

November 2018

Studie zur ökologischen Bewertung der Metallrückgewinnung aus KVA-Filteraschen mit Fokus auf die Ablagerung von Schwermetallen auf Deponietyp D

Endbericht

Kontaktpersonen:

Dr. Melanie Haupt, Jonas Mehr
Prof. Stefanie Hellweg
ETH Zürich
Institut für Umweltingenieurwissenschaften
Gruppe Ökologisches Systemdesign
John-von-Neumann-Weg 9
CH- 8093 Zürich
Tel: +41 44 633 4337
Email: stefanie.hellweg@ifu.baug.ethz.ch

Diese Studie wurde im Auftrag des BAFU verfasst. Für den Inhalt sind allein die Auftragnehmer verantwortlich.

Inhalt

Zusammenfassung	3
1. Ziel und Untersuchungsrahmen	4
2. Sachbilanz	5
2.1 Modellierung der Deponieemissionen	5
2.2 Substitution Metallzwischenprodukte.....	5
3. Wirkungsabschätzung.....	7
3.1 Wirkungsmethoden	7
3.1 Resultierende Umweltauswirkungen	7
3.1.1 Deponieemissionen	9
3.1.2 Substitution Metallzwischenprodukte	10
4. Interpretation und Diskussion	12
5. Referenzen	13
Anhang.....	14

Zusammenfassung

Das Recycling von Metallen aus den Filteraschen (FA) der Kehrlichtverbrennungsanlagen (KVA) ist durch die 2016 in Kraft getretene Verordnung über die Vermeidung und die Entsorgung von Abfällen (VVEA) gesetzlich vorgegeben. FA darf gemäss VVEA nur nach Rückgewinnung von Metallen in Deponien Typ C und D abgelagert werden (Artikel 32 VVEA, Absatz 2, Buchstabe g). Die Leitplanken der Metallrückgewinnung, insbesondere der erforderliche Extraktionsgrad der vier Metalle Zink, Blei, Kupfer und Cadmium, werden nun in einer Vollzugshilfe definiert. Neben ökonomischen Kriterien spielen dabei ökologische Kriterien eine mitentscheidende Rolle.

Der vorliegende Bericht quantifiziert in diesem Kontext die Umweltwirkung der Metallrückgewinnung aus FA unter verschiedenen Szenarien, um die Grundlage für eine Ökoeffizienz-Betrachtung (SEBI-Methode) zu liefern. Die drei Szenarien umfassen die saure FA-Wäsche (FLUWA) nach heutigem Stand der Technik (SdT), FLUWA mit Wasserstoffperoxid-Einsatz (FLUWA VVEA) sowie das weiterentwickelte direkte Metallrückgewinnungsverfahren FLUREC. Die Umweltwirkung setzt sich dabei massgeblich aus zwei Faktoren zusammen: Reduzierter Metallgehalt in der zu deponierenden FA durch Metallentfrachtung und damit reduzierte Deponieemissionen, sowie die Substitution von Metallen bzw. Metallzwischenprodukten, die sonst primär (aus Erzen) produziert werden müssen, durch die Rückgewinnung der Metalle im Hydroxidschlamm/Zementat bzw. als Reinmetall. Die Ökobilanz dieser Studie quantifiziert die Gesamtumweltwirkung der FA-Aufbereitung und Entsorgung pro Tonne FA.

Die Resultate zeigen, dass FLUWA VVEA aufgrund der niedrigeren Metallemissionen von der Deponie sowie der Gutschriften für ersetztes Primär-Metallkonzentrat besser abschneidet als FLUWA „heute“. Dieses Ergebnis gilt auch für die Zeithorizonte $T=100$ Jahre und $T=\infty$ (alles wird ausgewaschen) bei der Quantifizierung der Deponieemissionen. Die Mehraufwände an Chemikalien bei FLUWA VVEA fallen im Gesamtkontext nicht ins Gewicht. Das FLUREC führt zu einer weiteren Nettoeinsparung von Umweltauswirkungen, die jedoch im Vergleich zum Unterschied zwischen dem FLUWA VVEA und FLUWA „heute“ Szenarium klein ausfallen. Die Variation der Zusammensetzung von FA zwischen verschiedenen KVA hat zwar einen Einfluss auf die Höhe der Gesamtauswirkungen, beeinflusst aber nicht das Ranking der drei FA-Aufbereitungsverfahren.

1. Ziel und Untersuchungsrahmen

Das Recycling von Metallen aus den Filteraschen (FA) der Kehrlichtverbrennungsanlagen (KVA) ist durch die Verordnung über die Vermeidung und die Entsorgung von Abfällen (VVEA) gesetzlich vorgegeben. FA darf gemäss VVEA nur nach Rückgewinnung von Metallen in Deponien Typ C und D abgelagert werden (Artikel 32 VVEA, Absatz 2, Buchstabe g). In einer Vollzugshilfe sollen nun die Details der Metallrückgewinnung festgelegt werden. Insbesondere soll der zur Erfüllung der VVEA-Vorgabe erforderliche Extraktionsgrad der Metalle vorgegeben werden.

Ein Hilfsmittel hierzu sind Kosten/Nutzen-Abschätzungen nach der „SEBI-Methode“ (Stäubli & Pohl 2016). Dafür ist es erforderlich, den Umweltnutzen des Recyclings mittels einer Ökobilanz zu quantifizieren. Zu diesem Zweck dient im Falle der SEBI-Methode die „Methode der ökologischen Knappheit“, welche die Umweltrelevanz von Prozessen in Umweltbelastungspunkten (UBP) quantifiziert (Frischknecht et al. 2008). Der Umweltnutzen des Metallrecyclings aus KVA-FA wird hierbei massgeblich durch zwei Faktoren bestimmt:

- A. Die Entlastung der Umwelt durch den Verzicht auf Deponierung der entfrachteten Metalle und damit reduzierte Deponieemissionen
- B. Die Gutschrift für den Ersatz von Metallen oder Metallzwischenprodukten, die sonst primär (aus Erzen) produziert werden müssen

Die Analyse in diesem Bericht umfasst drei Szenarien der FA-Aufbereitung: Die saure FA-Wäsche (FLUWA) nach heutigem Stand der Technik (SdT) ohne Einsatz von Wasserstoffperoxid (Szenario FLUWA „heute“), FLUWA mit Einsatz von Wasserstoffperoxid (Szenario FLUWA VVEA) sowie das weiterentwickelte direkte Metallrückgewinnungsverfahren (Szenario FLUREC). Um die unterschiedliche Zusammensetzung von FA verschiedener KVAs zu berücksichtigen, werden für die beiden FLUWA-Szenarien je drei FA mit abweichenden Metallgehalten analysiert (siehe Tabelle A.4 im Anhang).

Die Ökobilanz wird gemäss ISO 14040/44 (ISO 14040 2006, ISO 14044 2006) durchgeführt und umfasst folgende Schritte: 1) Definition von Ziel und Untersuchungsrahmen; 2) Sachbilanz; 3) Wirkungsabschätzung; 4) Auswertung. Die **Systemgrenzen** der Ökobilanz umfassen die Aufbereitung der FA bis zum Produkt (FLUWA: Hydroxidschlamm; FLUREC: Zinkmetall sowie Zementat) inkl. Gutschrift für primäres Metallkonzentrat sowie die Deponierung des sauer gewaschenen FA-Kuchens auf der Deponie Typ D in Bezug auf die vier Metalle Zink, Kupfer, Blei und Cadmium. Bei der Aufbereitung der FA sind die Aufwände berücksichtigt, um die im jeweiligen Szenario definierten Metallextraktionsgrade zu erreichen. Sofern nicht anders erwähnt sind sämtliche Hintergrundprozesse (Ressourcenverbrauch, Energie, Transport etc.) der Produktionsschritte, sowie alle dazugehörigen Emissionen in die Umwelt, berücksichtigt. Nicht berücksichtigt ist die benötigte Infrastruktur, da sie eine vernachlässigbare Rolle spielt.

Die **funktionelle Einheit** der Ökobilanz beträgt **1 Tonne (t) Flugasche**. Sämtliche Berechnungen und Vergleiche in diesem Bericht beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf diese Einheit.

2. Sachbilanz

Die Sachbilanzen der drei Szenarien wurden in Zusammenarbeit mit Stefan Schlumberger von der Stiftung ZAR erarbeitet (Schlumberger 2018). Die Analyse umfasst die Metalle Zink, Kupfer, Blei und Cadmium, für welche in der VVEA ein Extraktionsgrad definiert werden soll. Für die beiden Szenarien FLUWA „heute“ sowie FLUWA VVEA werden je drei verschiedene FA mit variierenden Metallgehalten und geplanten Metallextraktionsgraden (Typ A, B und C) bilanziert (siehe Tabelle A.2 und Tabelle A.3 im Anhang). Für das FLUREC-Szenario wird hingegen lediglich die bei der KEBAG anfallende FA aus Zuchwil und Hinwil betrachtet, da das FLUREC-Verfahren einzig dort implementiert ist. Für Cadmium, für welches es heutzutage kaum mehr Absatzmärkte gibt, wird kein Ersatz von Primärmaterial angenommen und für die Rückgewinnung daher auch keine Gutschrift modelliert. Als Datengrundlage für sämtliche relevanten Hintergrundprozesse wird die ecoinvent v3.5-Datenbank verwendet (ecoinvent 2018).

2.1 Modellierung der Deponieemissionen

Deponien emittieren über lange Zeiträume Schwermetalle in die Umwelt. Eine vermehrte Entfrachtung der FA kann die Emissionen verringern und die toxischen Effekte reduzieren. Der betrachtete Zeitraum für die Deponieemissionen spielt eine Schlüsselrolle für die Umweltbewertung. In der vorliegenden Arbeit wird ein geochemisches Schlackenmodell verwendet, welches die langfristigen Emissionen über beliebige Zeiträume abschätzt (Hellweg et al. 2001). Für die Ökobilanzierung wurde als Grundannahme ein Langzeit (LT)-Horizont von 60'000 Jahren verwendet, wie dies in Ökobilanzen üblich ist (Doka & Hirsch 2005). In einer Sensitivitätsanalyse wurde zudem ein Kurzzeit (ST)-Horizont von 100 Jahren sowie als Worst-Case den Horizont $T=\infty$ (alles wird ausgewaschen) gewählt. In Abbildung A.4 im Anhang 4 sind für FA Typ B weitere Resultate zwischen diesen Extremen dargestellt.

Eine Beschreibung des Modells, der darin berücksichtigten geochemischen Prozesse sowie der verwendeten Parameter und Annahmen ist im Anhang 5 zusammengestellt (in Englisch). Deponietiefe sowie Dichte des deponierten Materials als Inputparameter des Schlackenmodells wurden in Zusammenarbeit mit Gisela Weibel von der Stiftung ZAR abgeschätzt. Dabei wurde für die Dichte der FA die Schlackendichte angenommen. Da FA mit Schlacke im Massenverhältnis von 1:10 deponiert wird, hat diese Annahme keinen grossen Einfluss auf die Resultate. Der Metallgehalt in der FA, die mineralische Zusammensetzung der Schlacke, welche den pH-Wert bestimmt, die Infiltrationsrate sowie die Deponietiefe spielen eine massgebende Rolle für die Berechnung der totalen Emissionshöhe und des zeitlichen Verlaufs der Auswaschung innerhalb eines bestimmten Zeithorizonts. Eine Sensitivitätsanalyse der betrachteten Zeitperiode mit den Extremfällen ST und $T=\infty$ deckt jedoch die grössten Unsicherheiten ab, womit auf eine zusätzliche Sensitivitätsanalyse dieser Parameter verzichtet wurde.

2.2 Substitution Metallzwischenprodukte

Die Metalle liegen nach der Aufbereitung der FA im FLUWA-Verfahren nicht als Reinelemente vor, sondern als Hydroxide und im Falle von Blei auch als Sulfate im Hydroxidschlamm (HS) oder als Oxide, wenn der HS im Anschluss mittels Wälzprozess zu Wälzoxid aufbereitet wird. Für die Substitutionsberechnung wird in

dieser Arbeit für die beiden FLUWA-Szenarien auf der Stufe des metallhaltigen HS (als FLUWA-Produkt) angesetzt. Es wird angenommen, dass der HS primäres Metallkonzentrat (aus Erzen) substituiert (siehe Tabelle A.7 im Anhang). Es wird kein Aufbereitungsweg zu metallischen Endprodukten modelliert. Dies aus den folgenden zwei Gründen:

- 1) Die weiteren Verarbeitungswege von HS und primärem Metallkonzentrat zu Reinmetall (Zink, Blei, und je nach Verfahren Kupfer) sind vergleichbar. Der Hauptunterschied besteht in den Metallkonzentrationen. Primäres Metallkonzentrat ist im Vergleich zum HS deutlich konzentrierter, insbesondere was Blei- und Kupfergehalte angeht. Als Bezugsgrösse für den Vergleich wurde aus diesem Grund nicht 1 kg HS mit 1 kg Metallkonzentrat verglichen, sondern jeweils auf den Metallgehalt umgerechnet, sprich pro kg Metall im Konzentrat bilanziert.
- 2) Für die Aufbereitung des HS kommen mehrere Verfahren mit unterschiedlichen Endprodukten infrage. Bisher wurde der Hydroxidschlamm in der Regel im Ausland thermisch in einem Drehrohrprozess aufbereitet (Wälzprozess). Das entstehende Wälzoxid wird anschliessend der Zinkverhüttung zugeführt und dort in metallisches Zink umgewandelt (sowie der bleihaltige Rückstand in der Bleihütte zu metallischem Blei). Das Kupfer landet hingegen in der Wälzschlacke, welche anschliessend deponiert wird (vgl. Haupt et al. 2018). Die VVEA schreibt jedoch kein Aufbereitungsverfahren explizit vor, womit offen bleibt, welcher Aufbereitungsweg zur Anwendung kommt.

Unter dieser Annahme wird die Gutschrift für Metallzwischenprodukte für die beiden FLUWA-Verfahren leicht überschätzt. Ein Konzentrat, welches in die metallurgischen Prozesse geführt werden kann, liegt erst nach einer thermischen Aufbereitung (z.B. Wälzprozess) vor. Aus diesem Grund wurden in einer Sensitivitätsanalyse bei den beiden FLUWA-Szenarien die Mehraufwände des Wälzverfahrens als Proxy für die thermische Aufbereitung dazugerechnet (siehe Tabelle A.5 im Anhang 4). Wo in Zukunft angesetzt werden müsste, um die Substitutionswirkung des Metallrecyclings aus FA besser quantifizieren zu können, wird im Diskussionsteil besprochen.

Beim FLUREC-Verfahren wird im Falle von Zink Reinmetall produziert und somit primäres Reinmetall substituiert. Verluste wurden wie bei den FLUWA-Verfahren nicht berücksichtigt. Das Blei und das Kupfer landen in einem Zementat mit ca. 55% Blei- und 10% Kupfergehalt. Hier wurde wie bei den FLUWA-Szenarien die Substitution von primärem Metallkonzentrat angenommen. Da die Metallkonzentrationen im Zementat höher sind als im HS, wird das FLUREC-Verfahren unter dieser Annahme leicht benachteiligt (mehr dazu in der Diskussion).

3. Wirkungsabschätzung

3.1 Wirkungsmethoden

Die „Methode der ökologischen Knappheit“ gewichtet Umweltwirkungen aufgrund politischer Zielvereinbarungen in der Schweiz und quantifiziert sie in Umweltbelastungspunkten (UBPs) (Frischknecht et al. 2008). Diese Analyse quantifiziert sämtliche Umweltwirkungen in UBPs.

3.1 Resultierende Umweltauswirkungen

Abbildung 1 zeigt die totalen Umweltwirkungen der Aufbereitung (inkl. Metallrückgewinnung) einer Tonne FA sowie der Deponierung des resultierenden sauer gewaschenen Filterkuchens (Zeithorizont 60'000 Jahre) für die drei Szenarien in UBPs, aufgeteilt in die Bereiche Aufwand Betriebsmittel, Deponieemissionen und Substitution Metallzwischenprodukte (letzte als Gutschrift).

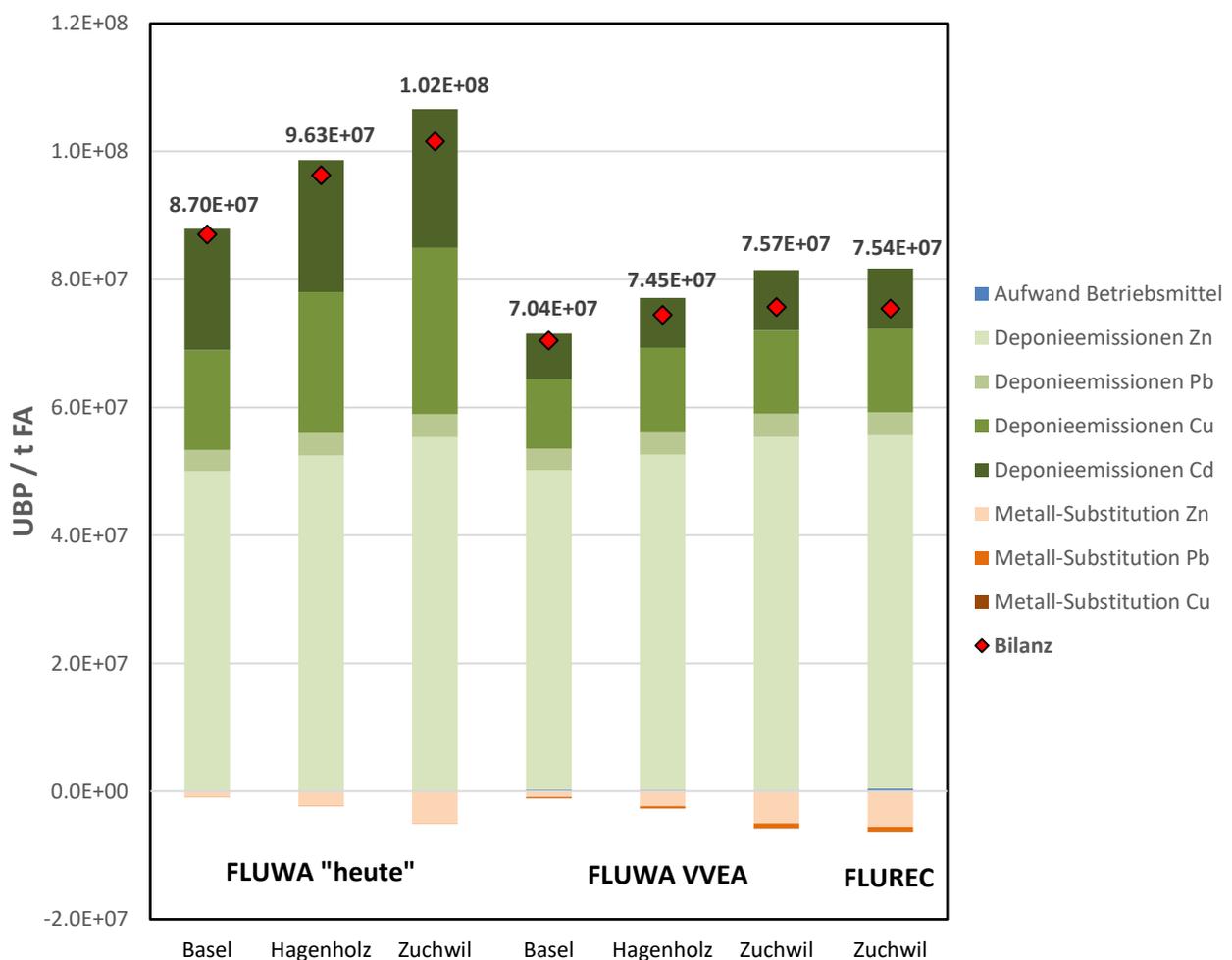


Abbildung 1: Totale Umweltwirkung der Aufbereitung (inkl. Metallrückgewinnung) einer Tonne Filterasche, sowie der Deponierung des resultierenden Filterkuchens (Zeithorizont Deponieemissionen: 60'000 Jahre).

Die totale Umweltwirkung wird dominiert durch die Langzeit-Emissionen aus der Deponie, insbesondere durch Zink-Emissionen. Auch Kupfer- und Cadmium-Emissionen spielen eine bedeutende Rolle. Dazu ist zu sagen, dass die Quantifizierung der Langzeit-Emissionen aufgrund der extrem langen Zeitperioden (im vorliegenden Fall 60'000 Jahre) mit grossen Unsicherheiten verbunden ist (siehe Kapitel 3.1.1). Die Gutschrift durch den Ersatz von primären Metallzwischenprodukten (hier: Metallkonzentrate bzw. im Falle von FLUREC Zink-Metall) spielt im Vergleich dazu eine vernachlässigbare Rolle, obwohl im Falle der Substitutionswirkung vom maximalen Potenzial ausgegangen wurde (siehe Kapitel 3.1.2). Die Gutschrift ist für Zink aufgrund des grössten Anteils in der FA deutlich am grössten. Der Vergleich der drei Szenarien zeigt, dass die vermehrte Entfrachtung der Metalle aus der FA (in den Szenarien FLUWA VVEA sowie FLUREC) aus ökologischer Sicht sinnvoll ist. Dabei spielen die verminderten Deponieemissionen die Hauptrolle. Vergleicht man die beiden FLUWA-Szenarien resultiert bei der FA von Basel im Szenario FLUWA „heute“ eine Einsparung von $1.66 \cdot 10^7$ UBP pro Tonne FA, bei Hagenholz $2.18 \cdot 10^7$ UBP pro Tonne FA und bei Zuchwil $2.58 \cdot 10^7$ UBP pro Tonne FA. Im FLUREC-Szenario sind es $2.61 \cdot 10^7$ UBP pro Tonne FA. Es zeigt sich also, dass der ökologische Effekt mit zunehmenden Metallgehalten in der FA zunimmt.

3.1.1 Deponieemissionen

Wie im Kapitel 3.1 erwähnt ist die Berechnung der Langzeit-Deponieemissionen aufgrund der Zeiträume von mehreren zehntausend Jahren mit grossen Unsicherheiten verbunden. Abbildung 2 zeigt die Umweltwirkung der Deponieemissionen der Metalle Zink, Blei, Kupfer und Cadmium für alle drei Szenarien. Dabei wird unterschieden zwischen den Zeithorizonten ST und LT, sowie als Worst-Case-Annahme $T=\infty$ (dargestellt in Form von Unsicherheitsbalken in Abbildung 2). In Abbildung A.4 im Anhang 4 sind für FA Typ B zudem relative Werte (im Vergleich zu ST) für Zeithorizonte zwischen 25 und 60'000 Jahren dargestellt. Es zeigt sich, dass sich die Umweltwirkung der Deponieemissionen von FLUWA „heute“ und FLUWA VVEA erst ab einem Zeithorizont zwischen 10'000 und 20'000 Jahren zu unterscheiden beginnt. Dies liegt daran, dass im FLUWA VVEA Szenario Kupfer nach 15'616 Jahren als erstes Metall vollständig ausgewaschen ist.

Im Falle der Annahme, dass auf lange Sicht der gesamte Anteil der deponierten Schwermetalle ausgewaschen wird, kommt den Deponieemissionen ökologisch eine noch dominantere Rolle zu. Andererseits ist wichtig zu erwähnen, dass die Deponieemissionen je nach Szenario und FA selbst beim Best-Case (ST-Zeithorizont) Umweltwirkungen zwischen $1.96 \cdot 10^6$ UBP pro Tonne FA und $2.16 \cdot 10^6$ UBP pro Tonne FA zur Folge haben. Diese Werte liegen in der Grössenordnung der Gutschriften für die Substitution der Metall-Zwischenprodukte. Letzteren kommt in diesem Fall demnach eine grössere, jedoch nicht alleinentscheidende, Bedeutung zu (siehe Abbildung A.1 im Anhang 4). Die Resultate der Sensitivitätsanalyse sind in Tabelle A.8 im Anhang 4 gelistet.

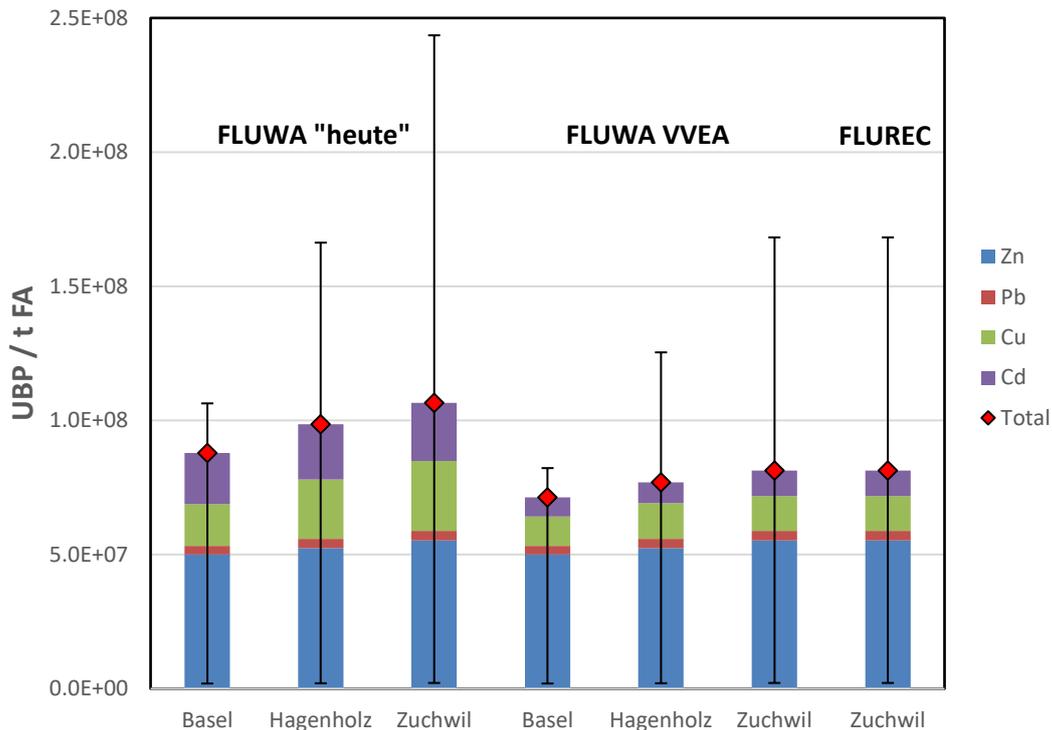


Abbildung 2: Umweltwirkung der Entsorgung des sauer gewaschenen Filterkuchens auf der Deponie, quantifiziert durch die Langzeit-Emissionen der Schwermetalle ins Grundwasser. Als Sensitivität wurde die betrachtete Zeitperiode variiert und mittels Unsicherheitsbalken dargestellt: Standardannahme $T=60'000$ Jahre (LT), Worst-Case $T=\infty$ (alles wird ausgewaschen), Best-Case $T=100$ Jahre (ST).

3.1.2 Substitution Metallzwischenprodukte

Insgesamt sind die UBP-Gutschriften für die Substitution primärer Metallzwischenprodukte im Vergleich zur Deponie klein, es sei denn, es werden nur die Emissionen der ersten 100 Jahre berücksichtigt. Abbildung 3 zeigt diese Gutschriften für die drei Metalle Zink, Blei und Kupfer. Mitberücksichtigt sind die Betriebsmittelaufwände der Aufbereitungsverfahren. Die totalen Gutschriften ergeben sich folglich nach Abzug dieser Aufwände („Bilanz“ in Abbildung 3). Die Gutschriften durch die Zink-Erträge dominieren aus ökologischer Perspektive bei allen Szenarien. Die Abhängigkeit von der Zusammensetzung der FA ist ebenfalls deutlich zu sehen: Die in Zuchwil verarbeitete zinkreichste FA ermöglicht aufgrund grösserer absoluter Mengen an entfrachteten Metallen deutlich grössere Gutschriften als die beiden anderen FA. Am grössten sind die Gutschriften beim FLUREC-Verfahren, welches Zink als Metall zurückgewinnt. Dem gegenüber stehen beim FLUREC-Verfahren leicht höhere Betriebsmittelaufwände (aus ökologischer Sicht fällt vor allem die Natronlauge ins Gewicht), trotzdem ist die Netto-Gutschrift beim FLUREC-Verfahren am grössten.

Die Mitberücksichtigung der thermischen Aufbereitung des HS hat nur geringfügigen Einfluss auf die Resultate (siehe Abbildung A.3 im Anhang 4). Mit anderen Worten: Die Mehraufwände an Betriebsmitteln und Energie, Emissionen in Luft und Wasser sowie Transporte fallen im Vergleich zu den Metallgutschriften nicht ins Gewicht. Dazu muss gesagt werden, dass allfällige Rückstände in dieser Aufbereitung nicht berücksichtigt wurden (siehe auch Diskussion).

Beim Vergleich der beiden FLUWA-Szenarien sieht man, dass die erhöhten Gutschriften für Blei und Kupfer allein, sprich ohne Deponiebetachtung, den gesteigerten Betriebsmittelbedarf beim Szenario FLUWA VVEA bei allen FA rechtfertigen. Um eine präzisere Aussage machen zu können, müssten einzelne Aufbereitungswege modelliert werden.

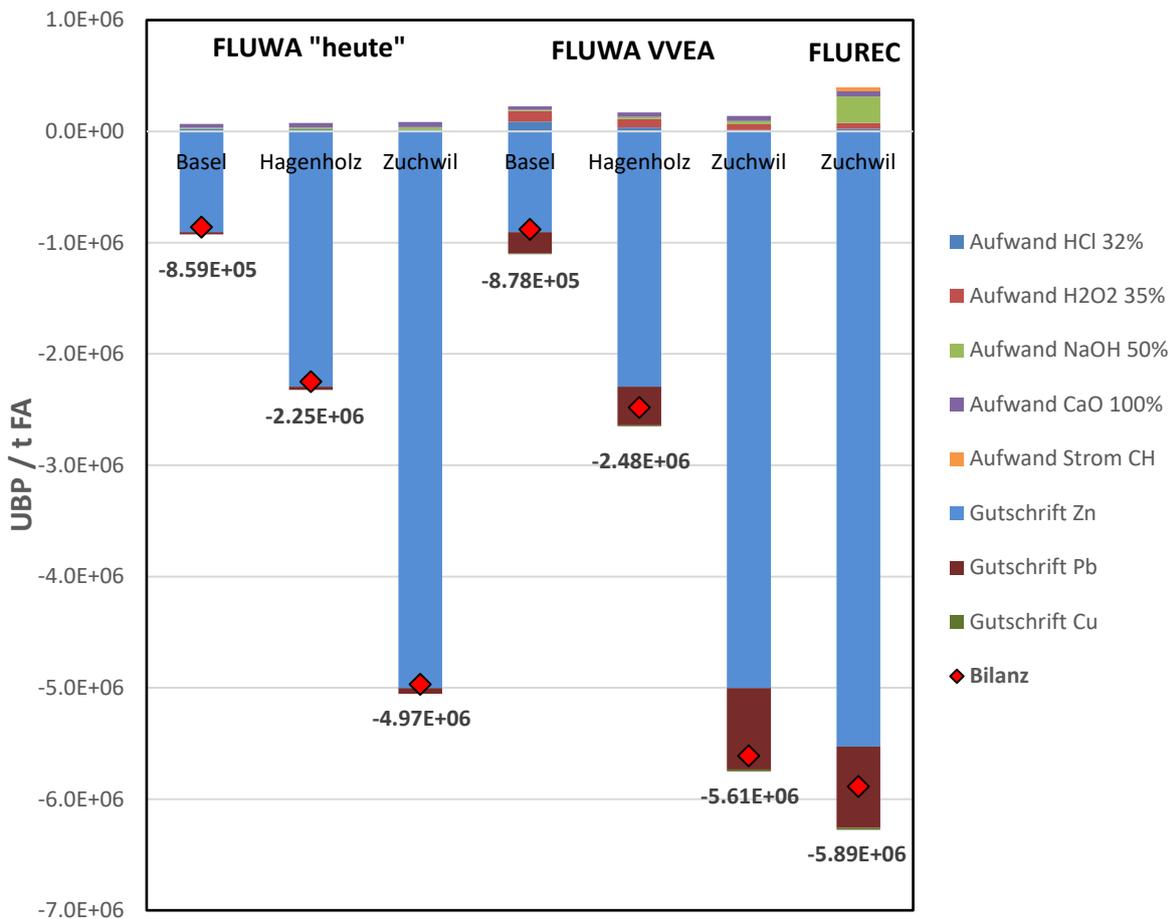


Abbildung 3: Totale Gutschriften für Metallzwischenprodukte („Bilanz“; fett gedruckte Werte) für die drei Szenarien, aufgeteilt nach Betriebsmittelaufwänden sowie Gutschriften für Metallzwischenprodukte.

4. Interpretation und Diskussion

Die Resultate zeigen, dass FLUVA VVEA aufgrund der niedrigeren Metallemissionen von der Deponie sowie der Gutschriften für ersetztes Primär-Metallkonzentrat besser abschneidet als FLUWA „heute“. Dieses Ergebnis gilt auch für anders gewählte Zeithorizonte bei der Quantifizierung der Deponieemissionen. Das FLUREC führt zu einer weiteren Nettoeinsparung von Umweltauswirkungen, die jedoch im Vergleich zum Unterschied zwischen dem FLUVA VVEA und FLUWA „heute“ Szenarium klein ausfallen. Die Variation der Zusammensetzung von FA zwischen verschiedenen KVA hat zwar einen Einfluss auf die Höhe der Gesamtauswirkungen, beeinflusst aber nicht das Ranking der drei FA-Aufbereitungsverfahren.

Im Gesamtkontext sind die UBP-Gutschriften für die Substitution primärer Metallzwischenprodukte im Vergleich zur Deponie klein (vgl. Kapitel 3), wenn Emissionszeiträume von mehreren 10'000 Jahren betrachtet werden. Werden hingegen nur die Emissionen der ersten 100 Jahre der Deponie berücksichtigt, sind die Gutschriften für die Substitution von Primärprodukten in der gleichen Grössenordnung wie die Auswirkungen der Deponie.

Die beschriebene Approximation von HS und Zementat als Metallkonzentrate ist eine Vereinfachung und somit mit Unsicherheiten verbunden. Grundsätzlich lässt sich sagen: Die Umweltwirkung der Metallverhüttung (sprich der Produktionsschritt vom Metallkonzentrat zum Metallprodukt) ist im Vergleich zu Abbau und Aufbereitung bis zum Metallkonzentrat bei der UBP-Methode eher gering. Der bei der FLUWA anfallende HS wird nach einer thermischen Aufbereitung in die gleichen Verfahren eingefüttert wie primäres Metallkonzentrat. In der Sensitivitätsanalyse konnte gezeigt werden, dass der Mehraufwand dieser thermischen Aufbereitung des HS keine grosse Rolle spielt, unter der Annahme, dass keine umweltrelevanten Rückstände entstehen.

Es handelt sich bei den berechneten Gutschriften für Metallzwischenprodukte (auch in der Sensitivitätsanalyse) demnach um *Maximalpotenziale*. Bei der Aufbereitung des HS zu Wälzoxid im Wälzverfahren beispielsweise geht das Kupfer in der Wälzschlacke verloren und gelangt auf die Deponie. Aus ökologischer Sicht sind damit Langzeit-Emissionen von Kupfer und somit Umweltwirkungen verbunden, ähnlich wie bei der Deponierung der FA (Haupt et al. 2018). Es sind deshalb aus ökologischer Sicht Aufbereitungswege anzustreben, bei welchen keine solchen Rückstände auf die Deponie bzw. in die Umwelt gelangen oder sie zumindest minimiert werden. Zur Ökobilanzierung dieser Aufbereitungswege wären genaue Betriebsdaten und Massenflüsse nötig. Um die Substitutionswirkung des Metallrecyclings aus FA besser quantifizieren zu können, könnte man also prinzipiell (und falls die nötigen Daten dafür vorhanden sind) alle möglichen Aufbereitungswege modellieren und gegeneinander abwägen (vgl. dazu Haupt et al. 2018).

5. Referenzen

Althaus H.-J., Chudacoff M., Hirschler R., Jungbluth N., Osses M. and Primas A. (2007). Life Cycle Inventories of Chemicals. ecoinvent report No. 8, v2.0. EMPA Dübendorf, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, CH.

Ashar N.G., Golwalkar K.R. (2013). A Practical Guide to the Manufacture of Sulfuric Acid, Oleums, and Sulfonating Agents, Springer, DOI 10.1007/978-3-319-02042-6_2.

Doka G., Hirschler R. (2005). Waste Treatment and Assessment of Long-Term Emissions. The ecoinvent Database. International Journal for Life Cycle Analysis 10, 77-84.

ecoinvent (2018). The Ecoinvent Database v3.5. The ecoinvent Centre, Zurich, Switzerland. <http://www.ecoinvent.org>.

Frischknecht R., Steiner R. Jungbluth N. (2008). Ökobilanzen: Methode der ökologischen Knappheit – Ökofaktoren 2006. Öbu – Netzwerk für nachhaltiges Wachstum, Zürich, Schweiz.

Haupt M., Hellweg S., Mehr J. (2018). Studie zum ökologischen Vergleich der Zink-Produktion aus KVA-Hydroxidschlämmen: SwissZinc-Verfahren und Befesa-Verfahren. Endbericht. ETH Zürich, Professur für Ökologisches Systemdesign.

Hellweg S., Hofstetter T.B., Hungerbühler K. (2001). Modelling Waste Incineration for Life Cycle Inventory Analysis in Switzerland.

ISO 14040 (2006). Environmental management; Life cycle assessment, Life cycle impact assessment. International Organisation for Standardisation (ISO).

ISO 14044 (2006). Environmental management; Life cycle assessment, Requirements and guidelines. International Organisation for Standardisation (ISO).

PROCESS: Chemie, Pharma, Verfahrenstechnik (2014). Bayer plant Erweiterung der Salzsäure-Anlage in Dormagen. Link: <https://www.process.vogel.de/bayer-plant-erweiterung-der-salzsaeure-anlage-in-dormagen-a-444317/> Zuletzt aufgerufen: 22.05.2018.

Schlumberger S. (2018). Persönliche Kommunikation.

Stäubli A., Pohl T. (2016). EconEcol – Kosten-Nutzen-Analyse von umweltbezogenen Massnahmen im Recyclingbereich (Kurzbericht). UMTEC, Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik.

Anhang

Anhang 1 – Methodisches

A.1.1 Ökonomische Allokation

Da die Auswirkungen der sekundären Salzsäureproduktion nicht der ecoinvent-Datenbank entnommen werden konnten, mussten sie mittels ökonomischer Allokation berechnet werden. Tabelle A.1 beschreibt die Allokation inkl. getroffenen Annahmen (vgl. Haupt et al. 2018).

Tabelle A.1: Preisangaben für die ökonomische Allokation der Salzsäure (Allokation anhand der Einnahmen).

Produkt	Preis ab Werk (€/t)	Menge (t)	Einnahmen (€)	Allokationsfaktor (-)	Quelle
TDI	2'100	1	2'100	0.964	Althaus et al. 2007
Salzsäure	79.2	1 ¹	79.2	0.036	Althaus et al. 2007

¹ Annahme (dieser Wert liegt zwischen dem Literaturwert und dem stöchiometrischen „Theoriewert“)

Anhang 2 – Übersicht Szenarien

Tabelle A.2: Übersicht der Szenarien. Bei den beiden FLUWA-Szenarien wurden drei verschiedene Filteraschen des Typs A, B und C gerechnet. Die Konzentrationsbereiche der Filteraschen-Typen sind in der oberen Hälfte der Tabelle gelistet, die Metallkonzentrationen der verwendeten Filteraschen in der unteren Hälfte.

	FLUWA "heute"			FLUWA VVEA			FLUREC
Filteraschen Typen							
	A	B	C	A	B	C	C
Zn	< 25 g/kg	25-40 g/kg	> 40 g/kg	< 25 g/kg	25-40 g/kg	> 40 g/kg	> 40 g/kg
Pb	< 4 g/kg	4-8 g/kg	> 8 g/kg	< 4 g/kg	4-8 g/kg	> 8 g/kg	> 8 g/kg
Cu	< 1.2 g/kg	1.2-2.4 g/kg	> 2.4 g/kg	< 1.2 g/kg	1.2-2.4 g/kg	> 2.4 g/kg	> 2.4 g/kg
Cd	< 200 mg/kg	200-350 mg/kg	> 350 mg/kg	< 200 mg/kg	200-350 mg/kg	> 350 mg/kg	> 350 mg/kg
Verwendete Filteraschen (Werte in mg/kg TS)							
	Basel	Hagenholz	Zuchwil	Basel	Hagenholz	Zuchwil	Zuchwil
Zn	18'000	38'000	71'000	18'000	38'000	71'000	71'000
Pb	4'000	6'000	10'900	4'000	6'000	10'900	10'900
Cu	1'200	1'700	2'000	1'200	1'700	2'000	2'000
Cd	190	260	420	190	260	420	420

Tabelle A.3: Metallextraktionsgrade (=Soll-Werte Ausbeute) der verschiedenen Szenarien gemäss momentaner Arbeitshypothese. Die Werte sind in % und beziehen sich auf das jeweilige Metallprodukt: Bei den FLUWA-Szenarien auf den Hydroxidschlamm, bei FLUREC auf das Zink-Metall sowie auf das Zementat.

	FLUWA "heute"			FLUWA VVEA			FLUREC
Werte in % im Produkt							
Zn	50	60	70	50	60	70	70
Pb	5	5	5	50	60	70	70
Cu	0	0	0	30	40	50	50
Cd	60	60	60	85	88	91	91

Anhang 3 – Sachbilanz

Tabelle A.4 listet pro Szenario die ökologisch relevanten Betriebsmittelaufwände bzw. Mehrverbräuche, um die jeweiligen Metallextraktionsgrade zu erreichen.

Tabelle A.4: Betriebsmittelaufwände bzw. Mehrverbräuche pro Szenario, um die in Tabelle A.3 gelisteten Extraktionsraten zu erreichen. Die Werte beziehen sich auf 1 Tonne Filterasche. Zur Vereinfachung sind die Werte z.T. gerundet.

		FLUWA "heute"			FLUWA VVEA			FLUREC
		Basel	Hagenholz	Zuchwil	Basel	Hagenholz	Zuchwil	Zuchwil
HCl 32%	kg	100	80	60	350	150	50	94
H2O2 35%	kg	0	0	0	90	70	50	50
NaOH 50%	kg	5	10	15	7	12	17	147
CaO 100%	kg	50	60	70	50	60	70	70
Strom CH	kWh	0	0	0	0	0	0	119

Tabelle A.5: Betriebsmittelaufwände für die thermische Aufbereitung des HS (Wälzprozess). Die Werte wurden von Haupt et al. 2018 übernommen und auf 1 t FA umgerechnet.

		FLUWA "heute"			FLUWA VVEA			FLUREC
		Basel	Hagenholz	Zuchwil	Basel	Hagenholz	Zuchwil	Zuchwil
HCl 32%		1.2E-03	3.0E-03	6.5E-03	1.2E-03	3.0E-03	6.5E-03	0
NaOH 50%		3.7E-02	9.3E-02	2.0E-01	3.7E-02	9.3E-02	2.0E-01	0
CaO 100%		1.5E-01	3.7E-01	8.1E-01	1.5E-01	3.7E-01	8.1E-01	0
Herdofenkoks		5.2E-02	1.3E-01	2.9E-01	5.2E-02	1.3E-01	2.9E-01	0
Koks 100%		6.8E+00	1.7E+01	3.7E+01	6.8E+00	1.7E+01	3.7E+01	0
Soda 100%		2.4E-01	6.2E-01	1.3E+00	2.4E-01	6.2E-01	1.3E+00	0
Strom DE		4.5E+00	1.1E+01	2.5E+01	4.5E+00	1.1E+01	2.5E+01	0
Erdgas		2.0E-01	5.1E-01	1.1E+00	2.0E-01	5.1E-01	1.1E+00	0
Abluft		1.2E-03	3.0E-03	6.5E-03	1.2E-03	3.0E-03	6.5E-03	0
Gesamtstaub		5.8E-04	1.5E-03	3.2E-03	5.8E-04	1.5E-03	3.2E-03	0
Pb		1.7E-05	4.4E-05	9.6E-05	1.7E-05	4.4E-05	9.6E-05	0
Cd		2.9E-07	7.4E-07	1.6E-06	2.9E-07	7.4E-07	1.6E-06	0
CO2 direkt		2.2E+01	5.7E+01	1.2E+02	2.2E+01	5.7E+01	1.2E+02	0
VOC		6.4E-04	1.6E-03	3.5E-03	6.4E-04	1.6E-03	3.5E-03	0
SO2		6.9E-03	1.7E-02	3.8E-02	6.9E-03	1.7E-02	3.8E-02	0
HCl		1.7E-04	4.4E-04	9.6E-04	1.7E-04	4.4E-04	9.6E-04	0
HF		1.8E-04	4.6E-04	1.0E-03	1.8E-04	4.6E-04	1.0E-03	0
PCDD/PCDF		4.3E-13	1.1E-12	2.3E-12	4.3E-13	1.1E-12	2.3E-12	0
Hg		6.8E-07	1.7E-06	3.8E-06	6.8E-07	1.7E-06	3.8E-06	0
NOx		8.8E-03	2.2E-02	4.9E-02	8.8E-03	2.2E-02	4.9E-02	0
Abwasser		5.8E-04	1.5E-03	3.2E-03	5.8E-04	1.5E-03	3.2E-03	0

Stickstoff als N	1.8E-03	4.5E-03	9.9E-03	1.8E-03	4.5E-03	9.9E-03	0
Arsen	4.6E-06	1.2E-05	2.5E-05	4.6E-06	1.2E-05	2.5E-05	0
Blei	4.6E-06	1.2E-05	2.5E-05	4.6E-06	1.2E-05	2.5E-05	0
Cadmium, ion	4.6E-06	1.2E-05	2.5E-05	4.6E-06	1.2E-05	2.5E-05	0
Chrom	4.6E-06	1.2E-05	2.5E-05	4.6E-06	1.2E-05	2.5E-05	0
Kupfer	2.3E-06	5.8E-06	1.3E-05	2.3E-06	5.8E-06	1.3E-05	0
Nickel	2.8E-06	7.0E-06	1.5E-05	2.8E-06	7.0E-06	1.5E-05	0
Quecksilber	2.9E-09	7.3E-09	1.6E-08	2.9E-09	7.3E-09	1.6E-08	0
Zink	1.6E-05	4.0E-05	8.7E-05	1.6E-05	4.0E-05	8.7E-05	0
<i>Transport</i>	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	2.4E+01
LKW	4.1E+01	1.0E+02	2.2E+02	4.1E+01	1.0E+02	2.2E+02	2.7E+00

Tabelle A.6: Verwendete ecoinvent 3.5-Prozesse inkl. Region und Einheit.

HCl 32%	toluene diisocyanate production* (hydrochloric acid)	RER	kg
NaOH 50%	market for sodium hydroxide, without water, in 50% solution state	GLO	kg
CaO 100%	quicklime production, milled, packed	CH	kg
Herdofenkoks	activated carbon production, granular from hard coal	RER	kg
Koks 100%	market for coke	GLO	kg
Soda 100%	soda production, solvay process	RER	kg
Strom DE	market for electricity, medium voltage	DE	kWh
Erdgas	market for natural gas, high pressure	DE	m ³
LKW	market for transport, freight, lorry, unspecified	GLO	tkm

*angepasster Prozess

Kurze Anmerkungen zum Betriebsmittel Salzsäure (HCl): Salzsäure wird laut ecoinvent v3.5 zu 7% als Nebenprodukt der Allyl-Produktion, zu 46% aus Direktsynthese und 46% im Mannheimer Prozess produziert. Salzsäure fällt in Europa allerdings zu grossen Teilen als Nebenprodukt in der Toluol-2,4-diisocyanat (TDI)-Produktion (und anderen Industrien) an (PROCESS 2014). Die Umweltwirkung der Salzsäure aus dem TDI-Prozess wurde dabei durch ökonomische Allokation bestimmt (siehe Tabelle A.1 im Anhang; vgl. Haupt et al. 2018). Da die Salzsäurepreise stark schwanken, wurden für die ökonomische Allokation die Marktpreise als konservativer Ansatz verwendet (Althaus et al. 2007). Diese Annahme hat einen direkten Einfluss auf die angerechnete Umweltwirkung der Salzsäure.

Tabelle A.7: Metallkonzentrationen in primären Metall-Konzentraten (ecoinvent 2018). Diese Konzentrationen wurden zur Berechnung der Metallzwischenprodukt-Gutschriften verwendet.

	ecoinvent v3.5-Prozess	Metallkonzentration (%)
Zn	market for zinc concentrate	53
Pb	market for lead concentrate	55
Cu	market for copper concentrate, sulfide ore	30
Cd	-	-

Anhang 4 – Wirkungsabschätzung

Tabelle A.8: Umweltwirkung durch Deponieemissionen in Abhängigkeit des betrachteten Zeithorizonts (LT=60'000 Jahre, ST=100 Jahre, T=∞ im Falle der kompletten Auswaschung).

	FLUWA "heute"			FLUWA VVEA			FLUREC
	Basel	Hagenholz	Zuchwil	Basel	Hagenholz	Zuchwil	Zuchwil
Deponieemissionen LT (UBP / t FA)							
Zn	49'990'692	52'437'789	55'234'471	49'990'692	52'437'789	55'234'471	55'234'471
Pb	3'288'365	3'449'334	3'633'299	3'288'365	3'449'334	3'633'299	3'633'299
Cu	15'600'000	22'100'000	26'000'000	10'920'000	13'260'000	13'000'000	13'000'000
Cd	19'000'000	20'555'610	21'651'909	7'125'000	7'800'000	9'450'000	9'450'000
Deponieemissionen ST (UBP / t FA)							
Zn	1'824'309	3'081'055	4'317'531	1'824'309	3'081'055	4'317'531	4'317'531
Pb	44'405	66'608	121'005	23'371	28'045	38'212	38'212
Cu	84'435	119'616	140'724	59'104	71'769	70'362	70'362
Cd	5'113	6'997	11'303	1'917	2'099	2'543	2'543
Deponieemissionen T=∞ (UBP / t FA)							
Zn	55'800'000	94'240'000	132'060'000	55'800'000	94'240'000	132'060'000	132'060'000
Pb	15'960'000	23'940'000	43'491'000	8'400'000	10'080'000	13'734'000	13'734'000
Cu	15'600'000	22'100'000	26'000'000	10'920'000	13'260'000	13'000'000	13'000'000
Cd	19'000'000	26'000'000	42'000'000	7'125'000	7'800'000	9'450'000	9'450'000

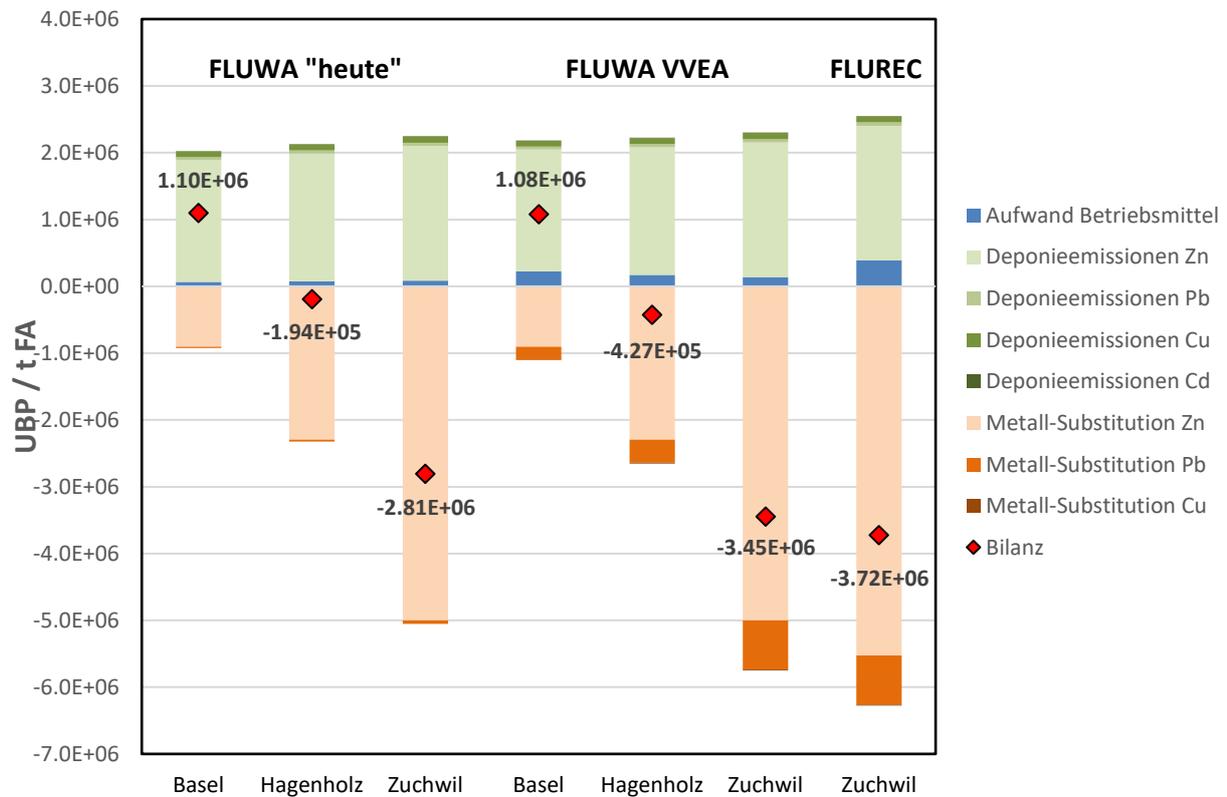


Abbildung A.1: Totale Umweltwirkung der Aufbereitung (inkl. Metallrückgewinnung) einer Tonne Filterasche, sowie der Deponierung des resultierenden Filterkuchens (Zeithorizont Deponieemissionen: 100 Jahre).

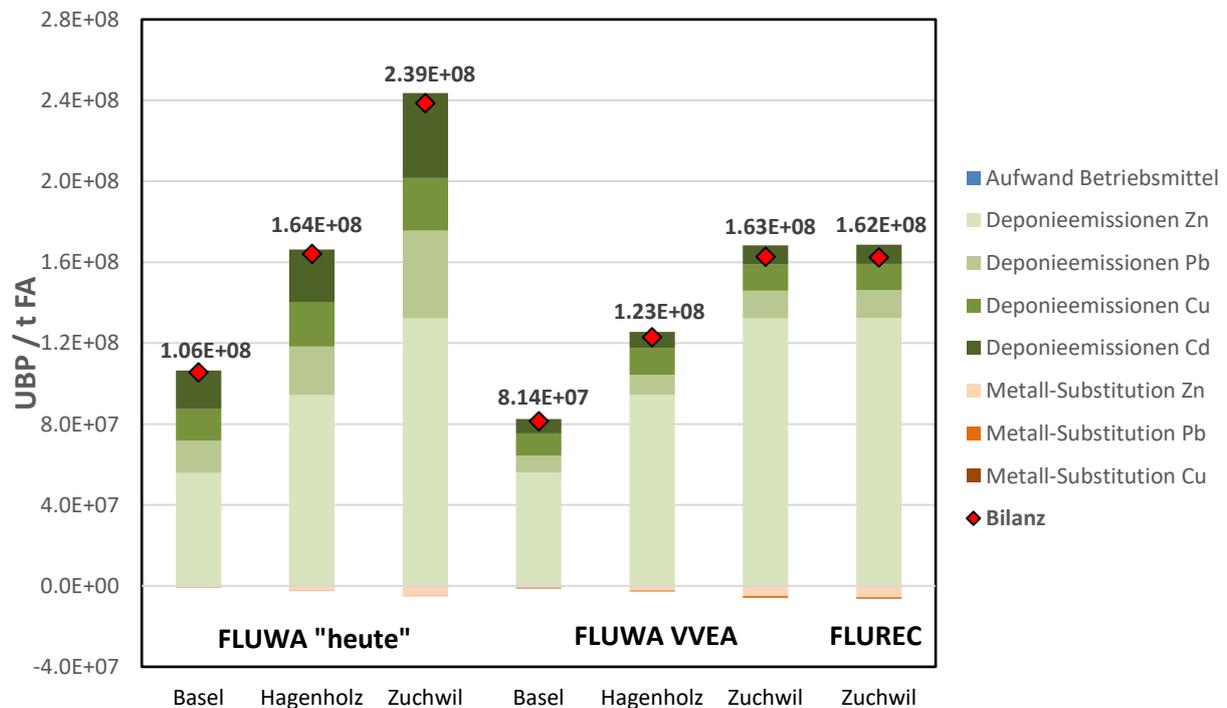


Abbildung A.2: Totale Umweltwirkung der Aufbereitung (inkl. Metallrückgewinnung) einer Tonne Filterasche, sowie der Deponierung des resultierenden Filterkuchens (Zeithorizont Deponieemissionen: T=∞).

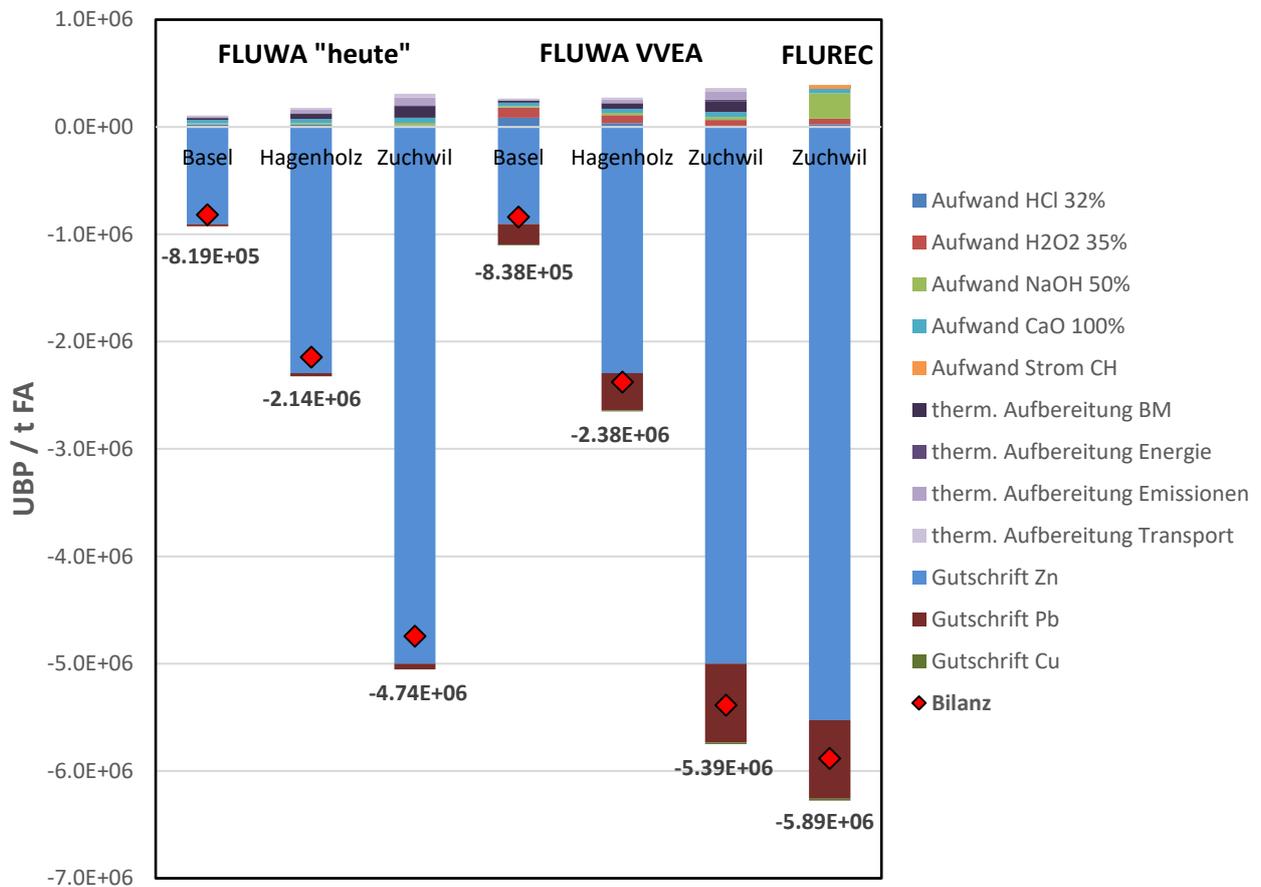


Abbildung A.3: Totale Gutschriften für Metallzwischenprodukte („Bilanz“) für die drei Szenarien, aufgeteilt nach Betriebsmittelaufwänden sowie Gutschriften für Metallzwischenprodukte. Mitberücksichtigt ist die Umweltwirkung des Wälzprozesses als Proxy für die thermische Aufbereitung. BM=Betriebsmittel.

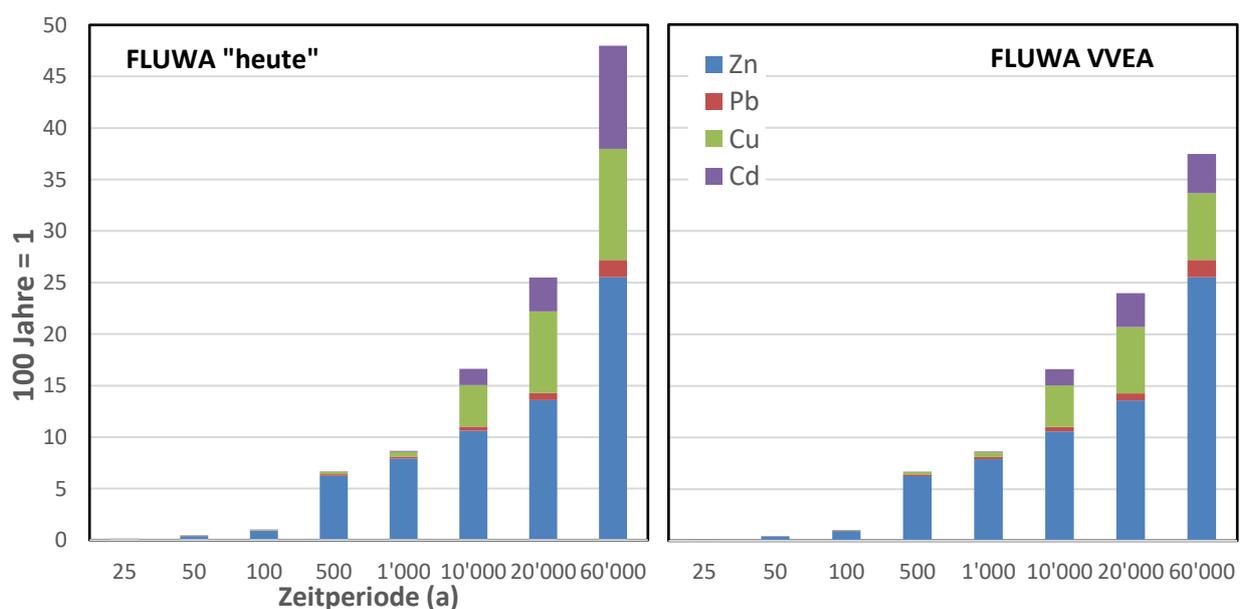


Abbildung A.4: Relative Umweltwirkung der Deponieemissionen bei verschiedenen Zeitperioden für die FA Typ B (ST-Horizont T=100 Jahre = Referenz).

Anhang 5 – Documentation of the Geochemical Landfill Model (English)

Disclaimer: Some sentences of this text were copied without modification from Hellweg et al. 2001.

Processes controlling Landfill Emissions

After the deposition, rainwater with dissolved oxygen and carbon dioxide will seep through the landfill and influence chemical reactions. Hydrological flow paths and the interaction time of the leachate with the solid matrix determine the extent of leaching from a slag landfill [1]. Slag has a high-saturated hydraulic conductivity so that large amounts of water can infiltrate. In hydrological investigations of a Swiss slag landfill (slag from grate incineration), the average residence time of water in the landfill was determined 2-3 years so that most of the inorganic components in the leachate can be assumed to be in “quasi” thermodynamic equilibrium¹ with the solid matrix [2]. However, the material deposited is heterogeneous so that different local equilibria might occur [1]. Moreover, fast preferential flow paths with short residence times were identified, accounting for 10% to 80% of flow depending on the rain intensity and season [2]. Preferential flow is either macro pore flow or unstable flow. Macro pore flow refers to transport of water and solutes in distinct flow channels, which can be thought of as separated from the soil matrix [3]. Substances flowing through macro pores do not interact with the solid phase [3]. Accordingly, Johnson et al. [1] showed that the drainage water was diluted considerably after heavy rain events with a large share of preferential flow.

Besides the hydraulic properties, the release of heavy metals from the landfill depends on the chemical composition of the slag and the infiltrating water, rates of reactions, particle size distribution, morphology, and a combination of sorption processes [4]. The relevant processes, such as heavy metal adsorption, complexation, precipitation / dissolution of pure phases, cation exchange, and incorporation into solid phases as solid solutions have been investigated in detail in field and / or laboratory studies [1, 2, 5, 6]. Laboratory experiments indicate that heavy metal solubility could be controlled by precipitation of carbonates or (hydr) oxides [6]. Johnson et al. [1] found a good agreement between CdCO_3 solubility and Cd^{2+} concentrations in the leachate in field experiments. Sorption processes depend on solution variables, such as pH and redox potential. The pH value is expected to be the most important process variable for heavy metal release [1, 4, 7]. The pH value is determined by the dissolution of matrix components [1]. Several minerals such as portlandite, lime, calcite, gypsum, etc. have been identified in MSWI slag, but little knowledge is available about the average quantities of these minerals in slag. The redox conditions depend on the age of the landfill and the infiltration rate of the rainwater. Several redox potentials are reported in the literature ranging from aerobic to iron-reducing [1, 8]. In this work, however, the effects of redox potentials of the landfill body on the heavy metal mobility will be neglected.

¹ “Quasi” equilibrium because ash produced at high temperatures is not in a state of equilibrium due to kinetic constraints [2].

Model description

We use the geochemical model for heavy metal release from MSWI bottom ash (grate incineration) from Hellweg et al. (2001) to estimate heavy metal emissions from landfills as a function of time. Filter ash with varying concentrations of metals (depending on the treatment prior to landfilling) is mixed with slag with a weight ratio of 1:10. It is assumed that the pH is buffered by the minerals contained in the slag.

It is assumed that the environmental conditions such as climate (precipitation, temperature) remain constant and that no extraordinary events happen (e.g. earthquakes, landslides, or sabotage).

The base sealing and the drainage system of the landfill are generally estimated to endure less than 100 years. Therefore, the technical barrier is only relevant for short-term emissions and will not prevent a large fraction of long-term emissions from entering the subsoil and the groundwater compartment.

In the model, the dissolved concentrations of heavy metals are limited by dissolution / precipitation processes of the MSWI slag matrix as a function of solution pH and accompanying component concentrations. Adsorption and co-precipitation processes have not been considered. In all calculations, thermodynamic equilibrium, and one-dimensional transport of the pore water through the solid landfill matrix was assumed. We used the coupled transport and reaction model PHREEQC [9, 10] and the simplified derivation of this model documented in Hellweg (2001) to calculate the total dissolved concentrations of Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , and Pb^{2+} at equilibrium with a given set of solid phases (Tables 1-3). Activity coefficients were adjusted for an ionic strength calculated from the components concentrations according to Debye-Hueckel [10].

The initial mineralogical composition of the slag is shown in Table 1, the composition of filter ash (various scenarios) in Table 2, and the relevant thermodynamic data in Table 3. It was not intended to model the complete mineral composition but to include some major species relevant for heavy metal solubility. Since the Ca concentration in filter ash is in a similar order of magnitude as in slag and because the slag was dominating the composition by mass, we assumed that the mineral composition in Table 1 of the slag component is also representative of the mixed slag-filter-ash landfill.

Table 1: Assumed initial composition of the MSWI slag. Source: Hellweg et al. (2001)

Mineral / solid phase	Content	
	Wt %	(mole / kg)
CaCO_3	3.5	0.35
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.8	0.10
$3(\text{CaO})\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{CaSO}_4) \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	1.3	0.010
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	3.7	0.50
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	2.5	0.42

Since we are interested in the emissions of various scenarios of filter ash composition, the metal emissions of the slag were assumed to be the same and neglected here. The emissions are first calculated per m² landfill surface area and afterwards adjusted to the functional unit (1 t of filter ash). In a scenario where

the total emissions of the landfill, including the metal emissions from the slag, were considered, the emission period would be longer than indicated here. The content of metals in the various filter-ash scenarios is shown in Table 2.

Table 2: Content of metals in the deposited filter ash cake in the various scenarios and types of filter ash. Values are in mole/t filter ash cake. Amount of filter ash cake: A: 715 kg / t fly ash, B: 750 kg / t fly ash, C: 790 kg / t fly ash.

Type	FLUWA "current"			FLUWA VVEA			FLUREC
	A	B	C	A	B	C	C
mole/t	Basel	Hagenholz	Zuchwil	Basel	Hagenholz	Zuchwil	Zuchwil
Zn	193	310	412	193	310	412	412
Pb	26	37	63	14	15	20	20
Cu	26	36	40	18	21	20	20
Cd	0.9	1.2	1.9	0.4	0.4	0.4	0.4

Table 3: Equilibrium constants used for thermodynamic calculations (temperature: T = 25 °C; ionic strength: I = 0 mole / kg). Source: [12]

Solid phases (bold letters)	
Chemical equilibrium of precipitation / dissolution reactions	log K _{s0}
CaCO₃ = Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-8.48
CaSO₄·2H₂O = Ca ²⁺ + SO ₄ ²⁻ + 2 H ₂ O	-4.58
3(CaO)Al₂O₃·3(CaSO₄)·32H₂O + 12 H ⁺ = 6 Ca ²⁺ + 2 Al ³⁺ + 3 SO ₄ ²⁻ + 38 H ₂ O	57.5
Ca(OH)₂ + 2 H ⁺ = Ca ²⁺ + 2 H ₂ O	22.8
Mg(OH)₂ + 2 H ⁺ = Mg ²⁺ + 2 H ₂ O	16.8
Cd(OH)₂ + 2 H ⁺ = Cd ²⁺ + 2 H ₂ O	13.7
Zn(OH)₂ + 2 H ⁺ = Zn ²⁺ + 2 H ₂ O	11.5
Cu(OH)₂ + 2 H ⁺ = Cu ²⁺ + 2 H ₂ O	8.64
Pb(OH)₂ + 2 H ⁺ = Pb ²⁺ + 2 H ₂ O	8.15
Al(OH)₃ + 3 H ⁺ = Al ³⁺ + 3 H ₂ O	8.11
CuCO₃ = Cu ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-9.63
ZnCO₃ = Zn ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-10.0
CdCO₃ = Cd ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-12.1
PbCO₃ = Pb ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-13.1
CdO + 2 H ⁺ = Cd ²⁺ + H ₂ O	13.8
PbO + 2 H ⁺ = Pb ²⁺ + H ₂ O	12.9
ZnO + 2 H ⁺ = Zn ²⁺ + H ₂ O	11.1

From the 1`000 mm precipitation per year [13], 200 to 500 mm / y seep into the landfill. Between 10 and 50% of this seeping water is assumed to flow preferentially [14]. Since it is assumed in the present analysis that macro pore flow does not react with the slag matrix, this portion of the water is not further considered. Table 4 indicates the amount of infiltrated water that was assumed to undergo matrix flow. Landfill thickness and infiltration rate play a key role. The thicker the landfill the more minerals are present per area (with a constant infiltration rate). Therefore, the integrated mass of emissions per square meter rises with the thickness of the landfill. However, the time until the pH drops to acidic values is also proportional to the thickness of the landfill, because the content of buffering minerals varies accordingly. Similarly, the time period needed for the complete depletion of the minerals is directly proportional to the infiltration rate, as solution concentrations remain constant.

Table 4: Dimensions and hydrological conditions of the simulated landfill.

<i>Parameter</i>	Base simulation	Unit
Thickness of landfill	15	m
Porosity	50	%
Density	1.5	t / m ³
Temperature	25	°C
Infiltration rate	275	mm / y
Partial pressure of CO ₂	10 ^{-3.5}	atm
Solution pH	5	

Simulation results

Right after the deposition in the landfill, many salts are washed out causing a high ionic strength in the solution ($I = 0.59$ mole / l in the simulation of the base case). The pH value is 9.11 during this short time period (decades). Afterwards, the pH value rises to 9.5 ($I = 0.049$). The pH value drops from 9.5 to 8.2 after a 600 years in the base scenario (250-2'200 years in the sensitivity analysis) and from there to 6.8 after the depletion of the CaCO_3 reservoir after 170'000 years in the base simulation (70'000 – 620'000 years in the sensitivity analysis). Trace metal cation concentrations rise considerably when the leachate pH drops to neutral or even acidic values.

Table 5: Dissolved concentrations as a function of pH value ordered in their sequence of depletion (result of the simulation).

pH value	Time base scenario (years)	Dissolved concentration (mole / l)					
		Mg^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Ca^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}
9.11	0-27	0.400	$4.28 * 10^{-8}$	$1.73 * 10^{-4}$	$8.34 * 10^{-5}$	$2.23 * 10^{-6}$	$9.28 * 10^{-6}$
9.50	27-606	0.0302	$1.17 * 10^{-8}$	$6.69 * 10^{-4}$	$8.87 * 10^{-6}$	$7.47 * 10^{-6}$	$1.29 * 10^{-5}$
8.28	606 – 60,000	-	$1.22 * 10^{-7}$	$1.50 * 10^{-5}$	$4.94 * 10^{-4}$	$5.88 * 10^{-7}$	$9.70 * 10^{-6}$

In the present report the time frame was cut after 60,000 years (consistent with the approach followed by ecoinvent). This choice in time frame is subjective and could be altered. The ratio of total leached metal divided by the total content was calculated (landfill leaching transfer coefficient).

Critical appraisal of the model

The proposed model has several limitations. Some simplifications such as the assumption of a homogeneous distribution of substances, the complete availability of heavy metals for pore water, and the negligence of important sorption processes and kinetic constraints are questionable. A validation of the model is not possible considering the long time horizons involved. However, the comparison of field measurements to the simulated concentrations showed a good agreement with respect to the dissolved Cd^{2+} and Pb^{2+} in the leachate [1, 11]. The release of Cu^{2+} is overestimated using the model due to the lack of process description, i.e., for the formation of organic complexes. The estimated concentrations of Zn^{2+} are probably too high because of the negligence of adsorption mechanisms.

In spite of its limitations, the geochemical model allows a more detailed evaluation of long-term pollutant release than “conventional” landfill models usually applied in LCA. The most important achievement of the model is to make transparent when and in which concentrations emissions might occur.

Anhang 4 – Literature (only for Annex 4)

- [1] C.A. Johnson, M. Kaeppli, S. Brandenberger, A. Ulrich, and W. Baumann, *Journal of Contaminant Hydrology* 40 (1999) 239-259.
- [2] C.A. Johnson, G.A. Richner, T. Vitvar, N. Schittli, and M. Eberhard, *Journal of Contaminant Hydrology* 33 (1998) 361-376.
- [3] M. Flury, *Transport of Bromide and Chloride in a Sandy and a Loamy Field Soil*, Dissertation, Universität Zürich, No. 10185, Zürich, 1993
- [4] C. Bäverman, *Long-Term Leaching Mechanisms of Ashes and Slags: Combining Laboratory Experiments with Computer Simulations*, Dissertation, Royal Institute of Technology, Stockholm, No. KTH/KET/R 65 SE, 1997
- [5] C. Ludwig, C.A. Johnson, M. Kappeli, A. Ulrich, and S. Riediker, *Journal of Contaminant Hydrology* 42 (2000) 253-272.
- [6] C.A. Johnson, M. Kersten, F. Ziegler, and H.C. Moor, *Waste Management* 16 (1996) 129-134.
- [7] C.A. Johnson, S. Brandenberger, and P. Baccini, *Environmental Science & Technology* 29 (1995) 142-146.
- [8] J. Crawford, *A Model of pH and Redox Buffer Depletion in Waste Landfills*, Dissertation, Royal Institute of Technology, No. KTH/KET/R-103-SE, Stockholm, 1999
- [9] C.A.J. Appelo and D. Postma, *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, A.A. Balkema Publishers, Rotterdam, 1993.
- [10] D.L. Parkhurst and C.A.J. Appelo, *Users Guide to PHREEQC (V2) - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*, Water-Resources Investigation Report, 99-4259, U.S. Geological Survey, Denver, 1999.
- [11] A. Johnson, in: *Deponierung fester Rückstände aus der Abfallwirtschaft*, eds. P. Baccini and B. Gamper, v/d/f, Zürich, 1993, pp. 35-54.
- [12] J.W. Ball and D.K. Nordstrom, *User's Manual with Revised Thermodynamic Data Base and Test Cases for Calculating Speciation of Major, Trace and Redox Elements in Natural Waters*, 90-129, U.S. Geological Survey Open-File Report, Denver, 1991.
- [13] P. Zimmermann, G. Doka, F. Huber, A. Labhardt, and M. Menard, *Ökoinventare von Entsorgungsprozessen, Grundlagen zur Integration der Entsorgung in Ökobilanzen*, ESU-Reihe, 1/96, Institut für Energietechnik, ETH Zürich, Zürich, 1996.
- [14] A. Johnson, *Personal Communication*, EAWAG, 1999.