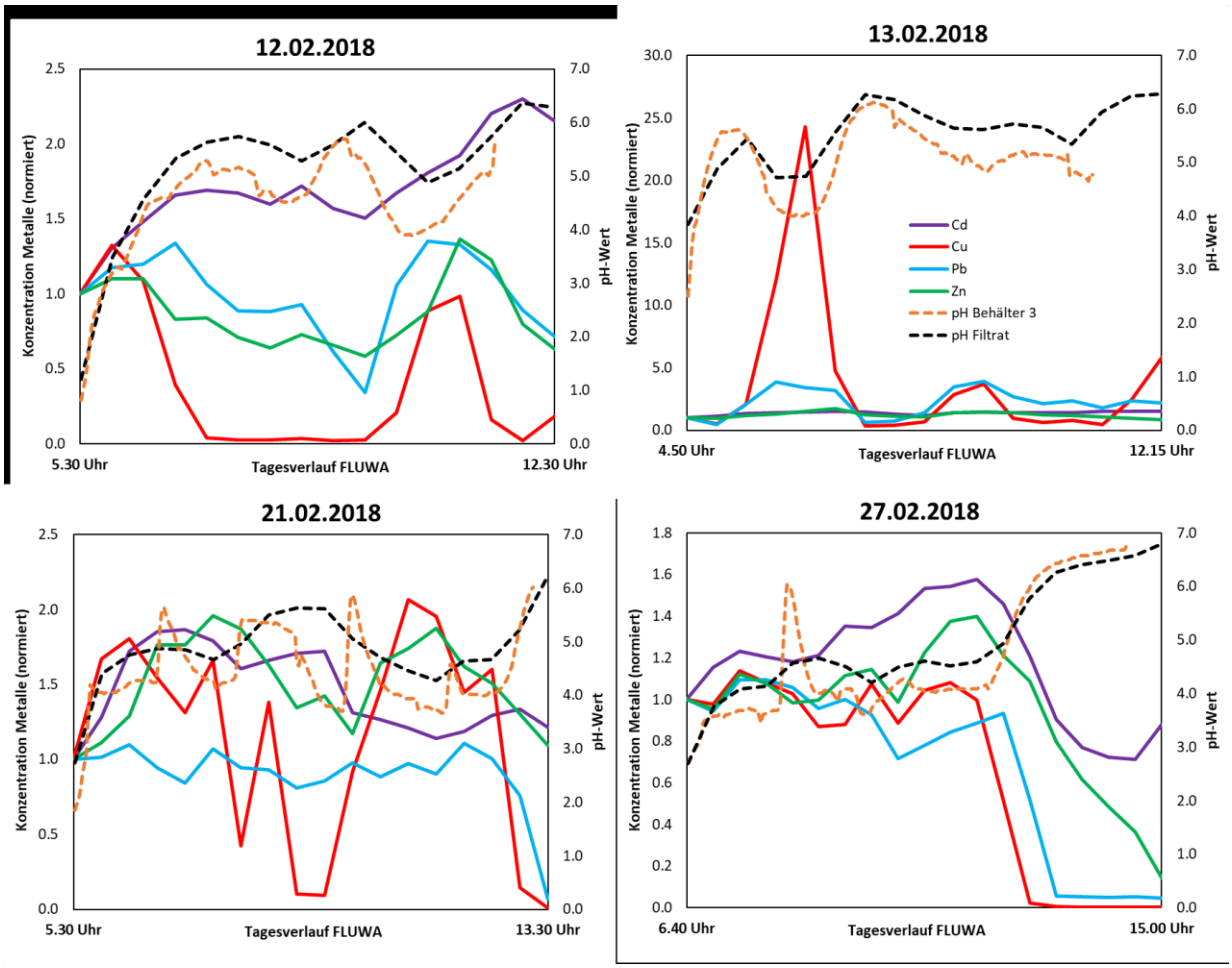
An ausgewählten Tagen wurde im 7-min-Takt das Aschefiltrat beprobt und zu 28 min Mischproben vereint. Bei einer durchschnittlichen Betriebsdauer der FLUWA von 8 Stunden entstanden so 16 Mischproben.

Tabelle 6: Übersicht des Filtratmonitorings.

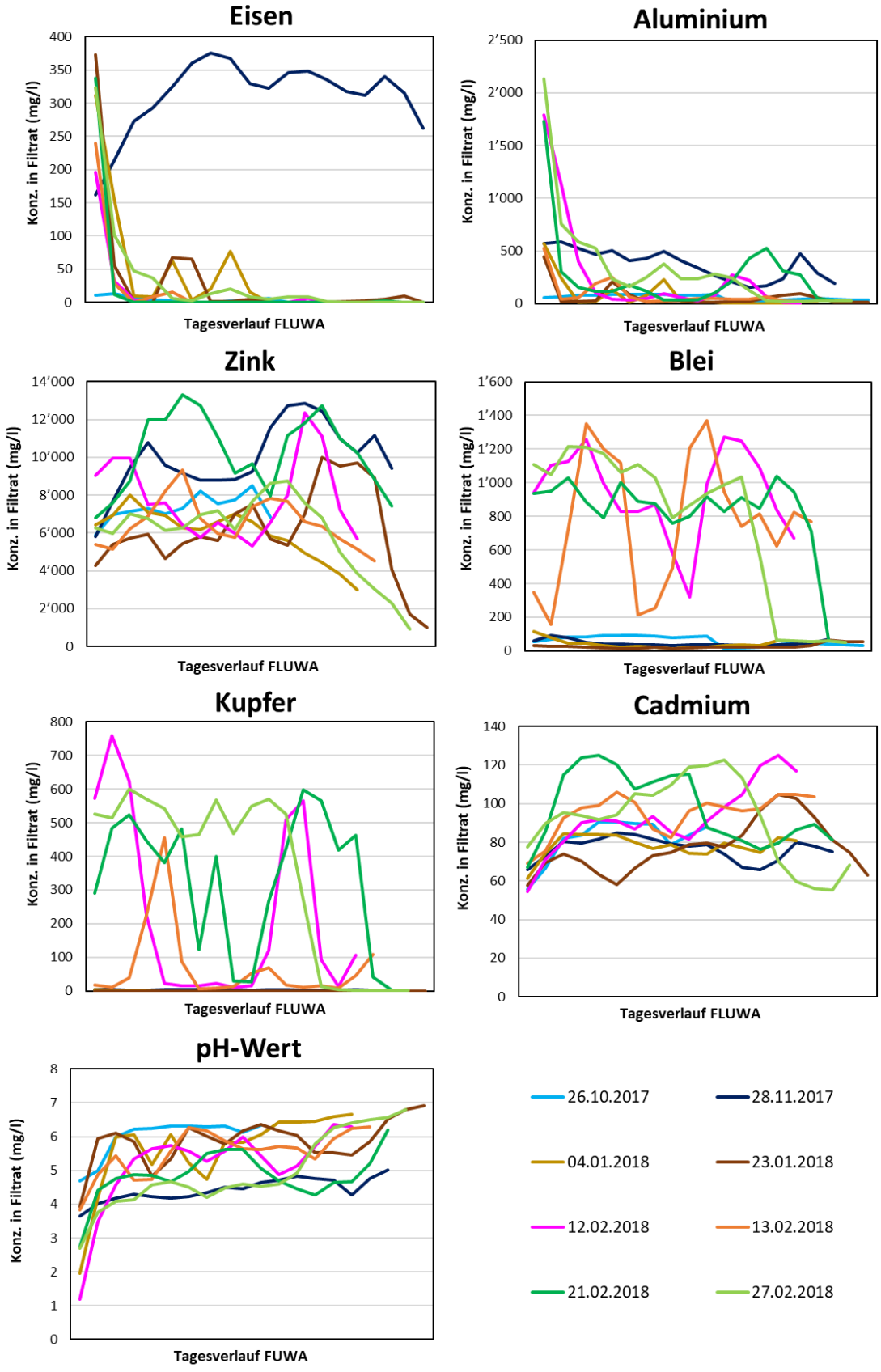
Datum	L/S	Anpassung Betriebsparameter
26.10.2017	ca. 3.0	Betriebszustand 17
28.11.2017	ca. 3.0	Betriebszustand 17
04.01.2018	ca. 3.0	Lufteindüsung
23.01.2018	ca. 3.0	Lufteindüsung
12.02.2018	ca. 3.0	40 L H_2O_2/t FA + Lufteindüsung
13.02.2018	ca. 3.0	40 L H_2O_2/t FA + Lufteindüsung
21.02.2018	ca. 3.0	60 L H_2O_2/t FA + Lufteindüsung
27.02.2018	ca. 3.0	60 L H_2O_2/t FA

9.2.1 Konzentrationsverläufe des Aschefiltrats nach Tagen




12.02.2018
Konzentration Metalle (normiert)
pH-Wert
5.30 Uhr
Tagesverlauf FLUWA
12.30 Uhr
13.02.2018
Cd
Cu
Pb
Zn
pH Behälter 3
pH Filtrat
4.50 Uhr
Tagesverlauf FLUWA
12.15 Uhr
21.02.2018
5.30 Uhr
Tagesverlauf FLUWA
13.30 Uhr
27.02.2018
6.40 Uhr
Tagesverlauf FLUWA
15.00 Uhr

9.2.2 *Konzentrationsverläufe des Aschefiltrats nach Element*



9.2.3 Rohdaten Aschefiltrat

Abkürzung	Nr.	ml	pH	Al mg/L	Ca mg/L	Cd mg/L	Co mg/L	Cu mg/L	Fe mg/L	K mg/L	Mg mg/L	Mn mg/L	Na mg/L	Ni mg/L	Pb mg/L	Sr mg/L	Zn mg/L	Zeit
171026_NIE_01	1	440	4.7	216	865	56	1.0	1	10.8	9'630	937	28	26'907	0.4	14	4	5'881	08.50 h
171026_NIE_02	2	440	5.0	123	985	66	1.1	<1	13.6	10'827	1'035	32	26'451	<0.1	19	5	6'961	
171026_NIE_03	3	440	6.0	19	1'308	82	1.4	<1	7.9	11'960	1'163	38	28'059	<0.1	24	7	7'153	
171026_NIE_04	4	440	6.2	8	1'559	84	1.3	<1	3.5	12'977	1'267	38	27'790	<0.1	35	7	7'304	
171026_NIE_05	5	440	6.2	8	1'464	91	1.5	<1	2.2	12'651	1'235	43	27'058	<0.1	46	8	7'026	
171026_NIE_06	6	440	6.3	6	1'487	91	1.5	1	0.4	13'495	1'244	42	28'552	<0.1	47	8	7'312	
171026_NIE_07	7	440	6.3	10	2'085	90	1.4	1	0.7	15'673	1'436	41	32'117	<0.1	41	9	8'195	
171026_NIE_08	8	440	6.3	10	2'138	89	1.5	1	3.0	13'929	1'335	42	28'040	<0.1	35	10	7'555	
171026_NIE_09	9	440	6.3	7	2'022	79	1.4	<1	2.9	13'657	1'319	37	28'176	<0.1	32	8	7'758	
171026_NIE_10	10	440	6	24	1'915	84	1.7	1	6.6	14'346	1'355	42	28'960	<0.1	37	10	8'515	
171026_NIE_11	11	440	6	8	1'641	88	1.6	2	<0.2	12'069	1'130	41	23'099	<0.1	56	12	6'861	12.20 h

Abkürzung	Nr.	ml	pH	Al mg/L	Ca mg/L	Cd mg/L	Co mg/L	Cu mg/L	Fe mg/L	K mg/L	Mg mg/L	Mn mg/L	Na mg/L	Ni mg/L	Pb mg/L	Sr mg/L	Zn mg/L	Zeit
171128_NIE_01	1	440	3.7	568	3'265	66	2	3	162	9'601	1'141	52	21'240	0.6	59	17	5'814	06.20 h
171128_NIE_02	2	440	4.0	583	3'097	73	2	3	214	11'418	1'249	56	23'017	0.4	92	16	7'679	
171128_NIE_03	3	440	4.2	527	4'021	80	2	2	273	12'758	1'433	64	22'953	<0.1	78	20	9'443	
171128_NIE_04	4	440	4.3	470	5'257	79	2	2	293	14'505	1'630	66	24'867	<0.1	49	23	10'782	
171128_NIE_05	5	440	4.2	503	5'638	82	2	3	325	13'252	1'632	70	21'952	<0.1	41	25	9'581	
171128_NIE_06	6	440	4.2	407	4'895	85	3	5	360	13'238	1'459	74	21'518	<0.1	41	29	9'167	
171128_NIE_07	7	440	4.2	429	4'991	84	3	5	375	12'305	1'487	75	20'772	<0.1	38	28	8'781	
171128_NIE_08	8	440	4.4	494	4'683	82	2	4	367	12'337	1'410	72	20'971	<0.1	35	24	8'796	
171128_NIE_09	9	440	4.5	405	4'340	79	2	3	330	11'286	1'378	67	20'391	<0.1	33	20	8'817	
171128_NIE_10	10	440	4.5	340	4'327	78	2	2	322	11'071	1'400	65	20'937	<0.1	37	20	9'270	
171128_NIE_11	11	460	4.7	265	4'647	79	2	3	345	12'333	1'342	65	24'600	<0.1	38	22	11'558	
171128_NIE_12	12	450	4.7	209	5'548	74	2	3	348	12'490	1'358	61	25'965	<0.1	36	23	12'744	
171128_NIE_13	13	440	4.8	156	5'909	67	2	2	335	12'254	1'352	57	26'292	<0.1	32	23	12'848	
171128_NIE_14	14	440	4.8	173	6'440	66	2	2	317	13'410	1'433	57	27'786	<0.1	31	23	12'458	
171128_NIE_15	15	460	4.7	234	6'061	71	2	2	312	13'900	1'464	61	26'382	<0.1	36	25	10'984	
171128_NIE_16	16	450	4.3	476	5'432	80	2	4	340	14'086	1'627	68	25'161	<0.1	41	26	10'257	
171128_NIE_17	17	440	4.8	288	6'128	78	2	2	315	14'494	1'711	66	26'908	<0.1	47	24	11'172	
171128_NIE_18	18	300	5.0	194	5'584	75	2	2	262	12'563	1'425	65	22'904	<0.1	67	24	9'400	12.15 h

Abkürzung	Nr.	ml	pH	Al mg/L	Ca mg/L	Cd mg/L	Co mg/L	Cu mg/L	Fe mg/L	K mg/L	Mg mg/L	Mn mg/L	Na mg/L	Ni mg/L	Pb mg/L	Sr mg/L	Zn mg/L	Zeit
180104_NIE_01	1	500	2.0	567	4'133	61	2	4	311	9'672	1'307	69	21'913	0.8	113	21	6'436	7.00 h
180104_NIE_02	2	500	4.2	241	2'874	74	2	3	155	11'072	1'159	64	23'548	<0.1	80	18	6'920	
180104_NIE_03	3	600	6.0	15	1'921	85	2	1	9	13'727	1'159	55	27'539	<0.1	46	12	8'021	
180104_NIE_04	4	200	6.1	17	1'697	84	2	1	9	12'255	1'015	55	24'611	<0.1	46	13	7'114	
180104_NIE_05	5	600	5.2	133	2'616	84	3	<1	63	10'792	1'034	57	21'778	<0.1	29	18	6'913	
180104_NIE_06	6	600	6.1	14	3'301	84	2	<1	4	11'620	1'073	54	21'589	<0.1	23	21	6'258	
180104_NIE_07	7	600	5.2	80	3'767	80	2	<1	21	11'221	1'102	55	21'107	<0.1	28	23	6'162	
180104_NIE_08	8	600	4.7	226	4'238	77	3	<1	77	10'700	1'156	60	21'402	<0.1	22	27	6'611	
180104_NIE_09	9	600	5.8	22	4'567	79	2	<1	15	13'688	1'258	58	24'709	<0.1	14	25	6'996	
180104_NIE_10	10	600	5.8	21	5'237	74	2	<1	<1	13'665	1'345	54	24'397	<0.1	24	25	6'586	
180104_NIE_11	11	600	6.1	10	5'078	74	2	<1	<1	12'770	1'243	53	22'703	<0.1	21	26	5'835	
180104_NIE_12	12	600	6.4	<1	5'824	79	1	<1	<1	13'518	1'324	49	24'698	<0.1	29	27	5'604	
180104_NIE_13	13	600	6.4	<1	6'045	77	1	<1	<1	14'892	1'256	42	27'726	<0.1	37	29	4'943	
180104_NIE_14	14	600	6.5	<1	7'230	75	1	<1	<1	12'700	1'179	41	25'989	<0.1	33	34	4'437	
180104_NIE_15	15	600	6.6	<1	9'634	82	0	<1	<1	13'977	1'245	38	27'239	<0.1	59	40	3'808	
180104_NIE_16	16	200	6.7	<1	8'587	81	<1	1	<1	11'946	1'108	38	24'102	<0.1	59	43	2'996	14.00 h

Abkürzung	Nr.	ml	pH	Al mg/L	Ca mg/L	Cd mg/L	Co mg/L	Cu mg/L	Fe mg/L	K mg/L	Mg mg/L	Mn mg/L	Na mg/L	Ni mg/L	Pb mg/L	Sr mg/L	Zn mg/L	Zeit
180123_NIE_01	1	600	3.93	447	5'620	58	1	<1	373	8'422	1'344	84	14'322	<1	31	34	4'277	5.30 h
180123_NIE_02	2	600	5.95	19	6'530	69	1	<1	56	15'865	1'539	66	22'794	<1	26	29	5'389	
180123_NIE_03	3	600	6.11	19	6'386	74	1	<1	1	17'090	1'667	60	23'733	<1	28	29	5'724	
180123_NIE_04	4	600	5.85	27	6'925	70	1	<1	0	16'207	1'680	62	22'352	<1	24	32	5'930	
180123_NIE_05	5	600	4.82	203	6'306	63	1	<1	68	11'162	1'329	69	16'082	<1	20	38	4'670	
180123_NIE_06	6	600	5.35	84	7'412	58	1	<1	65	13'770	1'579	66	19'562	<1	15	34	5'456	
180123_NIE_07	7	600	6.26	16	6'574	67	1	<1	1	15'772	1'623	60	22'387	<1	15	32	5'794	
180123_NIE_08	8	600	6.02	22	6'431	73	1	<1	1	15'354	1'582	65	21'265	<1	20	34	5'620	
180123_NIE_09	9	600	5.78	31	5'744	75	1	<1	4	14'153	1'554	67	21'111	<1	13	31	7'024	
180123_NIE_10	10	600	6.18	15	5'747	79	1	<1	<1	15'962	1'497	61	24'185	<1	17	27	7'489	
180123_NIE_11	11	600	6.37	12	4'545	80	1	<1	<1	13'512	1'268	56	20'181	<1	22	25	5'683	
180123_NIE_12	12	600	6.18	21	4'304	78	1	<1	<1	13'938	1'242	54	20'912	<1	23	25	5'338	
180123_NIE_13	13	600	6.03	20	3'635	83	1	<1	<1	13'569	1'242	54	22'250	<1	20	22	7'028	
180123_NIE_14	14	600	5.53	58	2'642	97	1	<1	1	13'756	1'280	54	25'040	<1	20	16	9'983	
180123_NIE_15	15	600	5.53	78	1'726	105	2	<1	2	11'736	1'026	53	21'438	<1	21	14	9'539	
180123_NIE_16	16	600	5.45	95	1'935	103	1	<1	5	11'559	1'022	52	21'949	<1	21	14	9'705	
180123_NIE_17	17	600	5.85	55	3'817	93	1	<1	9	12'558	1'089	47	25'217	<1	33	20	8'899	
180123_NIE_18	18	600	6.53	11	8'121	81	<1	<1	<1	12'712	1'067	37	23'988	<1	62	37	4'065	
180123_NIE_19	19	600	6.80	16	10'873	75	<1	<1	<1	12'928	1'087	30	23'655	<1	53	48	1'690	
180123_NIE_20	20	450	6.91	14	9'397	63	<1	<1	<1	10'856	941	22	20'215	<1	53	40	1'000	14.20 h

Abkürzung	Nr.	ml	pH	Al mg/L	Ca mg/L	Cd mg/L	Co mg/L	Cu mg/L	Fe mg/L	K mg/L	Mg mg/L	Mn mg/L	Na mg/L	Ni mg/L	Pb mg/L	Sr mg/L	Zn mg/L	Zeit
180212_NIE_01	1	600	1.20	1'789	2'667	54	1.6	573	196	6'251	1'105	53	13'834	5.1	939	14	9'045	5.30 h
180212_NIE_02	2	600	3.48	1'137	2'064	71	1.7	760	33	8'219	1'079	52	16'550	5.1	1'104	10	9'965	
180212_NIE_03	3	600	4.58	402	2'586	80	1.5	624	4	9'598	1'122	49	18'437	4.4	1'125	11	9'958	
180212_NIE_04	4	600	5.34	104	2'958	90	1.5	225	<1	9'744	1'032	50	17'264	3.9	1'257	15	7'514	
180212_NIE_05	5	600	5.64	44	4'678	92	1.4	23	<1	12'417	1'304	49	21'339	3.4	999	19	7'578	
180212_NIE_06	6	600	5.74	37	5'358	91	1.3	15	<1	12'648	1'289	49	20'740	2.9	831	21	6'433	
180212_NIE_07	7	600	5.58	50	5'655	87	1.3	15	<1	11'813	1'227	48	19'632	2.8	828	22	5'775	
180212_NIE_08	8	600	5.28	93	7'420	93	1.5	21	<1	14'140	1'568	57	22'774	3.6	872	27	6'575	
180212_NIE_09	9	600	5.58	55	7'944	85	1.4	11	<1	12'066	1'438	55	21'414	2.8	581	28	5'961	
180212_NIE_10	10	600	6.00	27	7'815	82	1.2	15	<1	10'606	1'286	51	19'477	1.6	322	30	5'293	
180212_NIE_11	11	600	5.44	81	6'729	91	1.3	119	<1	10'704	1'249	50	19'582	2.7	992	28	6'558	
180212_NIE_12	12	600	4.88	274	3'699	98	1.5	509	6	9'647	1'102	52	16'187	3.9	1'271	21	7'992	
180212_NIE_13	13	600	5.14	223	1'404	105	1.5	565	1	13'196	1'241	53	24'380	4.0	1'249	8	12'342	
180212_NIE_14	14	600	5.72	62	1'692	120	1.5	92	<1	16'542	1'327	56	28'005	3.7	1'091	10	11'106	
180212_NIE_15	15	600	6.36	11	2'702	125	0.9	12	<1	16'450	1'310	55	26'704	2.1	839	16	7'204	
180212_NIE_16	16	600	6.28	9	2'515	117	0.5	106	<1	14'254	1'130	50	23'188	1.7	671	15	5'705	12.30 h

Abkürzung	Nr.	ml	pH	Al	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	Zn	Zeit
				mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
180213_NIE_01	1	600	3.84	524	10'460	69	2.0	19	240	9'945	1'510	79	19'369	2.6	350	38	5'380	4.50 h
180213_NIE_02	2	600	4.88	44	10'410	76	1.5	10	28	11'212	1'390	64	20'007	1.0	158	38	5'149	
180213_NIE_03	3	600	5.44	55	8'747	93	1.4	39	<1	12'290	1'396	58	21'299	1.9	723	35	6'209	
180213_NIE_04	4	600	4.72	193	6'181	98	1.6	224	9	10'920	1'250	61	18'913	4.0	1'353	30	6'898	
180213_NIE_05	5	600	4.74	254	5'060	99	1.6	455	15	11'755	1'317	62	20'127	4.8	1'202	24	8'197	
180213_NIE_06	6	600	5.58	63	6'516	106	1.7	89	<1	15'142	1'530	64	25'538	3.8	1'118	25	9'326	
180213_NIE_07	7	600	6.26	19	8'742	101	1.1	6	<1	14'347	1'394	56	24'657	1.0	213	32	6'768	
180213_NIE_08	8	600	6.18	25	11'713	87	1.0	8	<1	13'214	1'451	50	23'764	1.1	255	38	5'982	
180213_NIE_09	9	600	5.88	35	11'757	82	1.2	12	<1	11'663	1'440	51	21'148	1.9	494	39	5'771	
180213_NIE_10	10	600	5.64	54	9'816	96	1.6	53	<1	13'330	1'548	58	22'710	3.3	1'208	36	7'391	
180213_NIE_11	11	600	5.62	53	9'349	100	2.5	69	<1	13'571	1'581	62	22'833	4.7	1'369	35	7'857	
180213_NIE_12	12	600	5.72	41	10'880	98	1.8	18	<1	14'054	1'691	62	24'189	3.3	946	37	7'669	
180213_NIE_13	13	600	5.66	41	11'139	96	1.7	11	<1	13'509	1'601	62	22'340	2.8	740	39	6'594	
180213_NIE_14	14	600	5.34	68	11'270	97	1.8	15	<1	13'339	1'610	65	21'847	3.0	814	40	6'336	
180213_NIE_15	15	600	5.94	31	10'203	105	1.5	8	<1	14'330	1'523	66	21'909	2.3	624	41	5'704	
180213_NIE_16	16	600	6.24	24	11'106	105	1.0	46	<1	14'778	1'594	64	22'893	2.0	823	41	5'130	
180213_NIE_17	17	600	6.28	23	10'440	103	0.8	109	<1	13'886	1'507	62	21'642	2.2	769	40	4'525	12.15 h

Abkürzung	Nr.	ml	pH	Al	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	Zn	Zeit
				mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
180221_NIE_01	1	600	2.74	1'728	9'087	67	3	290	338	13'412	1'938	91	24'563	6.1	938	27	6'798	5.30 h
180221_NIE_02	2	600	4.41	305	10'625	86	3	484	12	14'541	1'953	88	26'489	7.4	952	26	7'572	
180221_NIE_03	3	600	4.76	153	5'539	115	2	523	0	14'723	1'485	71	26'047	6.8	1'031	22	8'752	
180221_NIE_04	4	600	4.87	116	5'790	124	2	447	<1	21'210	1'609	56	37'906	4.7	885	16	11'993	
180221_NIE_05	5	600	4.85	121	3'750	125	2	381	<1	18'631	1'430	54	31'223	4.6	792	15	11'981	
180221_NIE_06	6	600	4.67	178	2'568	120	2	481	<1	18'387	1'417	54	31'741	5.1	1'003	11	13'319	
180221_NIE_07	7	600	4.97	118	2'093	107	2	122	<1	18'374	1'431	52	32'874	4.1	887	7	12'721	
180221_NIE_08	8	600	5.50	33	2'252	111	2	401	<1	20'713	1'558	57	36'125	4.1	873	10	11'071	
180221_NIE_09	9	600	5.63	35	2'760	114	2	29	<1	19'612	1'634	63	33'806	4.3	758	16	9'154	
180221_NIE_10	10	600	5.61	33	3'127	115	2	27	<1	21'047	1'775	64	35'936	4.2	803	15	9'680	
180221_NIE_11	11	600	5.06	106	8'450	88	2	266	<1	14'807	1'639	66	25'933	4.7	918	23	7'977	
180221_NIE_12	12	600	4.70	218	5'803	85	2	424	<1	14'416	1'540	58	27'593	5.4	828	17	11'154	
180221_NIE_13	13	600	4.46	429	4'189	81	3	598	<1	13'767	1'350	52	26'315	5.0	910	14	11'827	
180221_NIE_14	14	600	4.27	528	4'756	76	3	566	<1	13'702	1'406	51	27'549	4.6	849	13	12'740	
180221_NIE_15	15	600	4.64	307	5'483	79	2	420	1	13'472	1'437	53	26'674	4.5	1'037	16	11'004	
180221_NIE_16	16	600	4.67	276	7'248	87	2	463	3	15'019	1'685	59	28'630	5.0	944	20	10'239	
180221_NIE_17	17	600	5.21	48	11'605	89	2	42	<1	18'348	1'829	58	31'585	2.5	710	29	8'845	
180221_NIE_18	18	600	6.20	25	15'841	81	<1	3	<1	21'267	1'924	46	35'913	<0.1	67	41	7'443	13.30 h

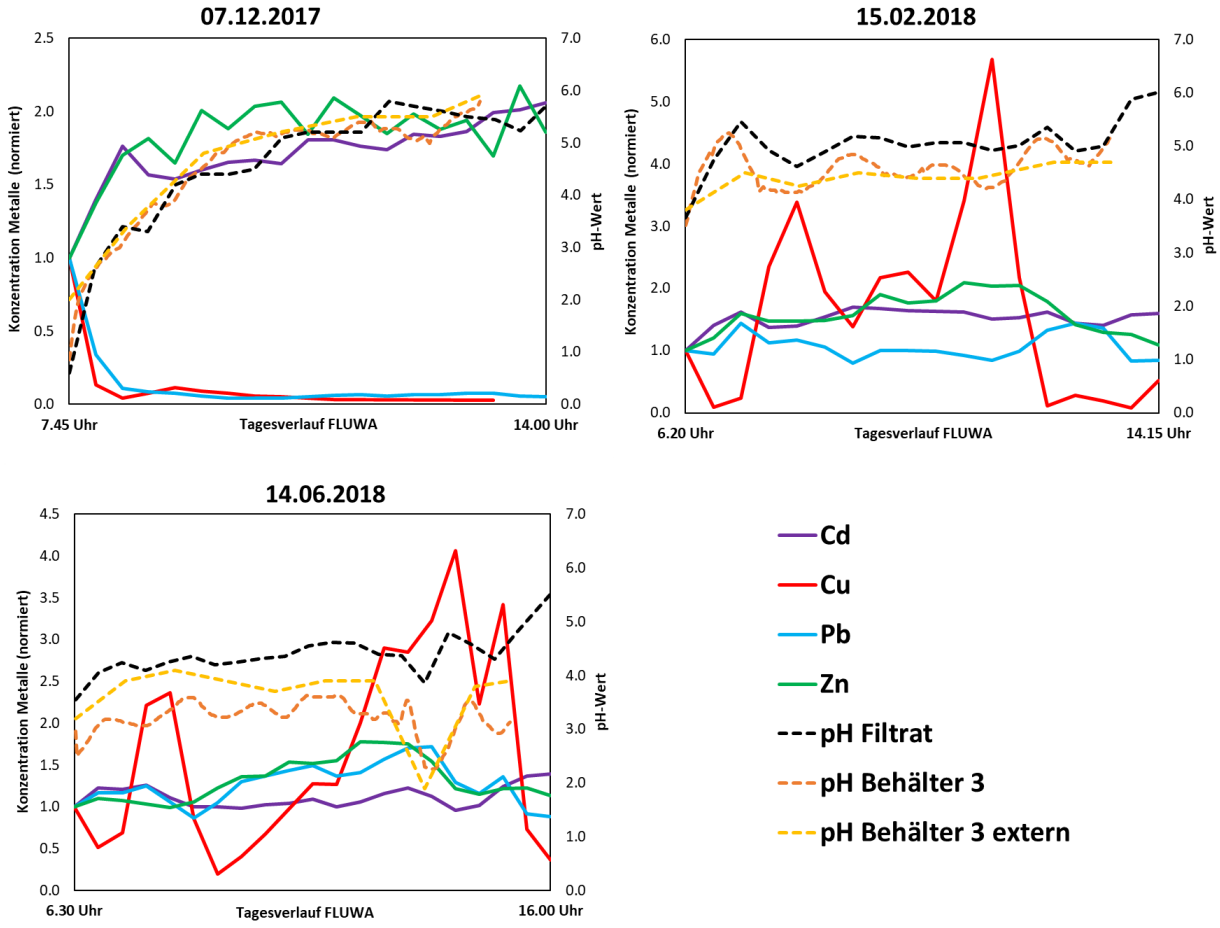
Abkürzung	Nr.	ml	pH	Al	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	Zn	Zeit
				mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
180227_NIE_01	1	600	2.70	2'134	5'148	78	2	527	323	12'102	1'791	97	24'067	6.3	1'109	23	6'255	6.40 h
180227_NIE_02	2	600	3.76	756	4'033	90	2	515	102	11'871	1'564	90	22'060	6.4	1'047	20	5'957	
180227_NIE_03	3	600	4.09	586	4'402	95	2	600	48	14'312	1'741	83	25'461	6.0	1'216	19	7'016	
180227_NIE_04	4	600	4.14	529	4'477	94	2	571	36	13'542	1'687	79	24'472	5.9	1'213	19	6'744	
180227_NIE_05	5	600	4.57	235	5'521	92	1	542	6	13'995	1'645	76	24'737	4.4	1'174	19	6'152	
180227_NIE_06	6	600	4.66	162	4'420	94	2	459	3	13'458	1'580	76	23'794	4.6	1'064	18	6'245	
180227_NIE_07	7	600	4.50	250	3'449	105	2	465	14	14'602	1'592	78	25'026	5.8	1'111	18	6'978	
180227_NIE_08	8	600	4.20	381	3'748	104	2	567	20	14'117	1'646	79	25'497	6.0	1'030	21	7'170	
180227_NIE_09	9	600	4.49	240	3'067	110	2	468	9	12'030	1'341	81	21'142	6.2	793	22	6'174	
180227_NIE_10	10	600	4.61	238	2'810	119	2	550	5	14'450	1'446	76	24'924	5.6	866	19	7'668	
180227_NIE_11	11	600	4.52	281	2'401	120	2	570	8	15'845	1'539	70	27'123	5.0	936	15	8'615	
180227_NIE_12	12	600	4.59	243	2'180	122	2	526	9	16'706	1'537	70	27'953	5.2	985	17	8'761	
180227_NIE_13	13	600	4.93	128	2'741	113	2	272	1	15'058	1'428	68	25'716	4.5	1'035	17	7'589	
180227_NIE_14	14	600	5.77	26	6'547	94	1	13	<1	16'458	1'552	60	28'186	1.6	574	26	6'811	
180227_NIE_15	15	600	6.26	23	10'390	70	<1	3	<1	16'291	1'538	45	28'305	<0.1	64	33	4'985	
180227_NIE_16	16	600	6.41	24	13'040	60	<1	2	<1	16'383	1'515	35	29'107	<0.1	60	39	3'843	
180227_NIE_17	17	600	6.49	31	15'404	56	<1	2	<1	16'371	1'500	29	29'618	<0.1	56	42	3'037	
180227_NIE_18	18	600	6.58	31	16'373	55	<1	1	<1	16'150	1'405	24	28'945	<0.1	58	44	2'275	
180227_NIE_19	19	600	6.79	32	17'551	68	<1	1	<1	16'614	1'237	16	29'701	<0.1	50	54	901	15.00 h

9.3 Betriebsversuche

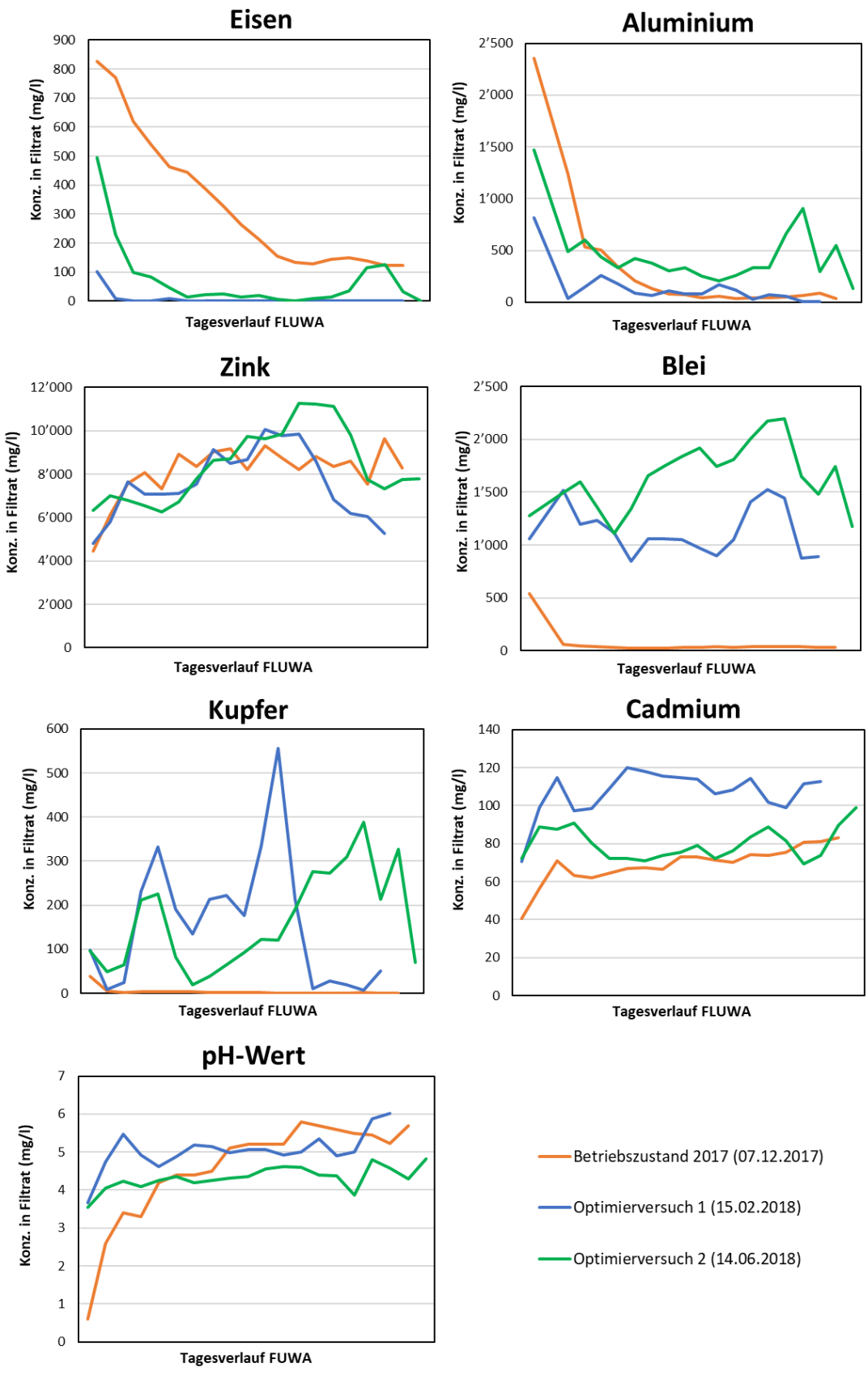
Tabelle 7: Betriebsversuche mit den jeweiligen Betriebsbedingungen.

Datum	Bezeichnung	L/S	Anpassung Betriebsparameter
07.12.2017	Betriebszustand 2017	3.0	Betriebszustand 2017
15.02.2018	Optimierungsversuch 1	2.7	40 L H_2O_2/t FA + Lufteindüsung
14.06.2018	Optimierungsversuch 2	4.0	40 L H_2O_2/t FA, erhöhtes L/S, tiefer pH

9.3.1 Konzentrationsverläufe des Filtrats nach Tagen



9.3.2 *Konzentrationsverläufe des Aschefiltrats nach Element*



9.3.3 Rohdaten Aschefiltrat

Abkürzung	Nr.	ml	pH	Al	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	Zn	Zeit
				mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
171207_NIE_01	1	440	0.6	2'358	6'980	40	2	39	827	5'553	1'088	81	10'516	3.9	543	26	4'443	07.45 h
171207_NIE_02	2	440	2.6	2'096	9'540	56	3	5	771	7'966	1'661	97	15'163	2.2	184	33	6'120	
171207_NIE_03	3	440	3.4	1'238	10'492	71	3	2	621	9'594	1'822	104	17'749	0.6	60	44	7'562	
171207_NIE_04	4	440	3.3	535	10'277	63	3	3	540	9'620	1'737	86	17'682	<0.1	47	38	8'078	
171207_NIE_05	5	540	4.2	509	8'970	62	3	4	462	8'544	1'705	79	15'974	<0.1	41	40	7'322	
171207_NIE_06	6	440	4.4	338	10'142	65	3	3	443	9'915	1'720	80	18'712	<0.1	30	38	8'917	
171207_NIE_07	7	440	4.4	207	8'919	67	3	3	390	10'164	1'576	78	18'340	<0.1	24	38	8'368	
171207_NIE_08	8	440	4.5	130	8'458	67	2	2	327	10'900	1'646	74	20'381	<0.1	23	34	9'049	
171207_NIE_09	9	440	5.1	84	7'847	66	2	2	264	11'525	1'680	68	21'723	<0.1	24	32	9'166	
171207_NIE_10	10	440	5.2	70	6'366	73	2	2	213	10'516	1'408	68	20'437	<0.1	30	32	8'205	
171207_NIE_11	11	440	5.2	47	6'906	73	2	1	154	13'022	1'692	66	23'899	<0.1	33	30	9'304	
171207_NIE_12	12	440	5.2	59	6'481	71	2	<1	134	12'582	1'586	65	22'680	<0.1	36	28	8'761	
171207_NIE_13	13	440	5.8	36	6'050	70	2	<1	130	11'572	1'500	62	21'179	<0.1	30	28	8'226	
171207_NIE_14	14	440	5.7	43	6'512	74	2	<1	144	11'772	1'529	63	22'296	<0.1	35	29	8'809	
171207_NIE_15	15	440	5.6	45	6'176	74	2	<1	149	11'260	1'601	63	21'183	<0.1	37	28	8'353	
171207_NIE_16	16	440	5.5	53	6'230	75	2	<1	140	12'211	1'571	63	22'264	<0.1	40	28	8'621	
171207_NIE_17	17	440	5.5	69	5'493	81	2	1	123	10'914	1'357	68	19'276	<0.1	41	32	7'546	
171207_NIE_18	18	440	5.2	92	7'900	81	2	<1	123	13'907	1'773	70	23'970	<0.1	32	33	9'651	
171207_NIE_19	19	440	5.7	39	7'308	83	2.2	<1	91	12'712	1'626	71	21'573	<0.1	29	37	8'268	14.00 h

Abkürzung	Nr.	ml	pH	Al	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	Zn	Zeit
				mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
180215_NIE_01	1	600	3.7	819	5'633	71	1.3	98	101	8'927	1'189	70	16'798	4.0	1'059	24	4'811	6.20 h
180215_NIE_02	2	600	4.7	93	7'833	99	1.4	9	10	14'217	1'270	65	24'912	3.7	1'007	24	5'793	
180215_NIE_03	3	600	5.5	33	5'582	115	1.4	24	<1	17'274	1'424	60	26'884	3.7	1'520	23	7'659	
180215_NIE_04	4	600	4.9	146	4'521	97	1.2	231	1	13'503	1'254	55	22'125	4.4	1'197	19	7'073	
180215_NIE_05	5	600	4.6	257	5'992	99	1.4	333	8	13'983	1'403	59	23'969	4.9	1'235	25	7'088	
180215_NIE_06	6	600	4.9	178	5'598	109	1.6	191	1	13'696	1'344	63	21'986	5.1	1'116	28	7'125	
180215_NIE_07	7	600	5.2	89	3'966	120	1.6	135	<1	13'203	1'218	62	20'756	5.3	844	31	7'540	
180215_NIE_08	8	600	5.2	67	4'096	118	1.4	213	<1	16'001	1'351	60	24'910	5.0	1'061	20	9'153	
180215_NIE_09	9	600	5.0	110	5'385	116	1.5	222	<1	16'423	1'432	62	25'645	5.3	1'057	23	8'487	
180215_NIE_10	10	600	5.1	81	5'508	115	1.5	177	<1	16'366	1'464	62	25'592	4.9	1'048	23	8'674	
180215_NIE_11	11	600	5.1	83	4'837	114	1.4	335	<1	17'211	1'548	60	27'518	5.1	974	20	10'052	
180215_NIE_12	12	600	4.9	170	3'919	106	1.4	557	<1	15'236	1'390	58	24'300	5.5	896	19	9'776	
180215_NIE_13	13	600	5.0	116	4'708	108	1.5	213	<1	16'015	1'437	59	25'903	5.0	1'048	20	9'856	
180215_NIE_14	14	600	5.4	31	5'360	114	1.4	11	<1	16'405	1'503	61	25'512	3.8	1'411	24	8'602	
180215_NIE_15	15	600	4.9	73	5'734	102	1.1	28	<1	14'887	1'392	56	22'789	3.6	1'523	24	6'828	
180215_NIE_16	16	600	5.0	60	5'328	99	1.1	19	<1	13'562	1'271	55	21'038	3.9	1'445	23	6'201	
180215_NIE_17	17	600	5.9	9	4'683	111	0.8	8	<1	17'310	1'273	49	25'872	2.7	877	20	6'051	
180215_NIE_18	18	600	6.0	4	4'664	113	0.5	51	<1	16'329	1'299	48	24'463	1.8	890	21	5'257	14.15 h

Abkürzung	Nr.	ml	pH	Al	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	Zn	Zeit
				mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
180614_NIE_01	1	600	3.6	1'472	6'316	72	<1	96	494	10'401	2'020	66	22'462	5.4	1'279	19	6'347	6.30 h
180614_NIE_02	2	600	4.1	712	5'057	89	<1	49	229	12'003	2'063	57	24'812	6.3	1'494	16	6'992	
180614_NIE_03	3	600	4.2	493	4'605	87	<1	66	98	12'300	1'952	50	24'062	4.5	1'493	13	6'805	
180614_NIE_04	4	600	4.1	599	4'499	91	<1	212	84	11'279	2'009	50	22'792	4.5	1'595	16	6'534	
180614_NIE_05	5	600	4.3	437	3'301	80	<1	226	45	10'701	1'733	44	22'845	4.4	1'354	11	6'271	
180614_NIE_06	6	600	4.4	332	2'602	72	<1	82	14	10'226	1'518	39	23'729	4.6	1'110	8	6'710	
180614_NIE_07	7	600	4.2	420	3'851	72	<1	19	23	10'462	1'646	44	22'904	4.5	1'342	12	7'773	
180614_NIE_08	8	600	4.3	375	4'785	71	<1	39	24	10'977	1'668	47	22'037	5.5	1'659	14	8'648	
180614_NIE_09	9	600	4.3	304	4'322	74	<1	64	15	10'579	1'639	48	21'390	<0.1	1'752	15	8'709	
180614_NIE_10	10	600	4.4	333	5'244	75	<1	93	19	11'619	1'658	49	22'296	4.2	1'835	15	9'735	
180614_NIE_11	11	600	4.6	255	4'912	79	<1	122	7	11'412	1'741	52	22'498	6.5	1'915	16	9'653	
180614_NIE_12	12	600	4.6	211	4'496	72	<1	121	2	11'472	1'588	48	22'860	<0.1	1'745	14	9'853	
180614_NIE_13	13	600	4.6	258	5'491	76	<1	191	8	13'324	1'733	51	25'483	5.9	1'807	16	11'266	
180614_NIE_14	14	600	4.4	332	5'667	84	<1	277	15	13'511	1'896	56	25'023	7.0	2'004	19	11'243	
180614_NIE_15	15	600	4.4	335	6'393	89	<1	272	35	13'739	1'989	60	25'274	5.8	2'176	20	11'115	
180614_NIE_16	16	600	3.9	665	9'381	81	<1	309	115	12'208	2'118	67	22'673	7.2	2'198	23	9'816	
180614_NIE_17	17	300	4.8	908	7'508	69	<1	389	127	10'089	1'965	66	21'163	6.8	1'649	22	7'740	
180614_NIE_18	18	600	4.6	298	5'376	74	<1	213	33	10'880	1'713	54	23'492	4.9	1'482	15	7'323	
180614_NIE_19	19	600	4.3	552	5'821	90	<1	327	58	12'083	2'045	60	24'794	6.4	1'742	18	7'750	
180614_NIE_20	20	600	4.8	131	4'377	99	<1	70	<1	13'706	1'859	55	26'844	4.3	1'176	15	7'775	
180614_NIE_21	21	300	5.5	<1	4'428	101	<1	35	<1	13'896	1'849	53	27'096	<0.1	1'126	14	7'211	16.00 h

9.3.4 Rohdaten Flugaschen und Aschefilterkuchen

Betriebszustand 2017 (07.12.2017)

Konzentration

Element	Zeit	Al	Ba	Br	Ca	Cd	Cl	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Ni	P	Pb	S	Sb	Si	Sn	Tl	Zn
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
171207_FANIE01	7.30 Uhr	29'530	1'916	2'558	152'500	320	94'150	681	2'927	18'350	55'700	997	129	3'794	8'895	63'730	2'057	70'060	1'266	9'917	46'830
171207_FANIE02	8.30 Uhr	27'390	2'931	3'765	132'700	251	92'310	1'080	2'887	21'330	47'990	847	135	3'635	10'310	42'080	3'001	124'300	1'722	10'010	76'940
171207_FANIE03	9.30 Uhr	27'340	2'858	3'977	126'700	255	94'700	1'033	2'909	20'030	49'450	861	128	3'774	10'490	41'930	3'109	123'500	1'821	9'654	78'460
171207_FANIE04	10.30 Uhr	27'910	2'593	4'015	128'800	273	95'830	1'101	2'920	20'490	49'640	879	140	3'690	10'680	43'870	3'213	130'100	1'889	9'988	80'300
171207_FANIE05	11.30 Uhr	30'170	2'256	3'587	147'800	282	94'990	795	2'708	17'760	51'500	865	124	4'058	9'282	50'210	2'602	96'190	1'477	10'270	59'170
171207_FANIE06	12.30 Uhr	30'460	1'845	3'281	147'800	317	97'020	648	2'648	16'100	53'980	893	115	3'854	8'743	55'930	2'420	74'790	1'300	9'958	51'800
171207_FANIE (Mittelwert)		**28'800**	**2'400**	**3'531**	**139'383**	**283**	**94'833**	**890**	**2'833**	**19'010**	**51'377**	**890**	**128**	**3'801**	**9'733**	**49'625**	**2'734**	**103'157**	**1'579**	**9'966**	**65'583**
171207_FANIE (Median)		**28'720**	**2'425**	**3'676**	**140'250**	**277**	**94'845**	**914**	**2'898**	**19'190**	**50'570**	**872**	**128**	**3'784**	**9'796**	**47'040**	**2'802**	**109'845**	**1'600**	**9'973**	**68'055**
171207_FANIE (Stabw)		**1'420**	**467**	**548**	**11'236**	**30**	**1'591**	**206**	**122**	**1'953**	**2'956**	**54**	**9**	**148**	**859**	**8'813**	**451**	**26'591**	**269**	**197**	**14'793**
171207_FANIE (RSD)		**5%**	**19%**	**16%**	**8%**	**11%**	**2%**	**23%**	**4%**	**10%**	**6%**	**6%**	**7%**	**4%**	**9%**	**18%**	**16%**	**26%**	**17%**	**2%**	**23%**
171207_FKNIE01		15'360	3'354	78	198'500	18	3'019	1'008	3'486	21'990	3'122	657	196	2'778	2'021	154'200	1'976	72'570	1'554	21'040	9'480
171207_FKNIE02		27'810	2'641	385	166'900	143	17'710	894	3'965	21'940	11'090	873	173	5'876	11'810	112'400	3'423	104'200	1'843	14'660	22'010
171207_FKNIE03		32'080	2'950	131	176'700	186	5'156	1'108	3'767	23'750	9'658	964	188	5'901	11'670	105'400	3'501	111'300	1'993	13'400	31'060
171207_FKNIE04		32'260	3'091	175	181'500	182	7'184	1'074	3'672	25'610	10'460	992	177	5'999	11'230	102'100	3'109	103'300	1'783	12'830	30'540
171207_FKNIE05		30'280	2'742	183	179'100	187	6'544	997	3'562	24'650	10'540	1'013	172	5'736	10'960	99'010	3'222	100'500	1'790	12'750	32'130
171207_FKNIE06		30'160	2'540	183	187'300	184	6'742	844	3'835	22'760	9'579	923	161	5'508	12'040	110'100	2'944	88'920	1'598	12'310	26'800
171207_FKNIE07		32'360	2'714	246	182'000	200	8'982	907	3'730	23'210	11'390	952	154	5'936	12'260	102'300	2'962	91'650	1'576	12'130	28'130
171207_FKNIE08		32'870	2'692	131	177'500	171	4'792	990	3'484	24'280	9'807	995	170	6'269	10'460	97'040	3'470	100'300	1'908	13'190	31'380
171207_FKNIE (Mittelwert)		**29'148**	**2'841**	**189**	**181'188**	**159**	**7'516**	**978**	**3'688**	**23'524**	**9'456**	**921**	**174**	**5'500**	**10'306**	**110'319**	**3'076**	**96'593**	**1'756**	**14'039**	**26'441**
171207_FKNIE (Median)		**31'180**	**2'728**	**179**	**180'300**	**183**	**6'643**	**993**	**3'701**	**23'480**	**10'134**	**958**	**173**	**5'889**	**11'450**	**103'850**	**3'166**	**100'400**	**1'787**	**13'010**	**29'335**

Massenverlust inerte Elemente

Element	Al	Ba	Br	Ca	Cd	Cl	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Ni	P	Pb	S	Sb	Si	Sn	Tl	Zn	Inerte Elemente
171207_FKNIE02	0.94	1.38	0.15	1.09	0.45	0.19	1.31	1.35	1.20	0.20	0.88	1.35	1.55	1.33	1.76	1.66	1.49	1.46	1.48	0.47	1.46
171207_FKNIE03	1.17	1.01	0.03	1.33	0.74	0.06	1.03	1.30	1.11	0.20	1.14	1.39	1.62	1.13	2.50	1.17	0.90	1.16	1.34	0.40	1.14
171207_FKNIE04	1.18	1.08	0.04	1.43	0.71	0.08	1.04	1.26	1.28	0.21	1.15	1.39	1.59	1.07	2.44	1.00	0.84	0.98	1.33	0.39	1.09
171207_FKNIE05	1.08	1.06	0.05	1.39	0.68	0.07	0.91	1.22	1.20	0.21	1.15	1.23	1.55	1.03	2.26	1.00	0.77	0.95	1.28	0.40	1.04
171207_FKNIE06	1.00	1.13	0.05	1.27	0.65	0.07	1.06	1.42	1.28	0.19	1.07	1.30	1.36	1.30	2.19	1.13	0.92	1.08	1.20	0.45	1.12
171207_FKNIE07	1.06	1.47	0.07	1.23	0.63	0.09	1.40	1.41	1.44	0.21	1.07	1.33	1.54	1.40	1.83	1.22	1.23	1.21	1.22	0.54	1.31
171207_FKNIE08	1.08	1.46	0.04	1.20	0.54	0.05	1.53	1.32	1.51	0.18	1.11	1.48	1.63	1.20	1.74	1.43	1.34	1.47	1.32	0.61	1.44
171207_FKNIE (Mittelwert)	**1.01**	**1.18**	**0.05**	**1.30**	**0.56**	**0.08**	**1.10**	**1.30**	**1.24**	**0.18**	**1.03**	**1.35**	**1.45**	**1.06**	**2.22**	**1.13**	**0.94**	**1.11**	**1.41**	**0.40**	**1.19**
171207_FKNIE (Median)	**1.09**	**1.13**	**0.05**	**1.29**	**0.66**	**0.07**	**1.09**	**1.28**	**1.22**	**0.20**	**1.10**	**1.35**	**1.56**	**1.17**	**2.21**	**1.13**	**0.91**	**1.12**	**1.30**	**0.43**	**1.15**

Extraktionsausbeute

Element	Al	Ba	Br	Ca	Cd	Cl	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Ni	P	Pb	S	Sb	Si	Sn	Tl	Zn
171207_FKNIE02	35%	5%	90%	25%	69%	87%	10%	7%	18%	86%	40%	8%	0%	9%	0%	0%	-2%	0%	0%	68%
171207_FKNIE03	0%	12%	97%	0%	35%	95%	10%	0%	2%	82%	0%	0%	0%	1%	0%	0%	21%	-2%	0%	65%
171207_FKNIE04	0%	0%	96%	0%	34%	93%	4%	0%	0%	81%	0%	0%	0%	1%	0%	8%	23%	10%	0%	64%
171207_FKNIE05	0%	0%	96%	0%	34%	93%	13%	0%	0%	80%	0%	0%	0%	1%	0%	3%	26%	9%	0%	61%
171207_FKNIE06	11%	0%	95%	0%	42%	94%	5%	0%	0%	83%	5%	0%	0%	0%	0%	0%	17%	3%	0%	60%
171207_FKNIE07	19%	0%	94%	6%	52%	93%	0%	0%	0%	84%	18%	0%	0%	0%	0%	6%	6%	7%	0%	58%
171207_FKNIE08	25%	0%	97%	17%	63%	97%	0%	0%	0%	87%	23%	0%	0%	17%	0%	1%	7%	0%	0%	58%
171207_FKNIE (Mittelwert)	**15%**	**0%**	**95%**	**0%**	**53%**	**93%**	**7%**	**0%**	**0%**	**84%**	**13%**	**0%**	**0%**	**11%**	**0%**	**5%**	**21%**	**6%**	**0%**	**66%**
171207_FKNIE (Median)	**6%**	**2%**	**96%**	**0%**	**43%**	**94%**	**6%**	**0%**	**0%**	**83%**	**5%**	**0%**	**0%**	**0%**	**0%**	**2%**	**21%**	**3%**	**0%**	**63%**

Optimierungsversuch 1 (15.02.2018)

Konzentration

Element	Zeit	Al	Ba	Br	Ca	Cd	Cl	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Ni	P	Pb	S	Sb	Si	Sn	Ti	Zn
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
180215_FANIE_01	6.10 Uhr	25'210	1877	2055	131'700	376.9	97'550	693.6	2'780	16'980	58'290	957.4	131	3520	9'105	59'940	1'764	56'100	1'308	8'400	43'340
180215_FANIE_02	6.35 Uhr	27'370	2044	3346	133'500	365.5	99'530	609.6	3'118	22'370	58'480	1'011	150.9	3794	10'780	65'260	2'403	62'960	1'621	8'152	49'510
180215_FANIE_03	7.10 Uhr	27'440	2001	4903	124'000	364.5	101'400	504.6	3'372	17'970	58'360	868.6	154.1	3629	12'420	64'130	3'153	61'750	1'800	7'866	61'100
180215_FANIE_04	7.20 Uhr	27'330	2070	2216	146'300	387.2	99'200	674.8	3'699	19'920	59'370	1'044	143.7	3910	9'019	68'120	1'790	61'920	1'463	8'453	41'470
180215_FANIE_05	8.15 Uhr	26'750	2049	4574	125'500	364.3	99'580	528.4	3'319	19'090	57'370	889.2	160	3680	12'170	62'500	2'977	60'510	1'782	7'930	58'700
180215_FANIE_06	8.45 Uhr	28'680	2045	5271	119'400	383.6	107'400	574.3	3'474	18'250	61'970	945.1	162.1	3740	12'670	67'200	3'250	66'500	1'912	7'761	63'860
180215_FANIE_07	9.00 Uhr	27'240	2009	2154	138'200	376.3	97'620	690.2	2'714	22'120	59'710	1'037	139.9	3878	8'991	65'510	1'742	61'720	1'410	8'487	41'730
180215_FANIE_08	9.40 Uhr	28'220	2078	2131	147'700	375.1	96'040	681.7	2'706	21'990	58'710	1'054	174.9	4000	8'985	69'490	1'795	64'150	1'412	8'680	41'260
180215_FANIE_09	10.05 Uhr	26'770	1996	4639	124'600	365.8	100'300	558.4	3'301	18'810	57'890	895.9	146.1	3704	12'190	62'720	3'066	61'600	1'805	7'985	59'120
180215_FANIE_10	10.15 Uhr	27'150	1951	4674	118'500	366.6	104'100	585.7	3'343	18'300	60'460	859.1	145	3706	12'080	63'540	3'076	62'860	1'786	7'957	60'050
180215_FANIE_11	11.15 Uhr	28'160	1'883	2'097	140'800	370.9	97'130	691.8	2'737	21'500	59'160	1'059	142.7	3'773	9'498	67'100	3'728	63'970	1'372	8'403	41'080
180215_FANIE_12	12.30 Uhr	26'480	1'904	2'127	136'600	381.7	98'160	640.2	2'794	21'330	59'400	1'091	131.1	3'729	9'498	63'440	1'802	61'150	1'384	8'144	42'870
180215_FANIE_13	13.15 Uhr	29'160	2'101	2'368	145'000	368.6	96'380	702.1	2'827	21'300	59'820	1'061	150	4'079	8'728	69'460	1'777	66'380	1'491	8'608	41'020
180215_FANIE (Mittelwert)		**27'383**	**2'001**	**3'273**	**133'215**	**373**	**99'584**	**626**	**3'014**	**19'995**	**59'153**	**982**	**149**	**3'780**	**10'433**	**65'247**	**2'333**	**62'428**	**1'580**	**8'217**	**49'624**
180215_FANIE (Median)		**27'330**	**2'009**	**2'368**	**133'500**	**371**	**99'200**	**640**	**2'827**	**19'920**	**59'160**	**1'011**	**146**	**3'740**	**9'498**	**65'260**	**1'802**	**61'920**	**1'491**	**8'152**	**49'340**
180215_FANIE (Stabw)		**1'025**	**75**	**1'318**	**10'174**	**8**	**3'203**	**69**	**307**	**1'853**	**1'201**	**83**	**12**	**153**	**1'625**	**2'875**	**661**	**2'666**	**210**	**304**	**9'339**
180215_FANIE (RSD)		**4%**	**4%**	**40%**	**8%**	**2%**	**3%**	**11%**	**10%**	**9%**	**2%**	**8%**	**8%**	**4%**	**16%**	**4%**	**28%**	**4%**	**13%**	**4%**	**19%**
180215_FKNIE_01		28'160	2'833	67.9	183'900	25.7	2'784	967.4	1'447	31'040	5'487	989.4	159.8	7'108	2'408	130'800	2'819	114'400	2'164	14'840	17'270
180215_FKNIE_02		37'510	2'730	69.9	193'600	47.2	2'797	964.8	3'721	27'580	6'670	1'145	174.8	6'486	7'388	112'600	2'563	81'070	1'927	11'810	23'940
180215_FKNIE_03		35'680	2'595	90	189'900	43.2	3'344	903.4	3'859	26'520	6'660	1'149	157	6'129	6'106	108'500	2'899	77'230	2'039	11'490	26'930
180215_FKNIE_04		32'950	2'521	67.3	185'500	33.5	2'503	875.4	3'161	24'610	6'056	1'052	148.5	5'349	3'894	114'100	3'277	76'550	2'269	11'440	27'080
180215_FKNIE_05		35'310	2'662	119.3	186'300	34.4	3'630	886	3'271	26'140	6'554	1'106	155.9	5'650	4'126	114'100	3'415	80'830	2'306	11'790	27'610
180215_FKNIE_06		36'220	2'648	317.3	179'800	44.5	9'322	984.1	2'894	25'630	8'925	1'064	168.4	6'075	4'105	114'300	3'112	85'500	2'326	11'930	26'050
180215_FKNIE_07		35'380	2'585	144.9	188'400	33.1	4'371	892.2	3'618	24'820	6'817	1'068	149.2	5'606	3'626	118'000	2'817	79'080	2'034	11'170	24'950
180215_FKNIE_08		34'570	2'582	190.7	184'700	35.8	5'295	851.4	3'628	26'420	7'596	1'053	172.9	5'487	4'283	111'400	3'218	78'290	2'165	11'620	27'860
180215_FKNIE_09		38'240	2'578	102.5	189'000	34.1	3'224	937.3	3'032	27'780	6'698	1'102	166.6	5'857	3'845	118'100	3'119	88'210	2'077	11'430	26'070
180215_FKNIE_10		37'780	2'645	113.9	189'500	35.3	3'745	987.9	3'385	26'460	6'842	1'095	175.7	5'836	3'611	117'100	2'896	84'840	2'052	12'070	25'420
180215_FKNIE_11		35'310	2'750	265	180'900	42.7	7'122	861.5	2'099	26'160	7'740	1'036	167.8	5'781	4'225	111'400	3'784	84'400	2'412	11'820	29'630
180215_FKNIE_12		37'600	2'458	212.7	185'700	40.5	7'344	823.1	4'039	24'950	8'309	1'109	159.5	5'890	7'324	106'200	3'035	79'110	1'958	11'880	26'240
180215_FKNIE_13		40'510	2'484	133.3	188'800	35.4	5'112	844.9	3'738	26'810	8'288	1'088	172.4	5'782	5'228	107'800	2'311	83'460	1'671	11'650	23'060
180215_FKNIE_14		39'530	2'658	132.2	193'300	48.1	5'897	893.1	3'420	28'570	9'444	1'201	175.5	6'038	6'549	105'500	1'991	78'280	1'504	11'140	27'120
180215_FKNIE_15		61'530	2'687	316	106'200	71	10'430	947	4'469	33'640	27'950	1'253	160	8'353	10'100	44'840	5'422	169'300	4'163	13'580	56'710
180215_FKNIE (Mittelwert)		**37'752**	**2'628**	**156**	**181'700**	**40**	**5'128**	**908**	**3'319**	**27'135**	**8'536**	**1'101**	**164**	**6'095**	**5'121**	**108'983**	**3'112**	**89'370**	**2'204**	**11'977**	**27'729**
180215_FKNIE (Median)		**36'220**	**2'645**	**132**	**186'300**	**36**	**4'371**	**893**	**3'420**	**26'460**	**6'842**	**1'095**	**167**	**5'857**	**4'225**	**112'600**	**3'035**	**81'070**	**2'077**	**11'790**	**26'240**

Massenverlust inerte Elemente

Element	Al	Ba	Br	Ca	Cd	Cl	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Ni	P	Pb	S	Sb	Si	Sn	Ti	Zn	Inerte Elemente
180215_FKNIE_02	1.49	1.45	0.03	1.47	0.13	0.03	1.39	1.34	1.62	0.11	1.20	1.33	1.84	0.81	1.88	1.45	1.45	1.47	1.41	0.55	1.44
180215_FKNIE_03	1.30	1.27	0.03	1.42	0.12	0.03	1.48	1.24	1.19	0.11	1.14	1.04	1.62	0.57	1.66	1.21	1.23	1.26	1.41	0.54	1.33
180215_FKNIE_04	1.20	1.26	0.01	1.50	0.09	0.02	1.73	0.94	1.37	0.10	1.21	0.96	1.47	0.31	1.78	1.04	1.24	1.26	1.45	0.44	1.35
180215_FKNIE_05	1.29	1.29	0.05	1.27	0.09	0.04	1.31	1.21	1.31	0.11	1.06	1.08	1.45	0.46	1.67	1.91	1.31	1.58	1.39	0.67	1.50
180215_FKNIE_06	1.35	1.29	0.07	1.43	0.12	0.09	1.86	0.87	1.34	0.16	1.20	1.05	1.65	0.34	1.83	1.05	1.41	1.31	1.50	0.44	1.40
180215_FKNIE_07	1.23	1.26	0.03	1.58	0.09	0.04	1.55	1.04	1.36	0.11	1.13	0.92	1.50	0.29	1.76	1.19	1.19	1.06	1.44	0.39	1.24
180215_FKNIE_08	1.27	1.29	0.09	1.34	0.10	0.05	1.23	1.34	1.19	0.13	1.02	1.24	1.41	0.48	1.70	1.85	1.27	1.54	1.37	0.67	1.45
180215_FKNIE_09	1.36	1.24	0.05	1.28	0.09	0.03	1.37	1.12	1.26	0.11	1.05	0.95	1.46	0.43	1.70	1.74	1.38	1.47	1.32	0.63	1.43
180215_FKNIE_10	1.41	1.33	0.02	1.52	0.10	0.04	1.77	1.03	1.41	0.12	1.22	1.20	1.58	0.30	1.87	0.94	1.38	1.14	1.51	0.43	1.34
180215_FKNIE_11	1.30	1.41	0.06	1.53	0.12	0.07	1.47	0.63	1.43	0.13	1.21	1.16	1.56	0.35	1.75	1.23	1.34	1.35	1.49	0.49	1.39
180215_FKNIE_12	1.34	1.31	0.10	1.32	0.11	0.08	1.19	1.48	1.16	0.14	1.05	1.12	1.56	0.81	1.58	1.76	1.24	1.43	1.41	0.64	1.42
180215_FKNIE_13	1.53	1.30	0.06	1.38	0.09	0.05	1.32	1.34	1.26	0.14	1.00	1.32	1.55	0.55	1.70	1.28	1.36	1.21	1.43	0.54	1.31
180215_FKNIE_14	1.35	1.27	0.06	1.33	0.13	0.06	1.27	1.21	1.34	0.12	1.13	1.17	1.48	0.75	1.52	1.12	1.18	1.01	1.29	0.66	1.19
180215_FKNIE (Mittelwert)	**1.38**	**1.31**	**0.05**	**1.36**	**0.11**	**0.05**	**1.45**	**1.10**	**1.36**	**0.14**	**1.12**	**1.11**	**1.61**	**0.49**	**1.67**	**1.33**	**1.43**	**1.39**	**1.46**	**0.56**	**1.39**
180215_FKNIE (Median)	**1.33**	**1.32**	**0.06**	**1.40**	**0.10**	**0.04**	**1.40**	**1.21**	**1.33**	**0.12**	**1.08**	**1.14**	**1.57**	**0.44**	**1.73**	**1.68**	**1.31**	**1.39**	**1.45**	**0.61**	**1.45**

Extraktionsausbeute

Element	Al	Ba	Br	Ca	Cd	Cl	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Ni	P	Pb	S	Sb	Si	Sn	Ti	Zn
180215_FKNIE_02	0%	0%	98%	0%	91%	98%	3%	7%	0%	92%	17%	7%	0%	43%	0%	0%	0%	0%	2%	62%
180215_FKNIE_03	2%	4%	98%	0%	91%	97%	0%	7%	11%	91%	14%	21%	0%	57%	0%	9%	7%	5%	0%	59%
180215_FKNIE_04	11%	7%	99%	0%	93%	98%	0%	31%	0%	92%	10%	29%	0%	77%	0%	23%	8%	7%	0%	67%
180215_FKNIE_05	14%	14%	96%	15%	94%	98%	12%	19%	12%	93%	29%	27%	3%	69%	0%	0%	13%	0%	7%	55%
180215_FKNIE_06	3%	8%	95%	0%	91%	93%	0%	38%	4%	89%	15%	25%	0%	76%	0%	25%	0%	7%	0%	68%
180215_FKNIE_07	0%	0%	98%	0%	93%	97%	0%	16%	0%	91%	9%	26%	0%	77%	0%	30%	4%	14%	0%	68%
180215_FKNIE_08	13%	12%	94%	8%	93%	96%	15%	8%	18%	91%	30%	15%	3%	67%	0%	0%	13%	0%	6%	54%
180215_FKNIE_09	5%	13%	97%	10%	94%	98%	4%	22%	12%	92%	27%	33%	0%	70%	0%	0%	4%	0%	8%	56%
180215_FKNIE_10	0%	1%	98%	0%	93%	97%	0%	23%	0%	91%	9%	10%	0%	78%	0%	29%	0%	15%	0%	68%
180215_FKNIE_11	0%	0%	96%	0%	92%	95%	0%	55%	0%	91%	13%	17%	0%	75%	0%	11%	3%	3%	0%	64%
180215_FKNIE_12	6%	8%	93%	7%	92%	95%	16%	0%	19%	90%	26%	21%	0%	43%	0%	0%	13%	0%	0%	55%
180215_FKNIE_13	0%	0%	95%	0%	93%	96%	0%	0%	4%	89%	24%	0%	0%	58%	0%	2%	0%	8%	0%	59%
180215_FKNIE_14	0%	0%	95%	0%	89%	95%	0%	0%	0%	90%	5%	2%	0%	37%	0%	6%	1%	15%	0%	45%
180215_FKNIE (Mittelwert)	**1%**	**6%**	**97%**	**2%**	**92%**	**96%**	**0%**	**21%**	**2%**	**90%**	**19%**	**20%**	**0%**	**65%**	**0%**	**4%**	**0%**	**0%**	**0%**	**60%**
180215_FKNIE (Median)	**8%**	**9%**	**96%**	**4%**	**93%**	**97%**	**4%**	**16%**	**8%**	**92%**	**25%**	**21%**	**0%**	**69%**	**0%**	**0%**	**10%**	**4%**	**0%**	**58%**

Optimierungsversuch 2 (14.06.2018)

Konzentration

Element	Zeit	Al	Ba	Br	Ca	Cd	Cl	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Ni	P	Pb	S	Sb	Si	Sn	Ti	Zn
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
180614_FANIE_01	6.15 Uhr	30'450	2331	2328	140'900	378.6	96'710	689.2	2'874	18'160	53'040	863.6	152.3	3887	9'222	75'240	2'586	70'710	1509	11'510	45'010
180614_FANIE_02	6.45 Uhr	29'260	2078	2097	140'900	369.1	93'970	648	2'799	17'750	49'990	867	126.5	3456	8'752	70'970	2'513	67'180	1318	11'360	44'520
180614_FANIE_03	7.15 Uhr	29'750	2420	2429	148'300	376.9	95'150	631.8	2'794	17'700	53'140	839.7	141.1	4017	9'327	81'990	2'599	71'050	1560	11'270	44'870
180614_FANIE_04	7.45 Uhr	30'390	2118	3316	141'400	372.2	97'350	580.4	2'929	17'280	52'420	838	132.8	3649	10'060	77'180	2'844	70'330	1436	10'690	53'670
180614_FANIE_05	8.15 Uhr	31'020	1877	4498	148'600	273.7	89'820	542.8	2'645	19'060	49'080	809.9	125.8	3726	9'274	65'600	3'059	68'390	1298	9'586	55'410
180614_FANIE_06	8.45 Uhr	30'120	2342	4201	141'300	268.3	91'270	668.6	2'712	22'660	51'340	883.1	148.3	4332	10'520	72'400	3'163	71'490	1451	9'561	56'660
180614_FANIE_07	9.15 Uhr	30'200	2375	3791	152'100	288.4	88'730	630	2'754	21'370	50'250	874	146.7	4325	10'620	76'090	3'192	72'270	1437	10'320	54'410
180614_FANIE_08	9.45 Uhr	29'470	2392	3893	148'900	269.1	88'110	595.2	2'736	19'390	49'990	827	143.8	4131	11'160	73'810	3'203	68'150	1410	9'978	57'430
180614_FANIE_09	10.15 Uhr	29'410	2200	3912	138'000	288.3	92'990	688.6	2'846	21'170	51'790	894	159.8	4069	10'980	71'360	3'214	68'940	1443	9'363	57'210
180614_FANIE_10	10.45 Uhr	28'580	2285	4013	138'600	284.1	92'930	670.8	2'762	21'990	51'630	948.2	145.7	4066	11'100	71'360	3'201	70'130	1448	9'153	57'990
180614_FANIE_11	11.15 Uhr	30'900	2'316	3'954	154'200	282.1	87'710	635.7	2'733	21'270	49'450	873	162.8	4'306	10'980	76'930	3'265	74'420	1'450	10'000	55'840
180614_FANIE_12	11.45 Uhr	27'890	2'195	3'751	150'300	287	86'530	567.5	2'743	19'250	48'870	836	134.4	3'927	10'800	73'520	3'231	68'070	1'350	9'771	55'290
180614_FANIE_13	12.15 Uhr	30'010	2'369	3'664	140'600	319	95'500	672.3	2'810	20'440	52'820	897	153.8	4'099	10'640	74'120	3'370	70'880	1'519	9'936	54'700
180614_FANIE_14	12.45 Uhr	29'990	2'080	2'647	145'600	373.8	100'300	738.6	2'778	19'160	52'130	955	133.6	4'019	9'269	75'320	3'163	69'970	1'466	10'580	46'230
180614_FANIE_15	13.15 Uhr	31'130	2'249	2'974	148'500	356.4	97'080	668.7	2'761	18'050	52'060	857	147	4'131	9'635	79'340	2'880	71'120	1'506	10'990	47'490
180614_FANIE_16	13.45 Uhr	31'440	2'272	2'582	153'600	365	97'030	665.2	2'687	18'230	52'950	913	133.2	4'030	9'300	81'940	2'829	71'570	1'481	10'940	44'860
180614_FANIE_17	14.15 Uhr	30'030	2'214	2'491	143'900	380.7	100'700	701.5	2'743	19'370	53'140	958	131.3	4'071	9'357	77'550	3'046	70'970	1'516	10'510	45'640
180614_FANIE_18	14.45 Uhr	31'270	2'126	2'640	148'900	372.7	99'440	722.8	2'755	18'480	51'810	958	128.5	3'959	9'230	76'360	3'195	70'360	1'469	10'710	46'200
180614_FANIE_19	15.15 Uhr	32'390	2'130	2'636	146'400	366.7	99'990	737.3	2'766	18'510	53'050	997	141.2	4'172	9'393	78'160	3'146	71'640	1'524	10'470	45'900
180614_FANIE (Mittelwert)		**30'195**	**2'230**	**3'254**	**145'842**	**330**	**94'279**	**656**	**2'770**	**19'436**	**51'524**	**889**	**142**	**4'020**	**9'980**	**75'223**	**3'037**	**70'402**	**1'452**	**10'353**	**51'017**
180614_FANIE (Median)		**30'120**	**2'249**	**3'316**	**146'400**	**356**	**95'150**	**669**	**2'761**	**19'160**	**51'810**	**874**	**141**	**4'066**	**9'635**	**75'320**	**3'163**	**70'710**	**1'451**	**10'470**	**53'670**
180614_FANIE (Stabw)		**1'052**	**138**	**752**	**5'073**	**46**	**4'560**	**55**	**65**	**1'591**	**1'469**	**53**	**11**	**224**	**811**	**3'981**	**253**	**1'710**	**70**	**695**	**5'378**
180614_FANIE (RSD)		**3%**	**6%**	**23%**	**3%**	**14%**	**5%**	**8%**	**2%**	**8%**	**3%**	**6%**	**8%**	**6%**	**8%**	**5%**	**8%**	**2%**	**5%**	**7%**	**11%**
180614_FKNIE_01		22'470	3'065	236.1	169'300	47.1	8'182	977.7	2'230	19'610	6'821	658.3	168.2	6'924	3'107	137'500	3'147	107'200	2'802	18'110	16'190
180614_FKNIE_02		36'300	2'985	80.6	180'900	26.2	3'176	869.5	3'214	23'520	7'000	823	152.6	5'817	3'271	134'700	2'916	102'500	1'901	16'330	19'170
180614_FKNIE_03		32'770	3'088	144.5	179'400	36.7	5'497	970.4	3'165	19'670	6'242	770	148.2	6'299	3'559	126'300	2'889	83'090	2'459	14'820	20'760
180614_FKNIE_04		39'220	3'101	188.2	174'300	37.9	8'421	946.4	2'533	23'340	8'198	853	143.4	6'214	3'620	127'800	3'370	102'600	2'167	15'430	23'410
180614_FKNIE_05		40'250	2'738	74.5	172'800	34.5	3'184	781.4	2'107	22'730	7'460	834	129.4	5'100	4'279	124'500	3'827	105'900	1'688	15'890	25'870
180614_FKNIE_06		37'630	3'107	127.2	184'000	34.2	5'498	894.2	2'377	23'740	6'233	847	150.8	6'171	4'691	134'800	3'151	94'590	1'797	14'590	21'670
180614_FKNIE_07		38'140	3'171	346.4	164'400	47.7	14'600	863.4	3'282	24'990	7'359	897	155.9	5'876	5'392	117'200	5'081	101'400	2'052	14'620	28'650
180614_FKNIE_08		36'230	2'663	136.7	171'000	35.3	4'151	881	3'425	22'320	6'007	797	141.1	5'932	5'394	124'000	4'995	92'060	2'454	13'700	26'940
180614_FKNIE_09		37'190	2'627	231.2	175'300	41.3	6'744	890.4	3'335	22'150	6'329	788	155	6'240	5'696	129'600	4'510	92'420	2'269	13'250	24'980
180614_FKNIE_10		40'090	2'797	279.7	167'100	55.6	8'717	960.6	3'246	22'210	7'220	809	155	7'350	6'862	120'900	5'380	101'200	2'744	13'660	29'680
180614_FKNIE_11		35'780	2'667	120.2	175'400	33.7	3'771	894.9	3'228	23'400	5'877	825	159.1	6'186	5'602	124'500	4'441	86'990	2'235	12'980	24'830
180614_FKNIE_12		37'210	2'659	253.2	174'500	36.8	8'021	896.3	2'764	22'870	6'766	823	150.9	6'753	5'946	124'700	4'448	90'530	2'224	12'930	25'900
180614_FKNIE_13		40'180	2'842	112.3	164'900	38.2	3'388	1037	1'756	24'320	6'049	861	160.4	7'331	4'986	116'900	5'622	105'000	2'858	14'110	29'090
180614_FKNIE_14		38'100	3'273	75	190'900	23.1	3'270	850.5	2'776	32'320	5'314	927	172.7	5'755	3'180	132'500	2'433	88'070	1'091	13'840	16'940
180614_FKNIE_15		41'670	3'273	69	170'100	27.8	2'483	1040	1'312	26'480	5'354	873	160.4	7'070	3'045	122'700	4'321	112'500	2'326	15'650	21'570
180614_FKNIE_16		39'580	3'188	63	184'000	37.8	2'744	876.2	2'407	32'460	5'833	970	183.5	5'759	3'782	127'200	2'896	92'860	1'443	14'390	18'990
180614_FKNIE_17		42'820	3'162	174	167'800	35.9	8'243	1047	1'635	25'210	7'732	903	162.5	6'913	3'861	119'700	4'306	109'200	2'325	15'990	24'790
180614_FKNIE_18		32'520	2'920	240	189'400	48.8	11'920	732.7	2'806	27'890	7'899	886	156.5	5'130	6'192	135'200	2'140	73'410	1'021	12'800	20'120
180614_FKNIE_19		32'410	3'049	245	191'500	45	12'310	715.4	2'840	28'600	7'921	901	158.7	4'747	5'865	133'400	1'960	72'230	894	12'960	19'580
FKNIE untere Schicht		41'360	2'401	133	171'700	35.4	4'729	803	2'989	21'020	6'377	778	133.6	6'268	5'505	114'300	4'702	98'300	2'192	13'260	25'770
FKNIE Glibberschicht		43'750	2'863	138	142'200	57.6	4'450	1080	3'258	24'090	6'906	892	150.9	8'379	9'343	90'020	8'396	118'400	4'072	15'080	42'790
180614_FKNIE (Mittelwert)		**36'872**	**2'967**	**168**	**176'158**	**38**	**6'543**	**901**	**2'655**	**24'623**	**6'717**	**845**	**156**	**6'188**	**4'649**	**127'058**	**3'781**	**95'461**	**2'039**	**14'529**	**23'112**
180614_FKNIE (Median)		**37'630**	**3'049**	**145**	**174'500**	**37**	**5'498**	**894**	**2'776**	**23'520**	**6'766**	**847**	**156**	**6'186**	**4'691**	**126'300**	**3'827**	**94'590**	**2'224**	**14'390**	**23'410**

Massenverlust inerte Elemente

Element	Al	Ba	Br	Ca	Cd	Cl	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Ni	P	Pb	S	Sb	Si	Sn	Ti	Zn	Inerte Elemente
180614_FKNIE_02	1.19	1.28	0.03	1.28	0.07	0.03	1.26	1.12	1.30	0.13	0.95	1.00	1.50	0.35	1.79	1.13	1.45	1.26	1.42	0.43	1.27
180614_FKNIE_03	1.12	1.49	0.07	1.27	0.10	0.06	1.50	1.13	1.11	0.12	0.89	1.17	1.82	0.41	1.78	1.15	1.24	1.87	1.30	0.47	1.46
180614_FKNIE_04	1.32	1.28	0.08	1.18	0.10	0.09	1.50	0.91	1.32	0.15	1.02	1.02	1.55	0.39	1.56	1.30	1.44	1.39	1.37	0.52	1.37
180614_FKNIE_05	1.32	1.29	0.02	1.22	0.09	0.03	1.35	0.72	1.32	0.14	1.00	0.97	1.40	0.43	1.61	1.35	1.51	1.18	1.49	0.48	1.33
180614_FKNIE_06	1.21	1.66	0.03	1.24	0.12	0.06	1.65	0.90	1.25	0.13	1.05	1.20	1.66	0.51	2.05	1.03	1.38	1.38	1.52	0.39	1.45
180614_FKNIE_07	1.27	1.35	0.08	1.16	0.18	0.16	1.29	1.21	1.10	0.14	1.02	1.05	1.36	0.51	1.62	1.61	1.42	1.41	1.53	0.51	1.44
180614_FKNIE_08	1.20	1.12	0.04	1.12	0.12	0.05	1.40	1.24	1.04	0.12	0.91	0.96	1.37	0.51	1.63	1.56	1.27	1.71	1.33	0.50	1.42
180614_FKNIE_09	1.26	1.10	0.06	1.18	0.15	0.08	1.50	1.22	1.14	0.13	0.95	1.08	1.51	0.51	1.76	1.41	1.36	1.61	1.33	0.43	1.39
180614_FKNIE_10	1.36	1.27	0.07	1.21	0.19	0.09	1.40	1.14	1.05	0.14	0.91	0.97	1.81	0.62	1.69	1.67	1.47	1.90	1.46	0.52	1.54
180614_FKNIE_11	1.25	1.17	0.03	1.27	0.12	0.04	1.33	1.17	1.06	0.11	0.87	1.09	1.52	0.50	1.74	1.39	1.24	1.54	1.42	0.43	1.37
180614_FKNIE_12	1.20	1.15	0.06	1.13	0.13	0.09	1.41	1.01	1.08	0.14	0.94	0.93	1.57	0.54	1.62	1.36	1.22	1.53	1.29	0.46	1.35
180614_FKNIE_13	1.44	1.29	0.03	1.10	0.13	0.04	1.83	0.64	1.26	0.12	1.03	1.19	1.87	0.46	1.59	1.74	1.54	2.12	1.44	0.53	1.68
180614_FKNIE_14	1.27	1.57	0.03	1.31	0.06	0.03	1.15	1.00	1.69	0.10	0.97	1.29	1.43	0.34	1.76	0.77	1.26	0.74	1.31	0.37	1.11
180614_FKNIE_15	1.34	1.46	0.02	1.15	0.08	0.03	1.56	0.48	1.47	0.10	1.02	1.09	1.71	0.32	1.55	1.50	1.58	1.54	1.42	0.45	1.50
180614_FKNIE_16	1.26	1.40	0.02	1.20	0.10	0.03	1.32	0.90	1.78	0.11	1.06	1.38	1.43	0.41	1.55	1.02	1.30	0.97	1.32	0.42	1.21
180614_FKNIE_17	1.43	1.43	0.07	1.17	0.09	0.08	1.49	0.60	1.30	0.15	0.94	1.24	1.70	0.41	1.54	1.41	1.54	1.53	1.52	0.54	1.48
180614_FKNIE_18	1.04	1.37	0.09	1.27	0.13	0.12	1.01	1.02	1.51	0.15	0.93	1.22	1.30	0.67	1.77	0.67	1.04	0.70	1.20	0.44	0.99
180614_FKNIE_19	1.00	1.43	0.09	1.31	0.12	0.12	0.97	1.03	1.55	0.15	0.90	1.12	1.14	0.62	1.71	0.62	1.01	0.59	1.24	0.43	0.97
180614_FKNIE (Mittelwert)	**1.22**	**1.33**	**0.05**	**1.21**	**0.12**	**0.07**	**1.37**	**0.96**	**1.27**	**0.13**	**0.95**	**1.10**	**1.54**	**0.47**	**1.69**	**1.24**	**1.36**	**1.40**	**1.40**	**0.45**	**1.35**
180614_FKNIE (Median)	**1.25**	**1.36**	**0.04**	**1.19**	**0.10**	**0.06**	**1.34**	**1.01**	**1.23**	**0.13**	**0.97**	**1.10**	**1.52**	**0.49**	**1.68**	**1.21**	**1.34**	**1.53**	**1.37**	**0.44**	**1.36**

Extraktionsausbeute

Element	Zeit	Al	Ba	Br	Ca	Cd	Cl	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Ni	P	Pb	S	Sb	Si	Sn	Ti	Zn
180614_FKNIE_02		6%	0%	97%	0%	95%	97%	1%	12%	0%	90%	25%	21%	0%	72%	0%	11%	0%	1%	0%	66%
180614_FKNIE_03		23%	0%	95%	13%	93%	96%	0%	23%	24%	91%	39%	20%	0%	72%	0%	21%	15%	0%	11%	68%
180614_FKNIE_04		4%	6%	94%	14%	93%	94%	0%	34%	4%	89%	26%	26%	0%	72%	0%	5%	0%	0%	0%	62%
180614_FKNIE_05		0%	3%	98%	8%	93%	98%	0%	46%	1%	89%	25%	27%	0%	68%	0%	0%	0%	12%	0%	64%
180614_FKNIE_06		16%	0%	98%	14%	91%	96%	0%	38%	14%	91%	28%	17%	0%	65%	0%	29%	4%	4%	0%	73%
180614_FKNIE_07		12%	6%	94%	19%	88%	89%	10%	16%	23%	90%	29%	27%	6%	64%	0%	0%	1%	2%	0%	65%
180614_FKNIE_08		16%	21%	97%	21%	91%	97%	2%	13%	27%	92%	36%	32%	4%	64%	0%	0%	11%	0%	7%	65%
180614_FKNIE_09		9%	21%	96%	15%	89%	94%	0%	12%	18%	91%	31%	22%	0%	63%	0%	0%	2%	0%	4%	69%
180614_FKNIE_10		11%	17%	95%	21%	87%	94%	9%	26%	32%	91%	41%	37%	0%	59%	0%	0%	5%	0%	5%	66%
180614_FKNIE_11		9%	15%	98%	8%	91%	97%	3%	15%	22%	92%	37%	20%	0%	63%	0%	0%	9%	0%	0%	69%
180614_FKNIE_12		11%	15%	95%	16%	90%	93%	0%	25%	20%	90%	30%	31%	0%	60%	0%	0%	10%	0%	4%	66%
180614_FKNIE_13		14%	23%	98%	35%	92%	98%	0%	62%	25%	93%	39%	29%	0%	73%	6%	0%	8%	0%	14%	69%
180614_FKNIE_14		0%	0%	98%	0%	93%	97%	0%	11%	0%	91%	7%	0%	0%	73%	0%	35%	0%	35%	0%	72%
180614_FKNIE_15		7%	0%	98%	22%	95%	98%	6%	68%	8%	93%	39%	20%	0%	78%	0%	9%	0%	0%	1%	69%
180614_FKNIE_16		0%	0%	98%	0%	91%	98%	0%	28%	0%	91%	6%	0%	0%	67%	0%	17%	0%	21%	0%	67%
180614_FKNIE_17		8%	6%	95%	26%	93%	94%	0%	59%	6%	90%	33%	17%	0%	72%	1%	0%	0%	0%	1%	63%
180614_FKNIE_18		0%	0%	90%	0%	87%	88%	0%	0%	0%	85%	7%	0%	0%	33%	0%	29%	0%	32%	0%	55%
180614_FKNIE_19		0%	0%	90%	0%	88%	87%	0%	0%	0%	84%	3%	0%	0%	34%	0%	37%	0%	37%	0%	56%
180614_FKNIE (Mittelwert)		**10%**	**2%**	**96%**	**11%**	**91%**	**95%**	**0%**	**29%**	**6%**	**90%**	**30%**	**18%**	**0%**	**66%**	**0%**	**8%**	**0%**	**0%**	**0%**	**66%**
180614_FKNIE (Median)		**8%**	**0%**	**97%**	**12%**	**92%**	**96%**	**2%**	**26%**	**10%**	**90%**	**29%**	**19%**	**0%**	**64%**	**0%**	**11%**	**2%**	**0%**	**0%**	**68%**