



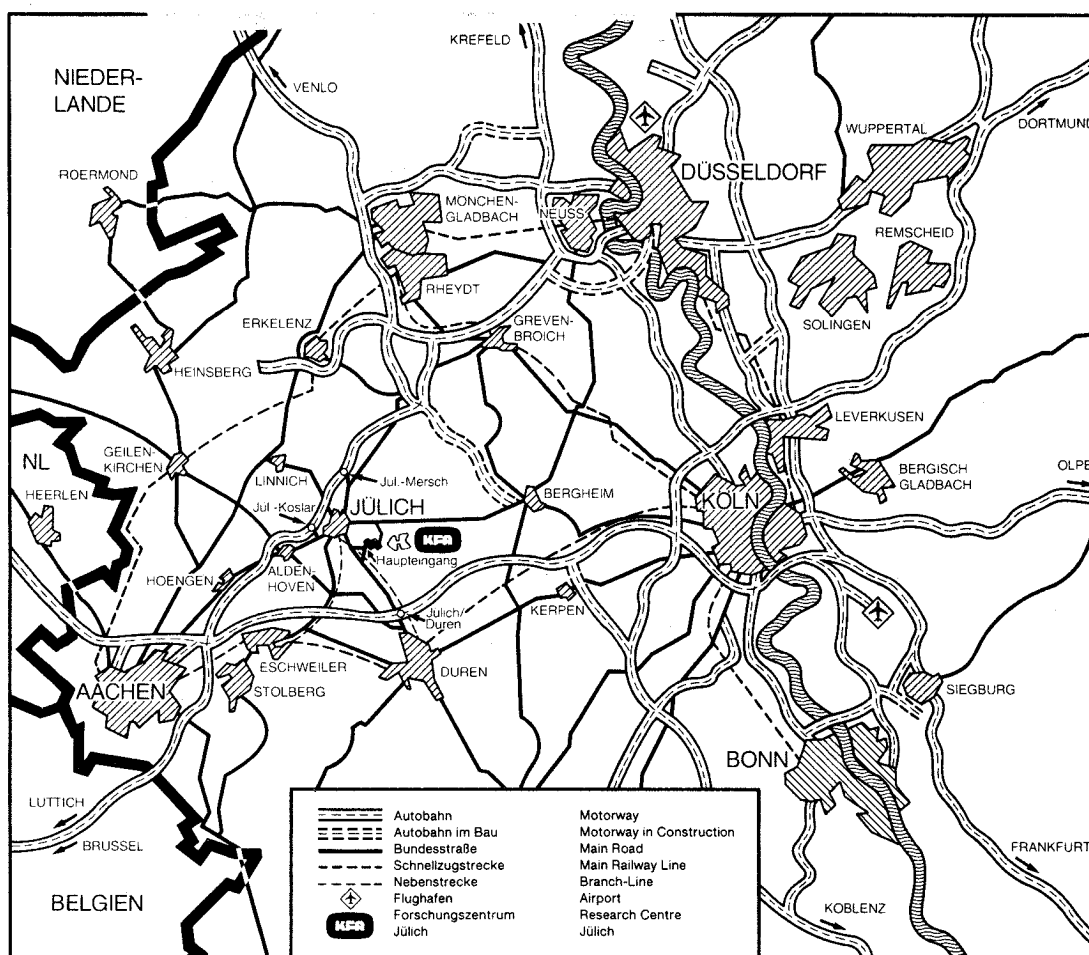
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH
Institut für Chemische Technologie

**Verfahren zur Konditionierung von
Rückständen einer
Sondermüllverbrennungsanlage
für die Endlagerung auf einer
Übertagedeponie**

von

Doris Aßmann

**Jül-2372
Juli 1990
ISSN 0366-0885**



Forschungszentrum Jülich : Berichte Nr. 2372

Institut für Chemische Technologie

Jül-2372

Zu beziehen durch : ZENTRALBIBLIOTHEK · Forschungszentrum Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon : 024 61 / 61 - 0 · Telefax : 024 61 / 61 - 61 03 · Telex : 833 556-70 kfa d

**Verfahren zur Konditionierung von
Rückständen einer
Sondermüllverbrennungsanlage
für die Endlagerung auf einer
Übertagedeponie**

von

Doris Abmann

Fixation of Residues from Special Hazardous Waste Incinerators for Shallow Land Disposal

by
Doris Aßmann

Abstract

The residues from special hazardous waste incinerators, the filter dust and the reaction products from off-gas purification - the salts, must be stored underground at special dumps. The volume of this special dumps is very limited.

The fixation of the residues with water glass and AlPO_4 -hardener reduces the leachability of heavy metals in such a good way, that these fixed residues can be dumped upon earth.

**Verfahren zur Konditionierung von Rückständen einer Sondermüllverbrennungsanlage
für die Endlagerung auf einer Übertagedeponie**

von
Doris Aßmann

Kurzfassung

Die Rückstände von Sondermüllverbrennungsanlagen, insbesondere die Flugstäube und Salze der Rauchgaswäsche, werden zur Zeit an Sondermülluntertagedeponien abgegeben.

Da dieser Deponieraum sehr begrenzt ist, andererseits aber auch stark in Anspruch genommen wird, wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem diese Rückstände mit Wasserglas und einem AlPO_4 -Härter konditioniert werden, sodaß sie auslaugungsbeständig und damit für eine Übertagedeponierung geeignet sind.

Folgenden Damen und Herren möchte ich für ihre Unterstützung danken:

Herrn Dr. B.-G. Brodda für seine konstruktive Unterstützung,
Herrn Dr. Ch. Freiburg für seine Hilfe bei den Röntgendiffraktometeruntersuchungen,
Frau D. Herz für die zahlreichen ICP-Messungen,
Frau G. Jahn für die RFA-Analysen,
Herr Dr. Giskow (Chemische Fabrik Budenheim, Budenheim bei Mainz) für die
Bereitstellung des AlPO_4 -Härter und
Herrn Pesch (Henkel KGaA, Düsseldorf) für seine Gesprächsbereitschaft und die zur
Verfügung gestellten Wassergläser.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1 Sondermüllsituation in der Bundesrepublik Deutschland	1
1.2 Rückstände der Sondermüllverbrennung	3
2. Konditionierung von Flugstäuben und Salzen der Rauchgaswäsche von Sondermüllverbrennungsanlagen	4
2.1 Stand der Technik	4
2.2 Konditionierung von Kesselaschen und Salzen der HIM	8
2.2.1 Die HIM, eine Sondermüllverbrennungsanlage und ihre Verbrennungsrückstände	8
2.2.2 Wasserglas	11
3. Versuchsbeschreibung	15
4. Ergebnisse der Laugungsexperimente mit konditionierten Kesselaschen und Salzen der HIM	18
4.1 Konditionierte Kesselaschen	18
4.2 Konditionierte Salze der Rauchgaswäsche	29
5. Untersuchungen zur Phasenzusammensetzung und Gefüge von konditionierten Rückständen der Abgasbehandlung	36
5.1 Konditionierte Kesselaschen	36
5.2 Konditionierte Salze der Rauchgaswäsche	44
5.3 Schlußfolgerung	47
6. Zusammenfassung	48
7. Literaturverzeichnis	49

1. Einleitung

1.1.1 Sondermüllsituation in der Bundesrepublik Deutschland

Die Abfallbeseitigung von Haus-, Gewerbe- und Industrieabfällen wird eine immer wichtigere Aufgabe in der Bundesrepublik Deutschland. Die jährlich anfallenden Abfallmengen [1] betragen etwa 260 Mio t, wobei 230 Mio t aus dem produzierenden Gewerbe kommen und 30 Mio t Hausmüll und hausmüllähnliche Abfälle sind. In den 260 Mio t Abfällen sind 4,8 bis ca. 15 Mio t nachweispflichtige und besonders überwachungsbedürftige Abfälle gemäß dem "Gesetz über Vermeidung und Entsorgung von Abfällen" Fassung 27.8.1986 enthalten. Dieser Abfall wird im allgemeinen Sprachgebrauch Sondermüll genannt und ist dadurch gekennzeichnet, daß er nicht zusammen mit Siedlungsabfällen entsorgt werden kann und zusätzlich einer Nachweispflicht (Warenbegleitschein) unterliegt.

Die vage Mengenangabe: 4,8 - ca. 15 Mio t basiert auf der Auswertung von Warenbegleitscheinen, die das Bundesumweltamt 1983 bundesweit für Sonderabfälle durchgeführt hat. Die Liste der Stoffe, die zum Sondermüll gehören, nahm im Zeitraum von 1983 - 1987 deutlich an Umfang zu. Waren es 1983 noch 86 Abfallarten, so sind es im 2. Entwurf des Abfallkatalogs der Länderarbeitsgemeinschaft der Bundesrepublik 1987: 600 Abfallarten mit 357 Nachweispflichtigen.

Dieser Entwurf unterteilt die Sonderabfälle in 3 Kategorien:

A: Vorranging toxische Abfälle

B: Industrie- und Gewerbeabfälle mit eingeschränktem Gefährdungspotential

C: Industrielle Massenabfälle

Tabelle 1 zeigt einen kleinen Ausschnitt an Sonderabfällen, die aufgrund ihres Gefährdungspotentials auf einer Sondermülluntertagedeponie gelagert werden müssen.

Filterstäube aus Sondermüllverbrennungsanlagen

Feste Reaktionsprodukte aus der Abgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen und Sondermüllverbrennungsanlagen

Härerschlämme (CN^-) (NO_2^-) (NO_3^-)-haltig

Be-haltige Abfälle

Hg-haltige Abfälle sowie Leuchtstoffröhren

Trockenbatterien

As-Verbindungen

Altbestände/Produktionsabfälle von Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfungsmitteln

Abfälle pharmazeutischer Erzeugnisse

Gasreinigungsmassen (aus Kokereien und Gaswerken)

PCB's bzw. PCB-Abfälle

anorg. Pigmente

Vanadium-, Borax-Rückstände

Schwermetall-Chloride, -Sulfate, -Sulfide

Gerbmittel und Beizmittel sowie ihre Rückstände

Chemikalien aus Labor, Industrie, Gewerbe

Katalysatoren und Kontaktmassen

Tabelle 1: Sonderabfälle, die in Sondermülluntertagedeponien gelagert werden müssen

In Nordrhein-Westfalen, dem bevölkerungsreichsten und am meisten durch Industrie und Gewerbe geprägten Bundesland der Bundesrepublik Deutschland, betrug das Sonderabfallaufkommen 1984 10,5 Mio t. 33 % sind außerbetrieblich recyclebar. Da in Nordrhein-Westfalen etwa 50 % des Sonderabfallaufkommens der Bundesrepublik Deutschland anfallen, ist mit einem bundesweiten Sonderabfallaufkommen von 15 Mio t zu rechnen. 8 % des anfallenden Sondermülls werden verbrannt, der Rest wird deponiert oder in Abfallbehandlungsanlagen aufgearbeitet.

1.2 Rückstände der Sondermüllverbrennung

Die Rückstände der Sondermüllverbrennung (Schlacke, Filterstaub und die Reaktionsprodukte aus der Abgasreinigung - die Salze) müssen auf Sondermülldeponien gelagert werden, da sie stark schwermetallbelastet sind. Für die Salze kommt nur eine Untertagelagerung in Frage. Pro Tonne verbrannten Sondermüll fallen ca. 140 kg Flugstaub und Schlacke, ca. 2 kg Elektrofilterstaub und ca. 60 kg Salze aus der Rauchgaswäsche an [2]. Da die Kapazität an Sondermülldeponieraum stark begrenzt ist und in der dicht besiedelten Bundesrepublik Deutschland die Genehmigung von Deponien, speziell von Sondermülldeponien, schwierig ist, wurden und werden Verfahren entwickelt, die es ermöglichen, Salze und Filterstäube von Müllverbrennungsanlagen so zu fixieren, daß bei Wasserzutritt möglichst keine Schwermetalle ausgelaugt werden.

2. Konditionierung von Flugstäuben und Salzen der Rauchgaswäsche von Sondermüllverbrennungsanlagen

2.1 Stand der Technik

Für die Konditionierung von Flugstäuben und Salzen der Rauchgaswäsche von Müll- und Sondermüllverbrennungsanlagen gibt es zahlreiche Konzepte.

Nach Landreth [3] und Gerschler [4] ergibt sich folgende Einteilung in Behandlungstechniken:

1. Verfestigung mit Zement
2. Verfestigung mit Kalk und Puzzolanen
3. Einbettung in Thermoplaste (Bitumen, Paraffin, Polyethylen)
4. Verfestigung mit organischen Polymeren
5. Einkapselung durch Inertmaterial
6. Herstellung zementöser Produkte ohne Zugabe weiterer Additive
7. Glasbildung durch Silikate

Diese Konditionierungsmöglichkeiten werden hauptsächlich auf

- radioaktive Schlämme
- Rauchgasreinigungsschlämme
- anorganische Schlämme
- metallhaltige Schlämme
- Industrieschlämme

angewendet. Tabelle 2 gibt einen Überblick über einige national und international eingesetzte Verfahren.

Name	Zuschlagstoffe	Abfallarten	Hinweise
Newport News Industrial Corp.	Harnstoff-Formaldehyd-Polyester/Bitumen	Radioaktives Material	Prozeß noch im Entwicklungsstadium.
Polymeric Materials Sect., Washington State University	Polyesterharz	Radioaktive und spezielle organ. Schlämme	Harzpreis \$ 1,0/kg. Minimaler Zuschlag von 25 Vol.%. Übliches Endvol. 133-175 Vol.%.
NECO	Organische Polymere	Radioaktive Abfälle	
Sandia Laboratories	Anorgan. Ionenaustauscher (Ti, Zr, Nb, Ta)-Oxide	Radioakt. Abwasser mit hohen Salzkonz.	Hohe Kosten. Das Endprodukt wird zu einem keramischen Produkt geschmolzen.
Safe-T-Set	Organische Polymer	Radioakt. Schlämme	Keine Harnstoff-Formaldehyd-Formulierung. Additivkosten ca. \$ 600 pro t.
Werner & Pfleiderer	Bitumen/Asphalt	Radioakt. Abfälle	Herstellung einer Matrix nach Trocknung der Abfälle im Gewichtsverhältnis 1 : 1.
I. U. Conversion Systems	Flugasche und weitere Additive	- Rauchgasreinigungs-schlämme/Anorgan. Schlämme	Beim "Poz-O-Tec" Verfahren schnelle Reaktion mit Ca und Al der Additive sowie langsame zusätzl. Puzzolanreaktion. 1 - 7 cents pro Liter Schlamm.
Calcilox	Puzzolanisches Pulver	Rauchgasreinigungs-schlämme	5 - 10 % Additive, bez. auf Schlamm Trockensubstanz.
Sludge Fixation Technology, Inc.	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ oder CaSO_4	Sulfit/Sulfathaltige Schlämme	Die "Terra-Crete" Behandlung von Rauchgasreinigungsschlamm kostet \$ 2,0 - 2,75/t.
Atcor Systems	Zement	Anorg. Schlämme/ Kernkraftwerksabfälle	Aus 1 Vol. Schlamm plus 1 Vol. trock. Zement resultiert 130 Vol. % Produkt. Zementpreis 9 cents/kg.
Chemfix	Zement und wasserlösliche Silikate	Organ. und anorgan. Schlämme/SO _x -Schlämme	Additive reagieren mit mehrwertigen Metallionen zu unlösl. Verbindungen. Nicht reagierendes Material wird physikalisch eingebunden.
ETC System	Kalk und weitere "übliche" Zuschläge	Säuren/Abwasserschl./ Organ. Schlämme	Behandlungskosten 0,4 - 3,0 cents/ Liter Schlamm

Fortsetzung von Tabelle 2 auf Seite 6

Name	Zuschlagstoffe	Abfallarten	Hinweise
Ontario Liquid Waste Disposal, Ltd.	Silikate	Anorg. Schlämme mit max. 20 % org. Anteilen/saure Lösungen	Behandlungskosten 8,0 \$ pro m ³ .
Stabatrol Corp.	Zementhaltiges Material	Metallhaltige Schlämme kontaminierter Boden	Handelsname "Terra-Tite".
TJK, Inc.	Zementartiges oder zementhaltiges Material und weitere Additive	Stark wasserhaltiger Dünnschlamm	Behandlungskosten 10 - 30 \$ pro m ³ . Öl- und fetthaltige Schlämme können nicht behandelt werden.
TRW	Portlandzement $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, CaO	Metallhaltige Schlämme und Feststoffe	Additive sind der entscheidende Kostenfaktor.
TRW	Polybutadienharz	wie vor	Die Variante mit Polybutadien erfordert völlig getrocknete Abfälle.
SRT	Thermoplastisches Epoxid	Industrieschlämme	Epoxidharz und Härter reagieren bei 204°C.
SRI	Schwefel	wie vor	Reaktion findet mit geschmolzenem Schwefel bei 120°C statt. Vorherige Trocknung des Schlammes erforderlich.
Bölsing, Hannover	Fettsäure, Paraffin Erdalkalioxide	Ölschlämme, Säureharze	
DCR (LECO) Bremen	Kalk, Alkalisilikate	Schlämme	
Epple, Stuttgart	Calciumhydroxid, Kieselgur Sägemehl	Säureharze, Ölschlämme	
GFS, München	Flugasche, Hydraulische Bindemittel	Mineralöhlhaltige Schlämme	
KFA, Jülich	Gips, Bimsstein, Wasserglas	Ölschlämme	
Knauf, Iphofen	Chemiegipse oder Anhydrid, Zuschlagstoffe	Säureharze, Ölschlämme	
POZ-O-TEC, USA	Flugasche, Kalk	SO _x -Schlämme, Klärschlamm Anorg. Schlämme	
Sealosafe, England	Puzzolan, Zement, Zuschlagstoffe	Anorganische Schlämme	

Tabelle 2: Verfahren zur Verfestigung von Sonderabfall

In der Bundesrepublik Deutschland wird vorzugsweise die Zementierung von Salzen und Flugstäuben favorisiert. Folgende kleine Literatúrauswahl, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, stellt einige Verfahren vor:

Kautz [5] und Fichtel [6] beschreiben die verschiedenen Verfahren der Filterstaubkonditionierung mit Zement unter teilweisen Zusätzen von Kalkhydrat bzw. die gleichzeitige Fixierung von Salz und Filterstaub mit Zement.

Maurer [7], Marschollek [8] und Demmich [9] untersuchten die Verfestigung von Salzen der Rauchgaswäsche mit Zement und Zusatzstoffen wie Natriumsulfid und Kalkhydrat. Bei diesen Verfahren werden Salz-Zementprodukte mit 40 - 60 Gew. % Salzgehalt hergestellt. Maurer schlägt vor, so fixierte Salze mit einer Sandwich-Deponietechnik einzubauen. Diese Sandwich-Deponietechnik umfaßt eine Kombination von Konditionierungs- und Deponieverfahren mit Bodenfläche-, Oberflächen- und Zwischenschichtversiegelung, sowie dem Aufbau eines Diffusionsbarrieresystems während der homogenen Zementierung des Salzes.

Die Einbindung von Rückständen der Abgasreinigung von Müll-/Sondermüllverbrennungsanlagen in Glas gewinnt mehr und mehr an Bedeutung. G. Mayer-Schwinning et al [10] favorisieren das Einschmelzen solcher Rückstände in Glas bei 1000°C - 1600°C, da Glas eine inerte Matrix ist. Die während des Einschmelzprozesses frei werdenden Schadstoffe in Abgas werden durch einen Wäscher mit Tropfenabscheider und nach erneutem Aufheizen durch ein Aktivkohlefilter geschickt. Hier liegt auch der Nachteil des Verfahrens: Ein größerer Teil der zu fixierenden Schadstoffe wird während der Fixierung frei.

2.2 Konditionierung von Kesselaschen und Salzen der HIM

2.2.1 Die HIM, eine Sondermüllverbrennungsanlage und ihre Verbrennungsrückstände

In der Sondermüllverbrennungsanlage HIM (Hessische Industriemüll GmbH) werden feste, pastöse, flüssige, lose und in Fässern und Gebinden angelieferte Sonderabfälle verbrannt. Die Deklaration des zu verbrennenden Abfalls erfolgt sowohl durch den Abfallerzeuger, als auch durch das Zentrallabor der HIM. Nach Erbach [11] werden die in Tabelle 3 aufgeführten Abfälle verbrannt. Die Jahreskapazität der Sondermüllverbrennungsanlage beträgt 60.000 t.

Bild 1 zeigt den schematischen Aufbau der Anlage. Der Abfall wird aus dem Bunker, über eine Faßbeschickungsanlage oder über eine Flüssigkeitszuleitung direkt in den Drehrohrofen gegeben und verbrannt. Aus dem Drehrohr gelangt das Abgas in die Nachbrennkammer zur weiteren Verbrennung der restlichen Schadstoffe bzw. Gase. Daran schließt sich der Dampfkessel an. Im Übergangsbereich Nachbrennkammer - Kessel mit Strömungsumlenkung werden die 1200°C heißen Gase auf 800°C abgekühlt, um die in den Gasen enthaltenen flüssigen und teigigen Ascheteilchen sowie die Salze soweit abzukühlen, daß die bei höheren Temperaturen vorhandenen Klebeeigenschaften der Flugasche herabgesetzt und damit die Verschmutzung der Heizkesselfläche erheblich vermindert wird. Am Ende des Kessels gelangt das Rauchgas mit 250°C in den Reaktor (Sprühtrockner) und den Zyklon. Nach dem Zyklon passiert das Rauchgas ein Saugzuggebläse und gelangt anschließend mit ca. 70°C in einen dreistufigen Wäscher, wo HCl, HF, SO₂ sowie die an aerosolförmigen Staubanteile haftenden Schadstoffe abgeschieden werden. Am Ende der 3. Waschstufe wird die Waschflüssigkeit durch Zugabe von NaOH auf pH 9 eingestellt. Die dabei auskristallisierenden Salze werden abgezogen und in Spezialcontainern in der Sondermülluntertagedeponie Herfa-Neurode endgelagert. Das gereinigte Rauchgas wird über den Kamin an die Atmosphäre abgegeben.

Die Probenahme für die Konditionierungsversuche mit Wasserglas und Härter erfolgten hinter dem Zyklon - Kesselasche, hinter der 3. Waschstufe - Salz, sowie direkt hinter dem Drehrohrofen - Schlacke.

- | | |
|----|--|
| 1. | Pasten:
Ölschlämme,
Farbschlämme,
Destillationsrückstände,
Tankreinigungsrückstände. |
| 2. | Flüssigkeiten:
Lösungsmittelgemische,
Altöle,
organisch verunreinigte Wässer,
CKW-verschmutzte Emulsionen,
Chlorkohlenwasserstoffe. |
| 3. | Feststoffe:
Altmedikamente,
überlagerte Kosmetikprodukte und Medikamente,
kontaminierte Filter- und Aufsaugmassen,
Lack- und Farbdosen,
verschmutztes Verpackungsmaterial,
lösungsmittelhaltige Putzlappen,
Harz- und Wachsrückstände,
öhlartige Metallschleifschlämme (in Gebinden). |
| 4. | Faßware (Direktverbrennung):
Kleinmengen aus Haushaltungen,
Spraydosen,
Farbdosen,
organisch verschmutzte Säuren und Laugen,
Laborchemikalien,
Pflanzenschutzmittel,
Medikamentenrückstände. |

Tabelle 3: Die wichtigsten Abfallproduktgruppen, die in der HIM verbrannt werden

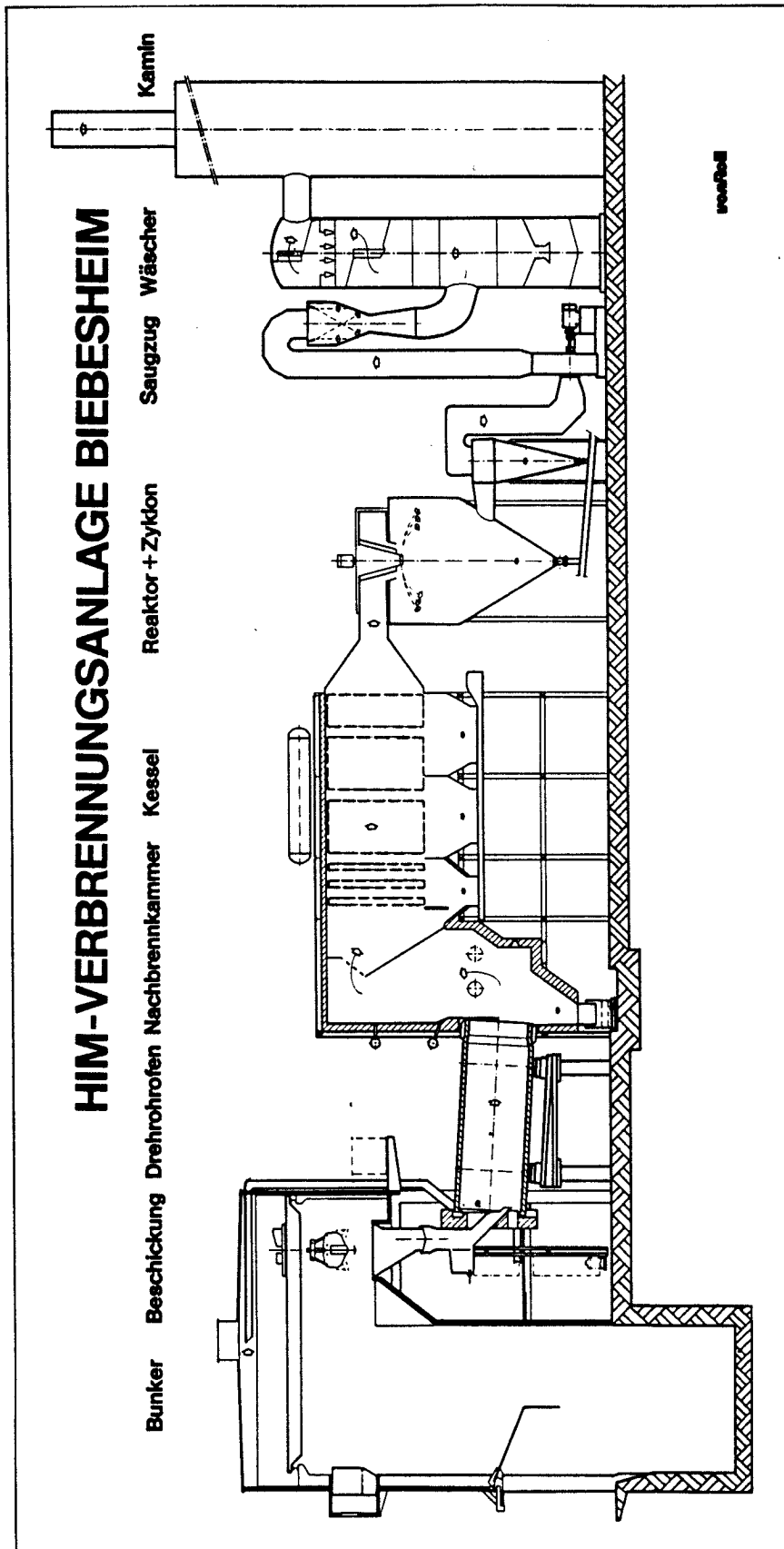


Bild 1: Schematischer Aufbau der Sondermüllverbrennungsanlage HIM in Biebesheim [11]

2.2.2 Wasserglas

Unter den verschiedenen Glassorten haben die löslichen Alkalisilikatgläser, auch Wassergläser genannt, wegen ihrer Wasserlöslichkeit eine besondere Bedeutung erlangt. In gelöster Form sind sie Ausgangsmaterialien vieler SiO_2 -Produkte [12] z. B.

- zur Herstellung von Kieselgelen
 - a) für die Trocknung von Gasen oder organischen Flüssigkeiten
 - b) für den Einsatz in der Chromatographie
- für Flammenschutzmittel
- zur Herstellung von Kitten und Klebstoffen
- als Bindemittel in Anstrichen und Reaktivfarbstoffen
- als Stabilisator für Peroxidbleichbäder
- als Füllstoffe
- als Zusatz zu Seifen, Wasch-, Enthärtungs- und Reinigungsmitteln (Bleichsoda)
- als Kernbinder zur Bodenabdichtung sowie zur Verfestigung
- als Erstarrungsbeschleuniger für Beton
- als Hilfsmittel für Trinkwasseraufbereitung

Man unterscheidet zwischen Natron- und Kaliwassergläsern [13 - 15].

Natronwasserglas wird durch Zusammenschmelzen von Quarzsand und Soda bzw. Pottasche in öl- oder gasbeheizten Öfen bei 1300°C - 1500°C hergestellt. Das schmelzflüssige Glas wird kontinuierlich abgezogen und fließt auf ein langsam laufendes Gießband bestehend aus Stahlplatten oder -pfannen. Hier erstarrt die Schmelze und zerspringt in glasige Stücke. Das so erhaltene Wasserglas unterscheidet sich vom gewöhnlichen Glas dadurch, daß es unter bestimmten Bedingungen in Wasser löslich ist - daher auch der Name "Wasserglas".

Von den Natronwassergläsern sind nur die wasserlöslich, deren SiO_2 -Gehalt kleiner gleich $4\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ ist. Das gebräuchlichste Verhältnis ist $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,4$.

Das Auflösen geschieht in speziellen Druckbehältern. Die erhaltene Lösung wird filtriert und das gewünschte $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ Verhältnis durch Versetzen mit NaOH eingestellt und die Mischung anschließend eingeeengt. Wasserglas wird sowohl als Lösung als auch als leicht lösliches Pulver verkauft.

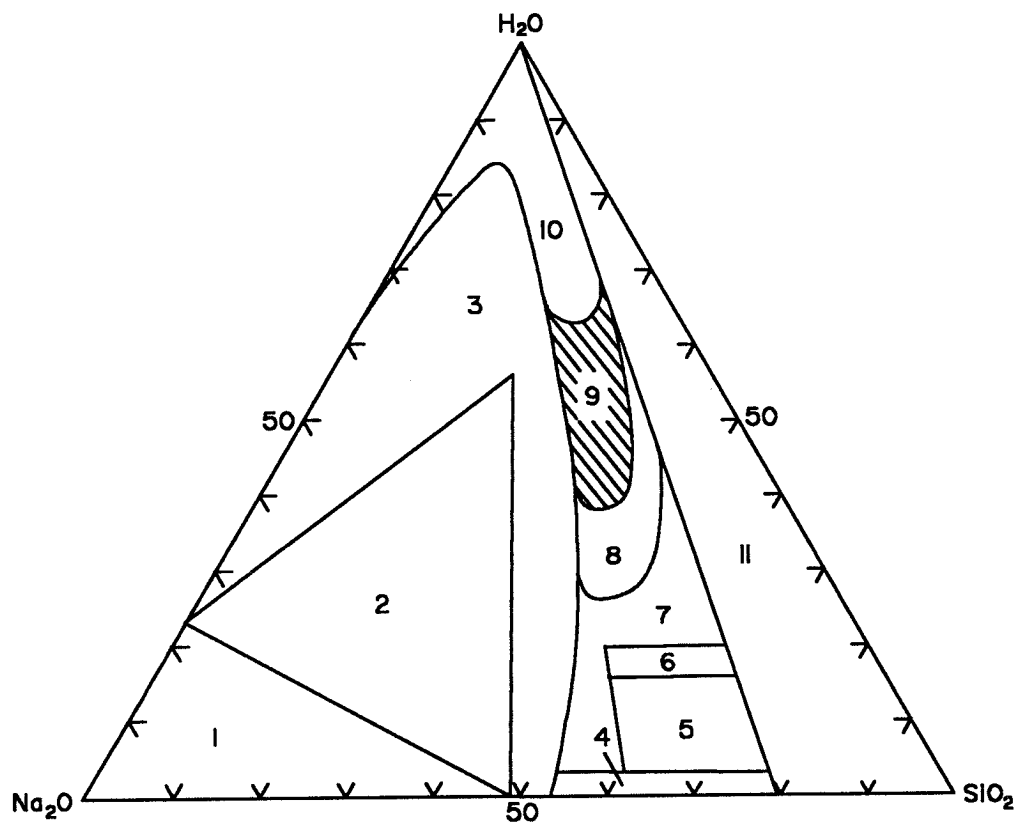


Bild 2: Wasserglasdiagramm

Bild 2 zeigt die ungefähre Abgrenzung der verschiedenen Wasserglasprodukte im Diagramm $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$.

In diesem ternären System werden 11 Phasenräume unterschieden, wobei nur im schraffierten Feld 9 die handelsüblichen Natronwassergläser auftreten. Die übrigen Phasenräume beinhalten:

wasserfreies Natriummonosilikat und Mischungen mit NaOH - Feld 1

kristalline Alkalisilikate - Feld 2

teilweise kristallisierte Mischungen, deren Herstellung unökonomisch ist - Feld 3

Gläser - Feld 4

hydratisierte Gläser - Feld 5

entwässerte Flüssigkeiten - Feld 6

halbfeste Stoffe - Herstellung wenig ökonomisch - Feld 7

viskose Flüssigkeit - Herstellung unökonomisch - Feld 8

leicht fließende Flüssigkeiten - Feld 10

gewöhnlich instabile Flüssigkeiten und Gele - Feld 11

Wird ein AlPO_4 -Härter einer Wasserglaslösung zugesetzt, dann hydrolysiert das Produkt unter der Alkalität des Wasserglases. Die dabei freigesetzte Säure bewirkt eine Freisetzung von Kieselgel, was im Endeffekt zum Erhärten solcher Massen führt.

Die Erhärtung von Wasserglaslösung beruht auf der Polykondensation der Kieselsäurelösung (dem Wasserglas), wobei nicht nur lineare, sondern auch Ketten und verzweigte dreidimensionale Strukturen entstehen.

Das Bild 3 zeigt schematisch diesen Vorgang von der Polykondensation. Daran an schließt sich die Polymerisation und die Ausflockung.

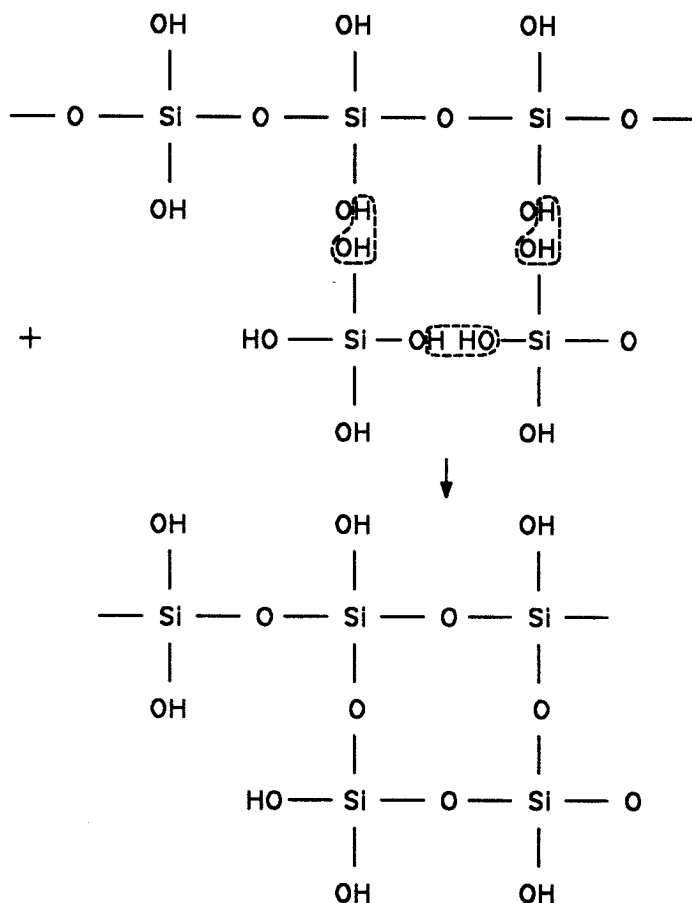


Bild 3: Schematische Darstellung einer verzweigten Polykondensation der Kieselsäure

Diese verzweigten Silizium-Sauerstoff-Strukturen sollen bei der Verfestigung von Salzen und Kesselaschen aus Sondermüllverbrennungsanlagen genutzt werden, um die zum Teil sehr hohen Schwermetallkonzentrationen in diesen Rückständen der Sondermüllverbrennung möglichst unauslaugbar zu fixieren.

3. Versuchsbeschreibung

Für die Experimente standen Salze und Kesselaschen aus der Sondermüllverbrennungsanlage HIM (Hessische Industriemüll GmbH) zur Verfügung.

Diese kommunale Sondermüllverbrennungsanlage mit 60.000 t/a Durchsatz verbrennt den anfallenden Sondermüll, der nicht in firmeneigenen Anlagen der betreffenden Industrie bzw. Gewerbe entsorgt werden kann.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die chemische Zusammensetzung der verwendeten Kesselasche bzw. des Salzes.

Kesselasche			Salz		
Na	15,3	[Gew. %]	34,5	[Gew. %]	
Cl	1,18	"	45,3	"	
SO ₄	31,90	"	12,0	"	
Ca	1,89	"	0,307	"	
Fe	3,99	"	0,536	"	
Zn	2,45	"	0,772	"	
Si	6,84	"	1,54	"	
Ti	1,24	"	0,158	"	
Cu	1,49	"	0,547	"	
Pb	1,93	"	0,405	"	
K	2,94	"	0,48	"	
Al	2,23	"	-	"	
SN	2,80	"	0,255	"	
Cr	0,201	"	-	"	
Br	-	"	0,727	"	
Cd	351 ppm		56 ppm		
As	209 ppm		189 ppm		
Ni	965 ppm		209 ppm		
Sb	388 ppm		266 ppm		
Cr	-		639 ppm		

Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung der Kesselasche bzw. des Salzes der Sondermüllverbrennungsanlage HIM

In den Tabellen 5 und 6 sind die Natronwasserglaszusammensetzungen sowie die Bandbreite der Fixierungsversuche für die Verfestigung von Kesselaschen und Salzen der HIM aufgeführt.

Natronwasserglaslösungen			
Sorte	Feststoff- anteil [Gew. %]	Gew.- Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	Wasser- gehalt [Gew. %]
A	44,4	2,01	55,6
B1	43,4	2,6	56,6
B	32,55	2,6	67,45

Tabelle 5: Zusammensetzung der Natronwasserglaslösungen

Mischungsverhältnis			
Ausgangs- material [g]	Natronwasserglaslösung		ALPO_4 - Härter [g]
	Sorte	Menge [g]	
Kesselasche (K) 70 - 85 70	A	70 - 80	15 - 30
	B	101	20 - 35
Salz (S) 70	A	94	20 - 30

Tabelle 6: Bandbreite der Mischungen für die Verfestigung von Kesselasche und Salz

Die Probekörper mit den besten Produkteigenschaften erhält man, wenn bei der Kesselascheverfestigung die Kesselasche mit 20 - 30 Gew. % Härter vorgemischt und anschließend die Mischung mit 30 - 35 Gew. % Natronwasserglas (gerechnet als Feststoff) versetzt wird. Nach einem weiteren intensiven Mischen wird die Masse in Formen gegossen und verdichtet. Bei der Salzverfestigung erhält man die besten Ergebnisse, wenn der Härteranteil 25 - 30 Gew. % beträgt. Die Mischungen werden anschließend mit 38 - 45 % Natronwasserglas (als Feststoff gerechnet) zur Aushärtung gebracht.

Beim Ansetzen der Mischungen ist darauf zu achten, daß die Kesselasche bzw. das Salz intensiv mit dem pulverförmigen Härter vorgemischt sind, bevor die Wasserglaslösung daruntergerührt wird. Die Rührzeit der Gesamtmischung beträgt 5 Minuten. Anschließend wird das Material in 25 ml Becher ($\varnothing$ 40 mm, Höhe 30 mm) eingefüllt, mit einer inerten Schnur versehen und verdichtet.

Die Proben werden nach 24 Stunden ausgeschalt und 7 bzw. 28 Tage bei Raumklima (20°C, 50 % relative Luftfeuchte) gelagert.

Für die Laugungsexperimente werden die Proben frei schwebend in einer Polyflasche aufgehängt und mit Wasser bei geschlossenem Gefäß gelaugt. Das Proben/Laugungsmedium-Volumen beträgt 1:40.

4. Ergebnisse der Laugungsexperimente mit konditionierten Kesselaschen und Salzen der HIM

Bei den Untersuchungen zur Laugungsresistenz von mit Natronwasserglas und AlPO_4 -Härter fixierten Kesselaschen bzw. Salzen wurde ein Schwerpunkt auf die unterschiedliche Vorlagerzeit der Proben bei Raumtemperatur, vor Laugungsbeginn, gelegt. Ein weiterer Schwerpunkt der Untersuchungen lag bei der Laugungsresistenz der fixierten Proben in Abhängigkeit vom Natronwasserglasgehalt bzw. AlPO_4 -Härtergehalt der zu laugenden Proben. Die Laugungsdauer in Wasser, ohne Wechsel des Laugungsmittels, betrug bis zu 40 Wochen.

4.1 Konditionierte Kesselaschen

Bei der Untersuchung des Einflusses der unterschiedlichen Vorlagerzeit (7 bzw. 28 Tage) vor dem Laugungsbeginn der verfestigten Kesselascheproben fällt auf, daß die unterschiedliche Vorlagerzeit an Luft nur beim Pb einen Einfluß hat.

Hier zeigen die 28 Tage-Proben eine um 15 - 30 % niedrigere Auslaugrate über einen Zeitraum von der 8. - 40. Woche bei einer max. Bleiauslaugung von 1,38 ppm nach 40 Wochen. Die 7 Tage vorgelagerten Proben weisen im Vergleich dazu 1,9 ppm nach 40 Wochen auf.

Bei allen anderen Elementen (Cu, Zn, Ni, Cd, As, Sb, Co, Cr) spielt die Vorlagerzeit keine Rolle. Im Auslaugverhalten der Proben ist kein signifikanter Unterschied zwischen 7 und 28 tägiger Vorlagerung, wie eine Auswahl an Diagrammen zeigt zu erkennen.

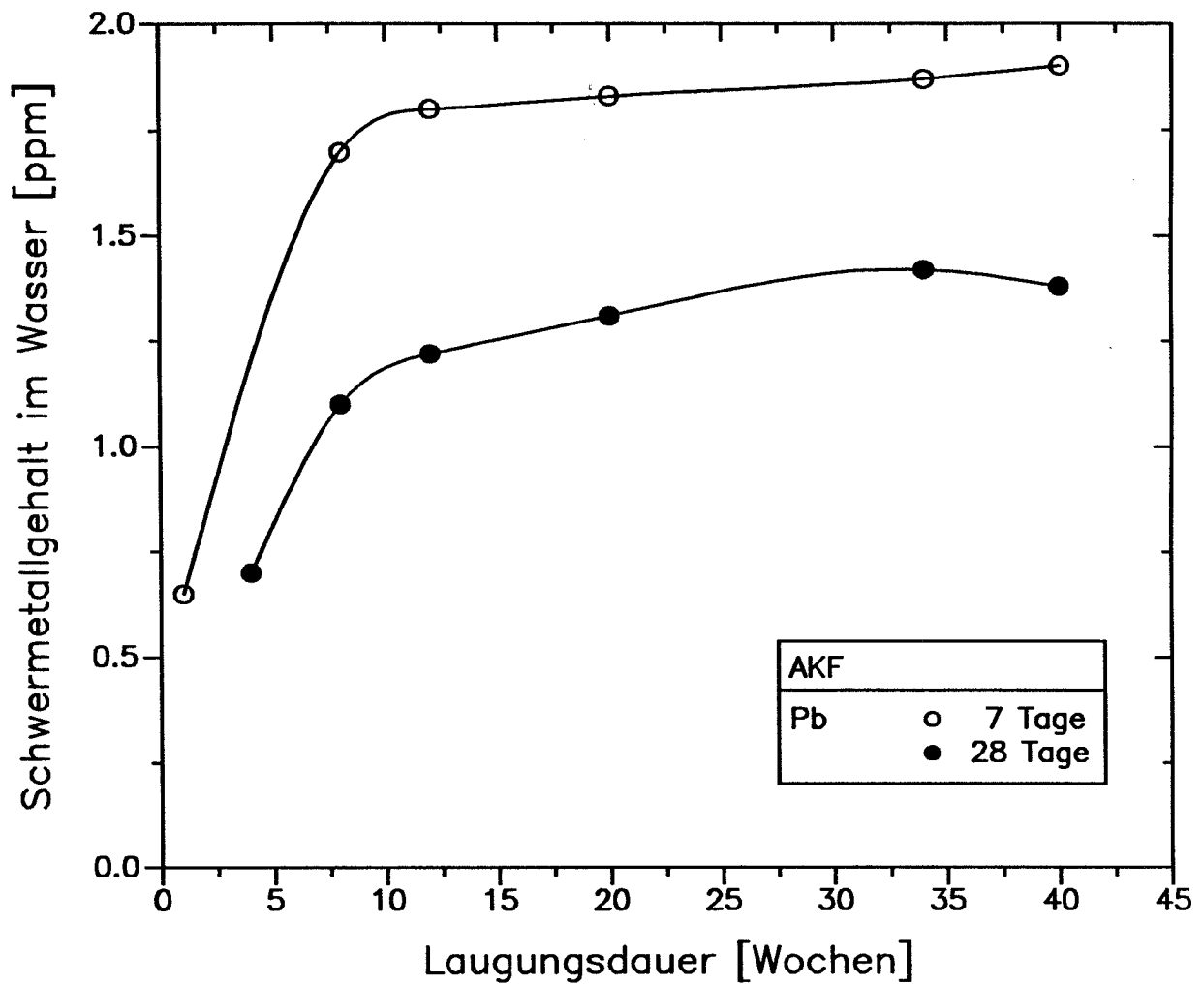


Bild 4: Laugungsverhalten von Pb in Abhängigkeit von der Lagerzeit der fixierten Kesselaschenproben vor Laugungsbeginn

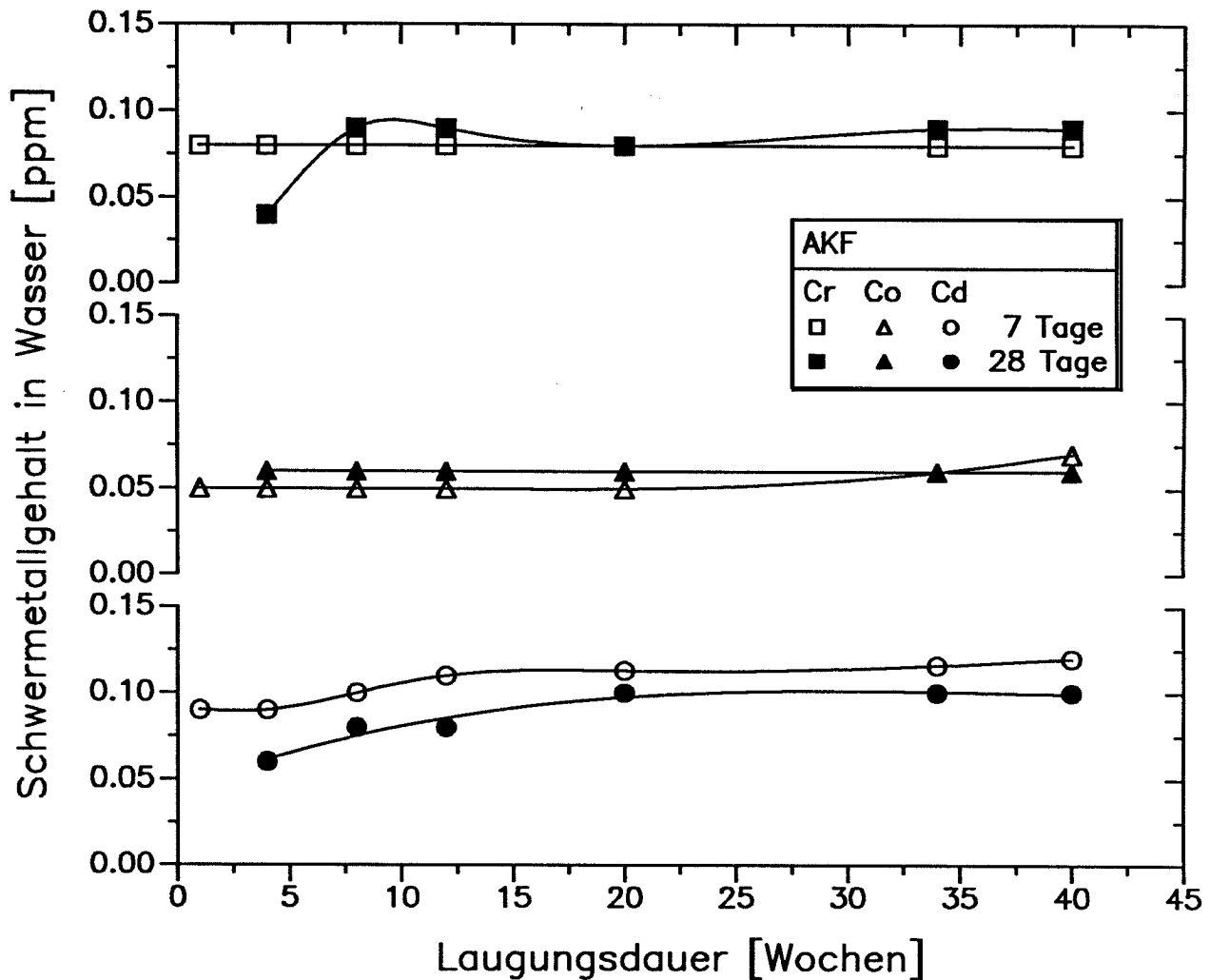


Bild 5: Laugungsverhalten von Cr, Co und Cd in Abhängigkeit von der Lagerzeit der fixierten Kesselascheproben vor Laugungsbeginn

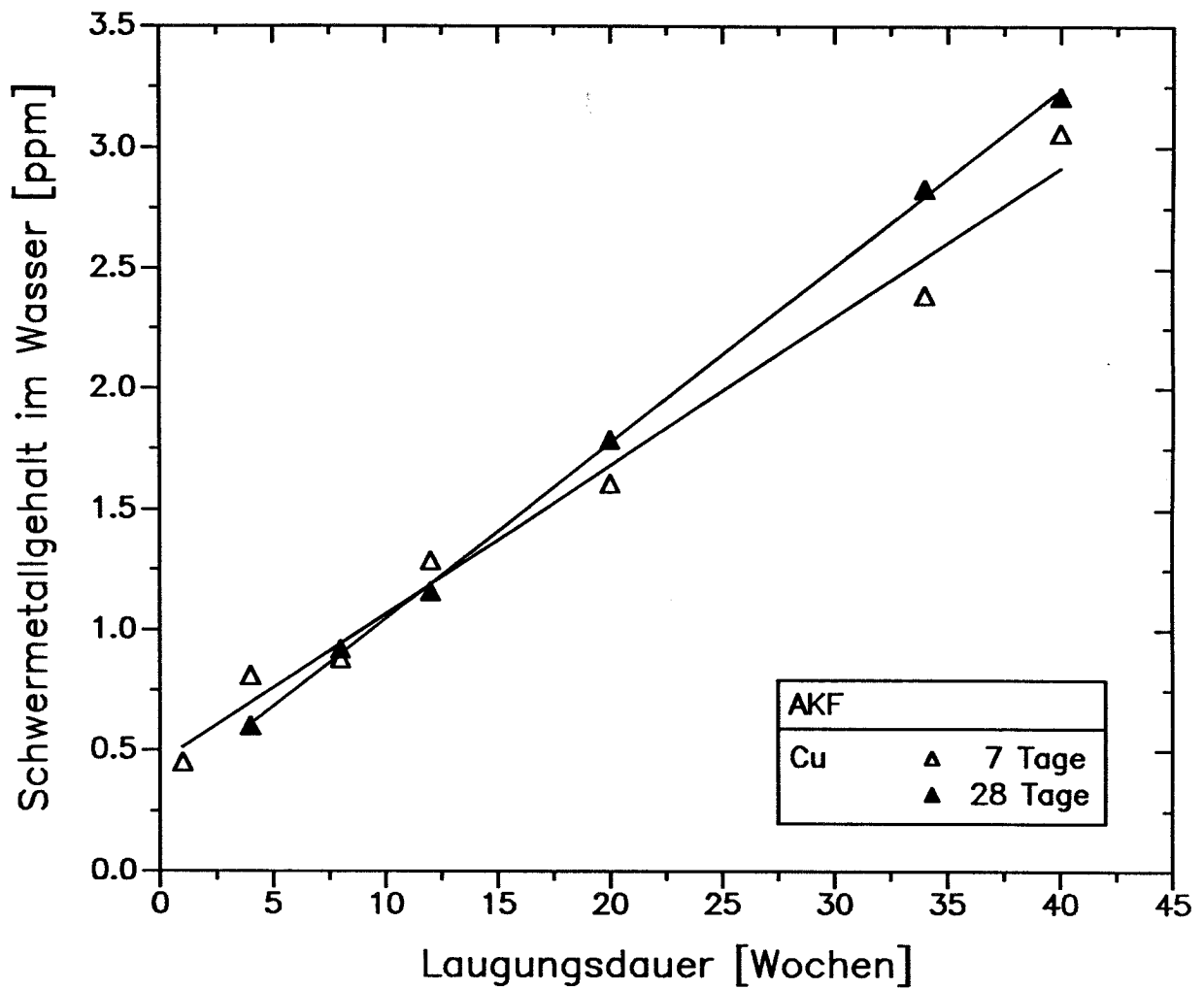


Bild 6: Laugungsverhalten von Cu in Abhängigkeit von der Lagerzeit der fixierten Kesselascheproben vor Laugungsbeginn

Der Einfluß der unterschiedlichen $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisse im Wasserglas, als auch der unterschiedliche Härtergehalt in den verfestigten Kesselascheproben soll im folgenden betrachtet werden.

Tabelle 7 gibt einen Überblick über die verwendeten Mischungsverhältnisse.

Kesselasche		AlPO_4 - Härter	Natronwasserglas			
			Menge	Zusammensetzung		
				SiO_2 Gew. %	Na_2O Gew. %	H_2O Gew. %
AKF	70 g	30 g	75 g	29,63	14,76	55,61
AKFM1	70g	20 g	80 g	29,63	14,76	55,61
BKF	70 g	35 g	100 g	23,53	9,05	67,42
BKFM1	70 g	25 g	100 g	23,53	9,05	67,42

Tabelle 7: Zusammensetzung der verfestigten Kesselascheproben

Die unterschiedlichen Kesselaschen-Härter: $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnisse in den untersuchten Proben haben mit Ausnahme von Pb, Zn und Cu, keinen besonders großen Einfluß auf das Auslaugverhalten der untersuchten Elemente.

Erläuterung zu Tabelle 7:

AKF	A	Wasserglas A gemäß Tabelle 5
BKF	B	Wasserglas B gemäß Tabelle 5
AKFM1	K	Kesselasche
BKFM1	F	AlPO_4 -Härter
	M1	Mischungsvariante von AKF bzw. BKF

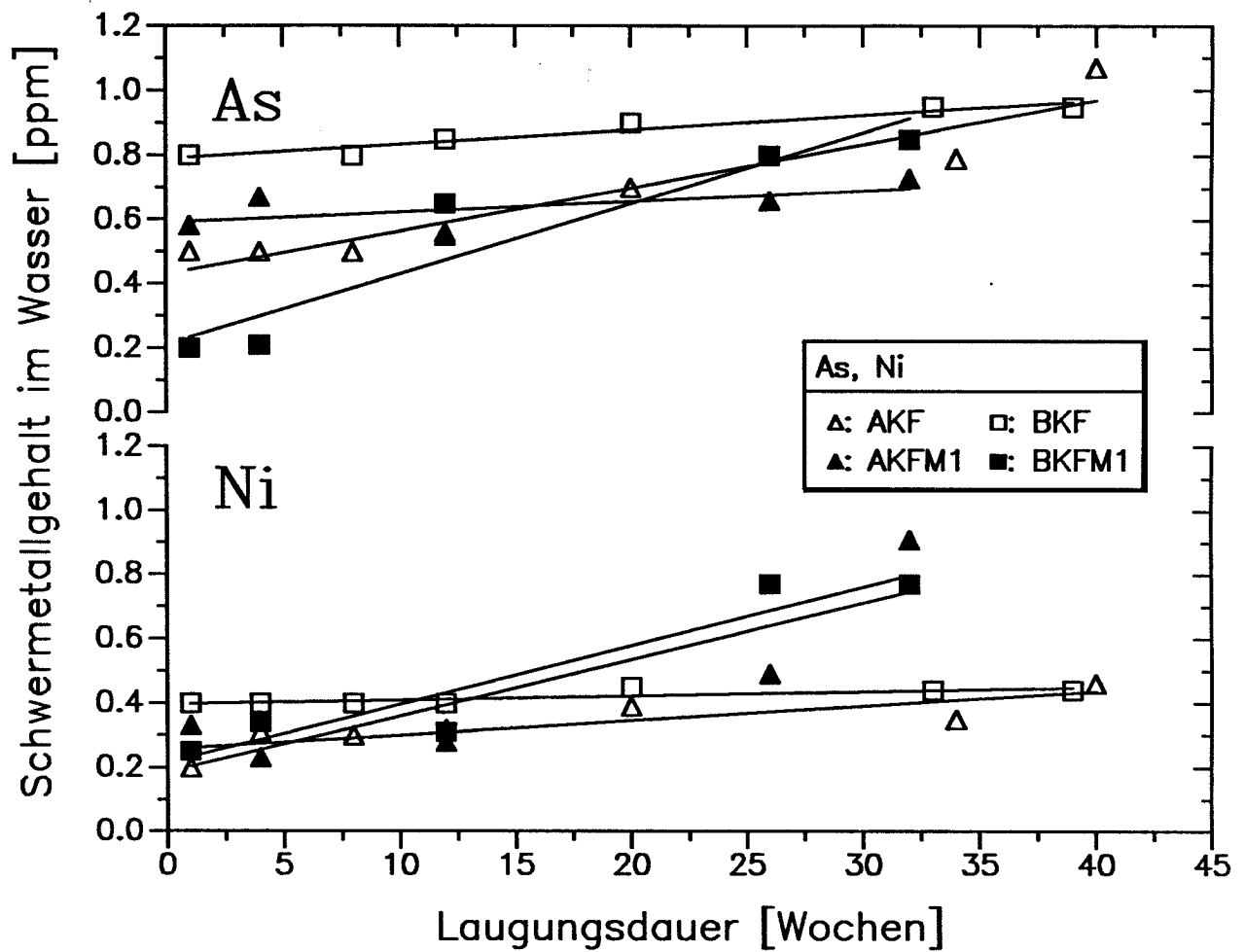


Bild 7: Laugungsverhalten von As und Ni in Abhängigkeit von der Art der Kesselaschefixierung

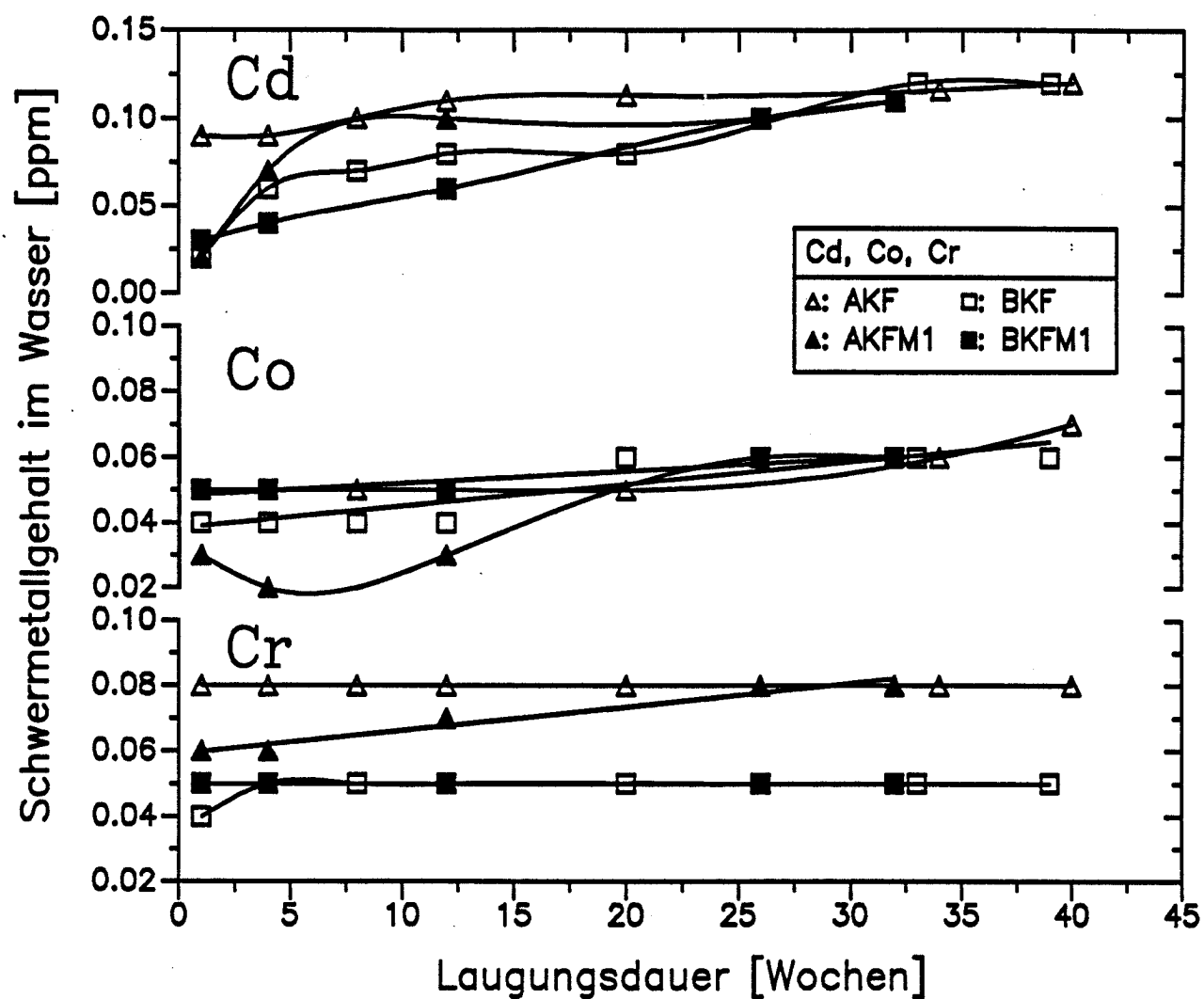


Bild 8: Laugungsverhalten von Cd, Co und Cr in Abhängigkeit von der Art der Kesselaschefixierung

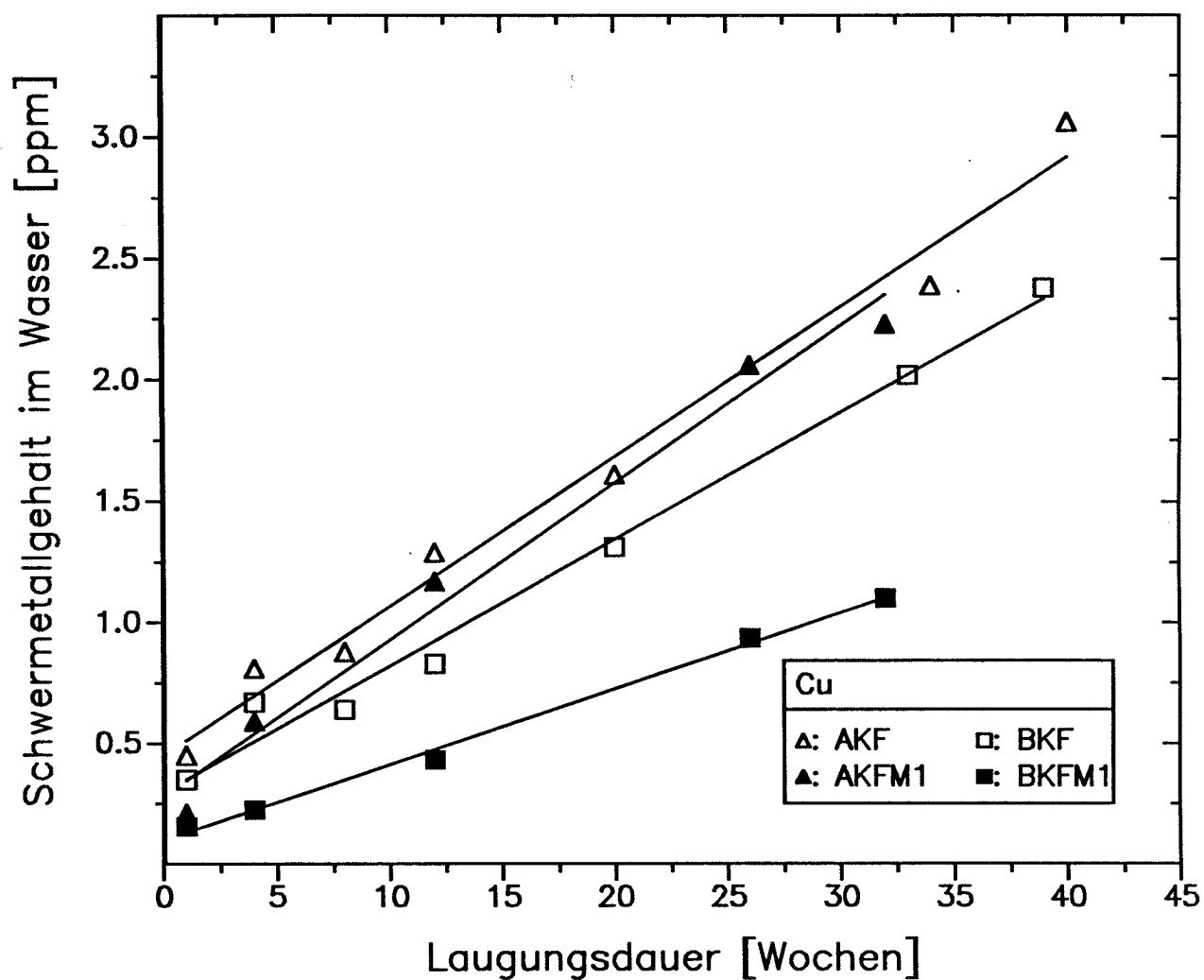


Bild 9: Laugungsverhalten von Cu in Abhängigkeit von der Art der Kesselaschefixierung

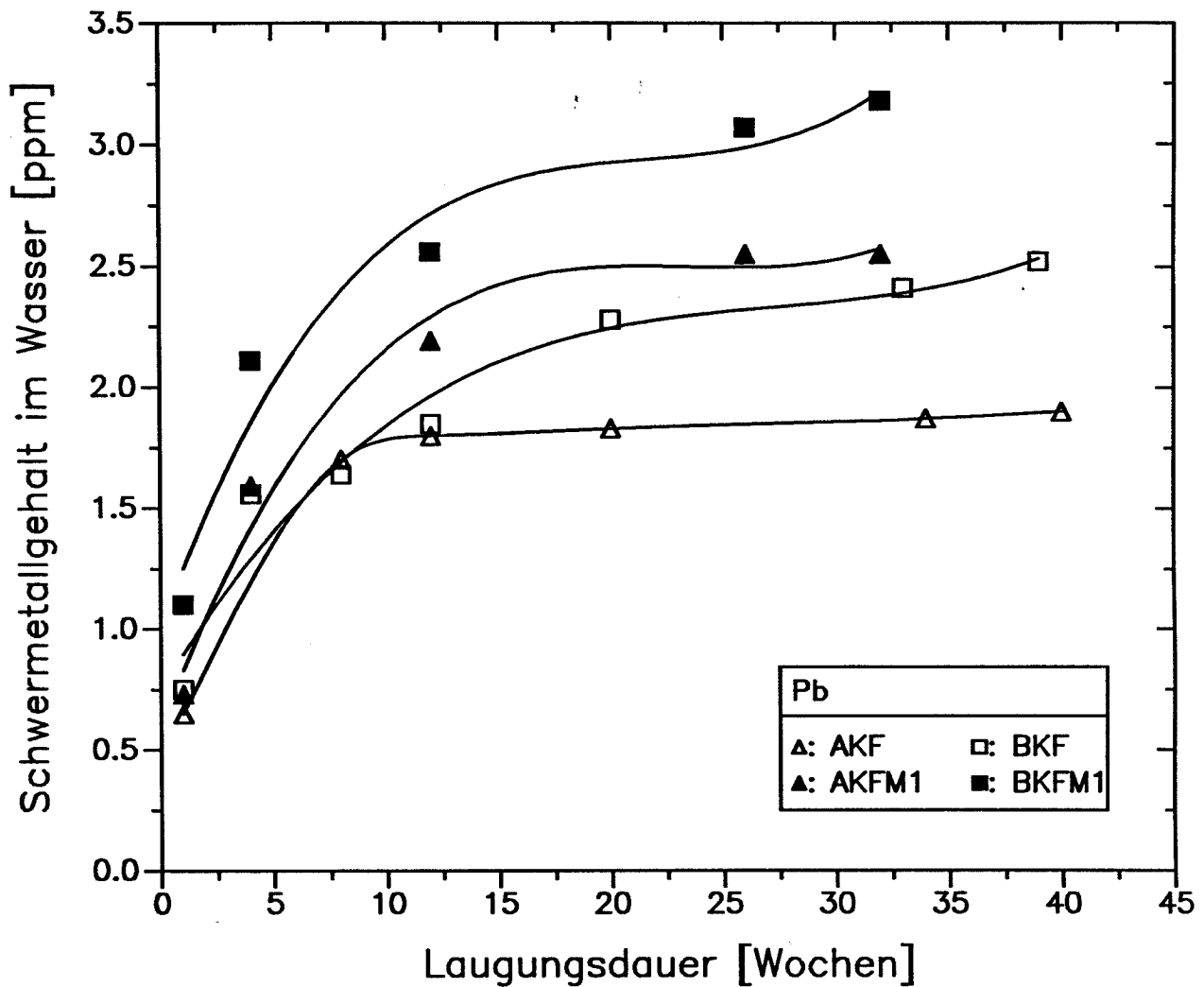


Bild 10: Laugungsverhalten von Pb in Abhängigkeit von der Art der Kesselaschefixierung

Nur bei den Elemente Cu, Pb, Zn, die auch in den höchsten Konzentrationen in der Kesselasche enthalten sind, treten Einflüsse auf, die zum einen auf den Härteranteil im verfestigtem Produkt und zum anderen auf das $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O:H}_2\text{O}$ -Verhältnis und die Wasserglasmenge zurückzuführen sind.

Cu und Zn zeigen bei einer Verfestigung mit 43 - 50 % AlPO_4 -Härter (bezogen auf den Kesselaschegehalt) deutlich höhere Auslaugraten als die mit 28 - 35 % AlPO_4 -Härter (vgl. Bild 9 und Tabellen 7, 8 - Seiten 25 , 22, 28).

Das Element Pb (Bild 10) zeigt genau das umgekehrte Verhalten, hier bewirkt der höhere AlPO_4 -Härteranteil eine deutlich geringere Pb-Auslaugung als bei Härteranteilen von 28 - 35 %.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wäre, daß bei den Proben mit 43 - 50 % Härterzusatz sich schnell hauptsächlich kurzkettige oder kleingerüstige Si-O-Kondensationsprodukte bilden, bei deren weiteren Zusammenlagerung unter dem Einfluß der Kondensation große Porenräume und -kanäle entstehen, in die Cu, Zn, Pb eingelagert werden. Da Pb^{2+} mit 1,21 Å den größten Ionenradius der 3 Elemente hat (Cu^{2+} 0,73 Å, Zn^{2+} 0,74 Å), ist die Wahrscheinlichkeit , daß es bei Wasserzutritt aus den Poren ausgelaugt werden kann, etwas geringer als bei den kleineren Ionen von Cu^{2+} und Zn^{2+} .

Bei den Proben mit 28 - 35 % Härteranteil verlief dagegen die Kondensation etwas langsamer, da der Härteranteil geringer ist. Der Flüssigkeitsanteil der Probe liegt aber höher, da das Kesselasche/Wasserglaslösungsverhältnis in Vergleich zum vorherigen Fall nicht verändert wurde. Durch die langsamere Kondensation könnten regelmäßiger Silikatstrukturen in Form von Ketten, Bändern oder Gerüsten aufgebaut werden, in deren kleinere Poren und Kanäle Cu und Zn eingelagert werden können. Das Element Pb, das im Gegensatz zu Cu und Zn einen um 1,65 mal größeren Ionenradius hat, wird dagegen kaum eingelagert. Somit läßt es sich auch erheblich leichter aus den Proben mit geringerem Härtergehalt auslaugen.

Wie sehen die Laugungsergebnisse der mit Natronwasserglas und AlPO_4 -Härter fixierte Kesselasche im Vergleich zur unfixierten Kesselasche aus und wie halten sie der Grenzwerte/ bzw. Auflagen für die Deponien der Klassen 3 und 4 stand.

Elemente	verfestigte Kesselaschen				Kesselasche unverfestigt	max. Konzentra- tionen im Eluat für Deponieklasse 3 nach [16]
	AKF	AKFM1*	BKF	BKFM1*		
Cu	3,06 ppm	2,23 ppm	2,38 ppm	1,10 ppm	262 ppm	10,0 ppm
Pb	1,90 ppm	2,55 ppm	2,52 ppm	3,18 ppm	3,5 ppm	2,0 ppm
Zn	2,02 ppm	1,74 ppm	2,20 ppm	1,92 ppm	1221 ppm	10,0 ppm
As	1,07 ppm	0,73 ppm	0,80 ppm	0,85 ppm	1,0 ppm	1,0 ppm
Cd	0,12 ppm	0,11 ppm	0,13 ppm	0,11 ppm	26,9 ppm	0,5 ppm
Co	0,07 ppm	0,06 ppm	0,06 ppm	9,96 ppm	6,9 ppm	2,0 ppm
Cr	0,08 ppm	0,08 ppm	0,05 ppm	0,05 ppm	0,02 ppm	10,0 ppm
Ni	0,46 ppm	0,91 ppm	0,90 ppm	0,77 ppm	16,7 ppm	10,0 ppm

Tabelle 8: Vergleich der Schwermetall-Konzentrationen in Eluat von verfestigter und unverfestigter Kesselasche, nach 33 * bzw. 40 wöchiger Wasserlagerung, mit den Max.-Werten für die Deponieklasse 3

* 33 Wochen Wasserlagerung

Durch die Fixierung der Kesselasche mit Wasserglas und Härter konnten die Auslaugraten im Vergleich zur unverfestigten Kesselasche mit einer Ausnahme erheblich gesenkt werden (Tabelle 8). Nur As zeigt mit und ohne Fixierung nahezu keinen Unterschied in der Auslaugbarkeit. Was die Deponierbarkeit so verfestigter Rückstände anbelangt, so liegen die Werte für Pb zum Teil über den zulässigen Höchstwerten für die Deponieklasse 3 (Deponie für Siedlungsabfälle), wobei für Pb die Mischung AKF unter dem betreffenden Grenzwert liegt. Deshalb sollten solche Abfälle auf eine Deponie der Klasse 4 (Deponie für Gewerbe- und Industrieabfälle) gelagert werden. Diese ist zwar nicht durch Grenzwerte gekennzeichnet wie die Deponieklasse 3, unterliegt aber speziellen bautechnischen Auflagen, die aber bedeutend geringer als die für Deponieklasse 5 (Deponie für Sonderabfälle) bzw. 6 (Untertagedeponie für Sonderabfälle) sind. In letzterer werden die Kesselaschen aus Sondermüllverbrennungsanlagen gelagert.

4.2 Konditionierte Salze der Rauchgaswäsche

Die unterschiedliche Vorlagerzeit der fixierten Salzproben an Luft (7 bzw. 28 Tage) vor dem Laugungsbeginn hat praktisch keinen Einfluß auf die Auslaugbarkeit der Elemente. Die Bilder 11 und 12 zeigen beispielhaft das Laugungsverhalten der verfestigten Salzproben.

Dagegen ist der Einfluß der unterschiedlichen Härter- bzw. Natronwasserglasmengen bei konstantem Salzgehalt zum Teil beachtlich. Die Elemente Pb und Zn zeigen diesen Einfluß am deutlichsten. Die Mischung ASF mit 42,9 % Härteranteil (bezogen auf die Salzmenge) ist erheblich laugungsresistenter als die Mischung ASFM2 mit 28,6 % Härteranteil. Die Salz- und Wasserglasmengen sind bei beiden Mischungen konstant wie Tabelle 9 zeigt.

	Salz	AlPO ₄ -Härter	Menge	Natronwasserglas Zusammensetzung		
				SiO ₂ Gew.%	Na ₂ O Gew.%	H ₂ O Gew.%
ASF	70 g	30 g	94 g	29,63	14,76	55,61
ASFM1	70 g	20 g	125 g	29,63	14,76	55,61
ASFM2	70 g	20 g	94 g	29,63	14,76	55,61

Tabelle 9: Zusammensetzung der verfestigten Salzproben

Bei der ASFM2 Mischung liegen die Pb- und Zn-Gehalte im Laugungsmedium nach 33 bzw. 40 Wochen Laugung um das 2,4 - 2,6 fach höher als bei der ASF Mischung.

Erläuterung zur Tabelle 9

ASF	A	Wasserglas A gemäß Tabelle 5
ASFM1	S	Salz
ASFM2	F	AlPO ₄ -Härter
	M1	Mischungsvarianten von ASF
	M2	

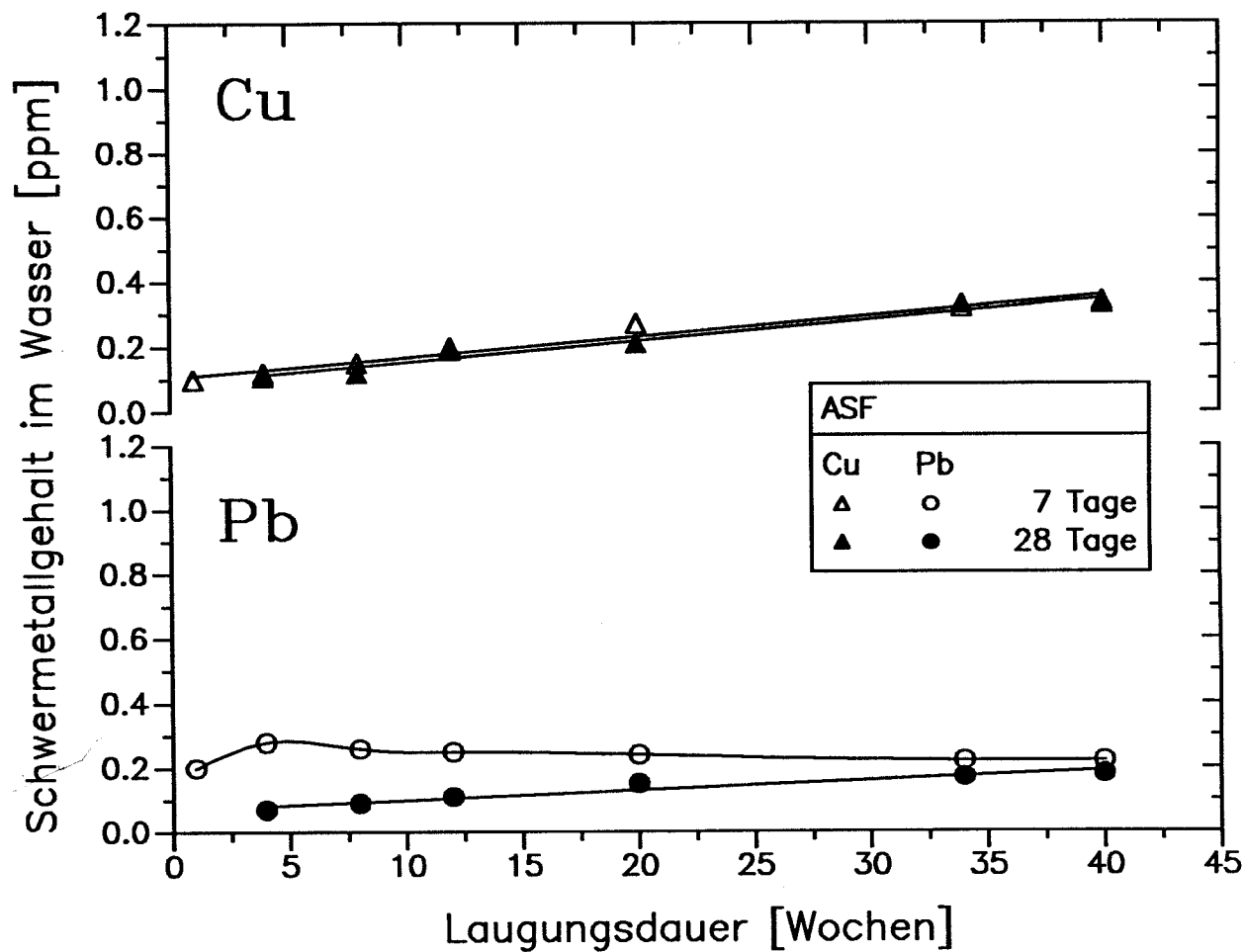


Bild 11: Laugungsverhalten von Cu und Pb in Abhängigkeit von der Lagerzeit der fixierten Salzproben vor Laugungsbeginn

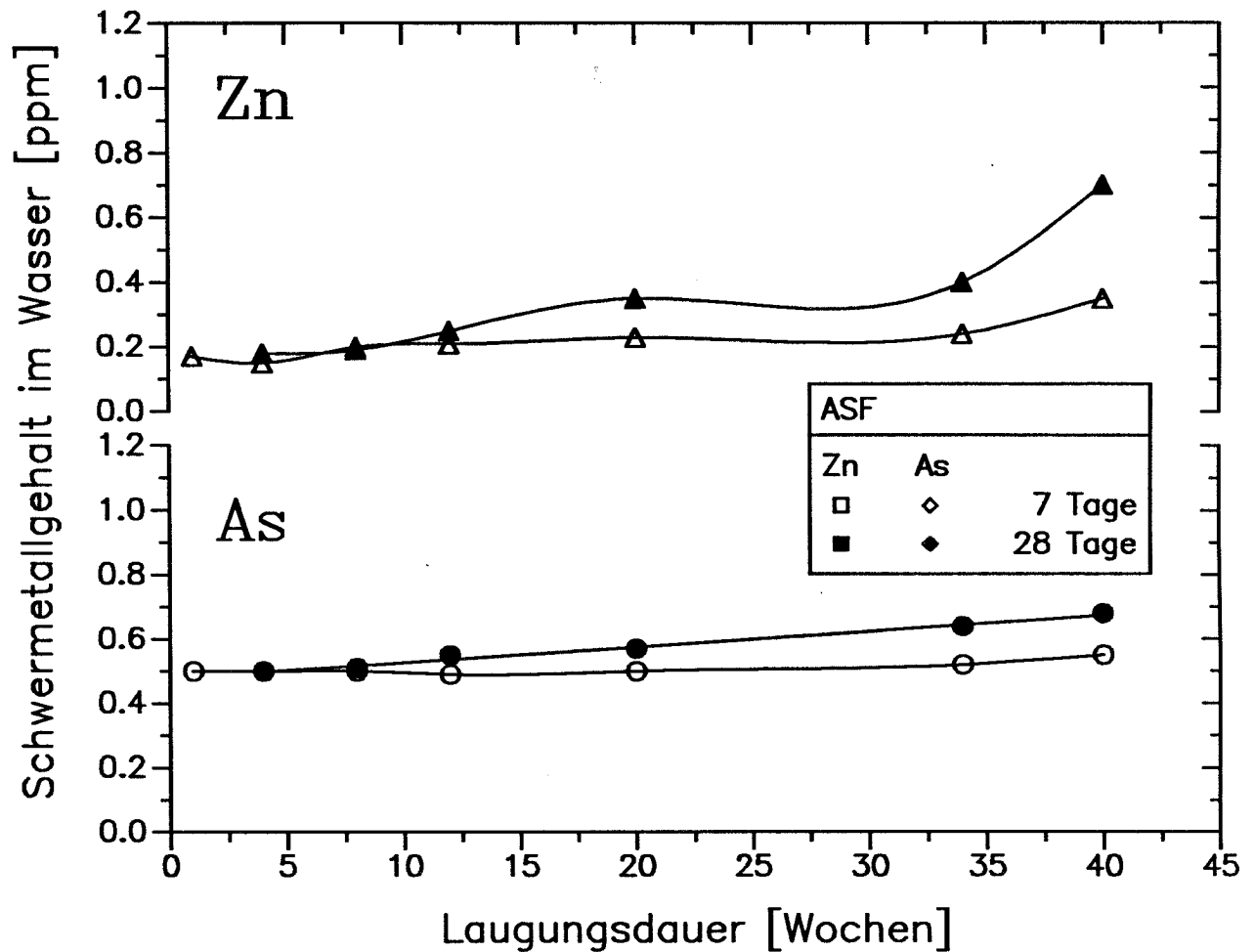


Bild 12: Laugungsverhalten von Zn und As in Abhängigkeit von der Lagerzeit der fixierten Salzproben vor Laugungsbeginn

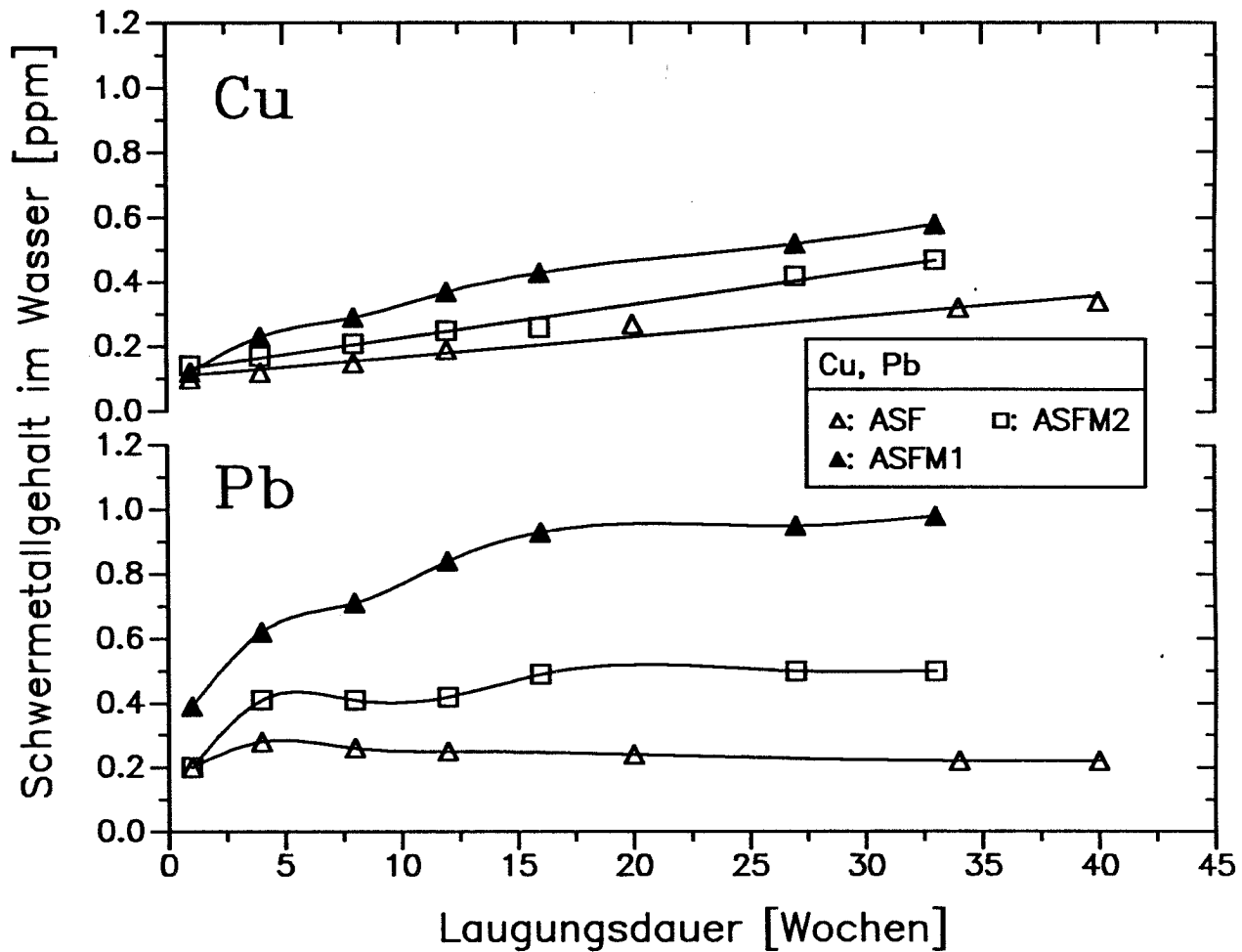


Bild 13: Laugungsverhalten von Cu und Pb in Abhängigkeit von der Art der Salzfixierung

Werden der Salz- und Härteranteil konstant gehalten, aber der Natronwasserglasgehalt variiert, d.h. wird das (Salz + Härter)/Natronwasserglasverhältnis von 1,06 auf 0,8 in der Mischung abgesenkt, so steigen die Pb- und Zn-Gehalte im Laugungsmedium um das 2 - 1,76-fache (Bilder 13 (Cu, Pb) und 14 (Zn, As)). Bei den übrigen Elementen treten diese beiden beschriebenen Effekte in wesentlich geringerem Maße auf.

Wie stellen sich nun die Ergebnisse im Vergleich zum unverfestigten Salz bzw. wie lassen sie sich ins Deponieklassement nach [16] einordnen.

Elemente	ASF	ASFM1*	ASFM2*	Salz	Max. im Eluat für Deponie- klasse 3
Cu	0,34 ppm	0,58 ppm	0,47 ppm	354 ppm	10,0 ppm
Pb	0,21 ppm	0,98 ppm	0,50 ppm	40,2 ppm	2,0 ppm
Zn	0,35 ppm	1,58 ppm	0,90 ppm	520 ppm	10,0 ppm
As	0,58 ppm	0,75 ppm	0,90 ppm	0,9 ppm	1,0 ppm
Cd	NG	NG	NG	10,6 ppm	0,5 ppm
Co	NG	NG	NG	3,6 ppm	2,0 ppm
Cr	NG	NG	NG	0,31 ppm	10,0 ppm
Ni	0,50 ppm	0,60 ppm	0,84 ppm	7,89 ppm	10,0 ppm

NG (Nachweisgrenze) = 0,05 ppm

* 33 Wochen Wasserlagerung

Tabelle 10: Schwermetallkonzentrationen nach 33* bzw. 40 wöchiger Wasserlagerung von mit Natronwasserglas und Härter fixiertem Salz der Rauchgaswäsche in vgl. zu unverfestigten Salz und den Grenzwerten für Deponieklasse 3 [16]

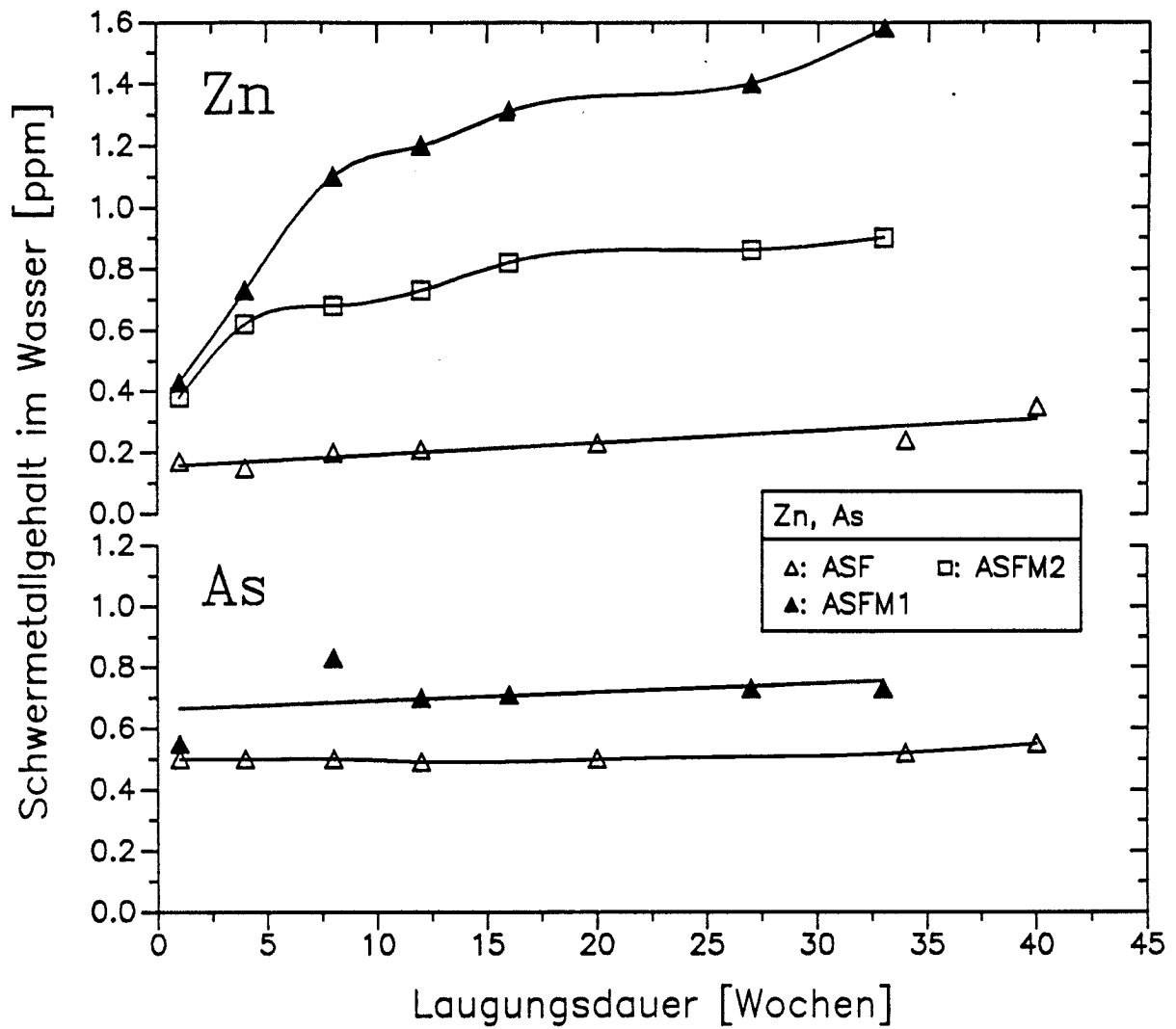


Bild 14: Laugungsverhalten von Zn und As in Abhängigkeit von der Art der Salzfixierung

Bei dem unverfestigten Salz liegt für alle Elemente der Gehalt an auslaugbaren Schwermetallen nach 33 bzw. 40 Wochen Laugung bedeutend höher als für das verfestigte Salz. Im übrigen liegen die Gehalte an auslaugbaren Schwermetallen für die untersuchten Elemente in den verfestigten Proben deutlich unter den Grenzwerten für die Deponie der Klasse 3.

Ein Vergleich der Laugungsergebnisse der verfestigten Salze (Tabelle 10) mit den verfestigten Kesselascheproben (Tabelle 8) zeigt, daß die Fixierung mit Natronwasserglas und AlPO_4 -Härter für das Salz bedeutend bessere Ergebnisse liefert als für die Kesselasche. Dies ist um so bemerkenswerter, wenn man bedenkt, wie leicht wasserlöslich das Salz der Rauchgaswäsche ist.

5. Untersuchungen zur Phasenzusammensetzung und Gefüge von konditionierten Rückständen der Abgasbehandlung

Mit Hilfe von Röntgendiffraktometer-Untersuchungen soll geklärt werden, welche Kristallstrukturen sich während der Aushärtung, der mit Natronwasserglas und AlPO_4 -Härter fixierten Kesselaschen und Salze der Rauchgaswäsche gebildet haben.

Die begleitenden Gefügeuntersuchungen an den verfestigten Proben werden mit einem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Die für diese Untersuchungen vorgesehenen Proben wurden 12 Monate bei Raumklima (20°C und 50 % relativer Luftfeuchte) gelagert, um einen möglichst hohen Kristallinitätsgrad der Proben zu erreichen.

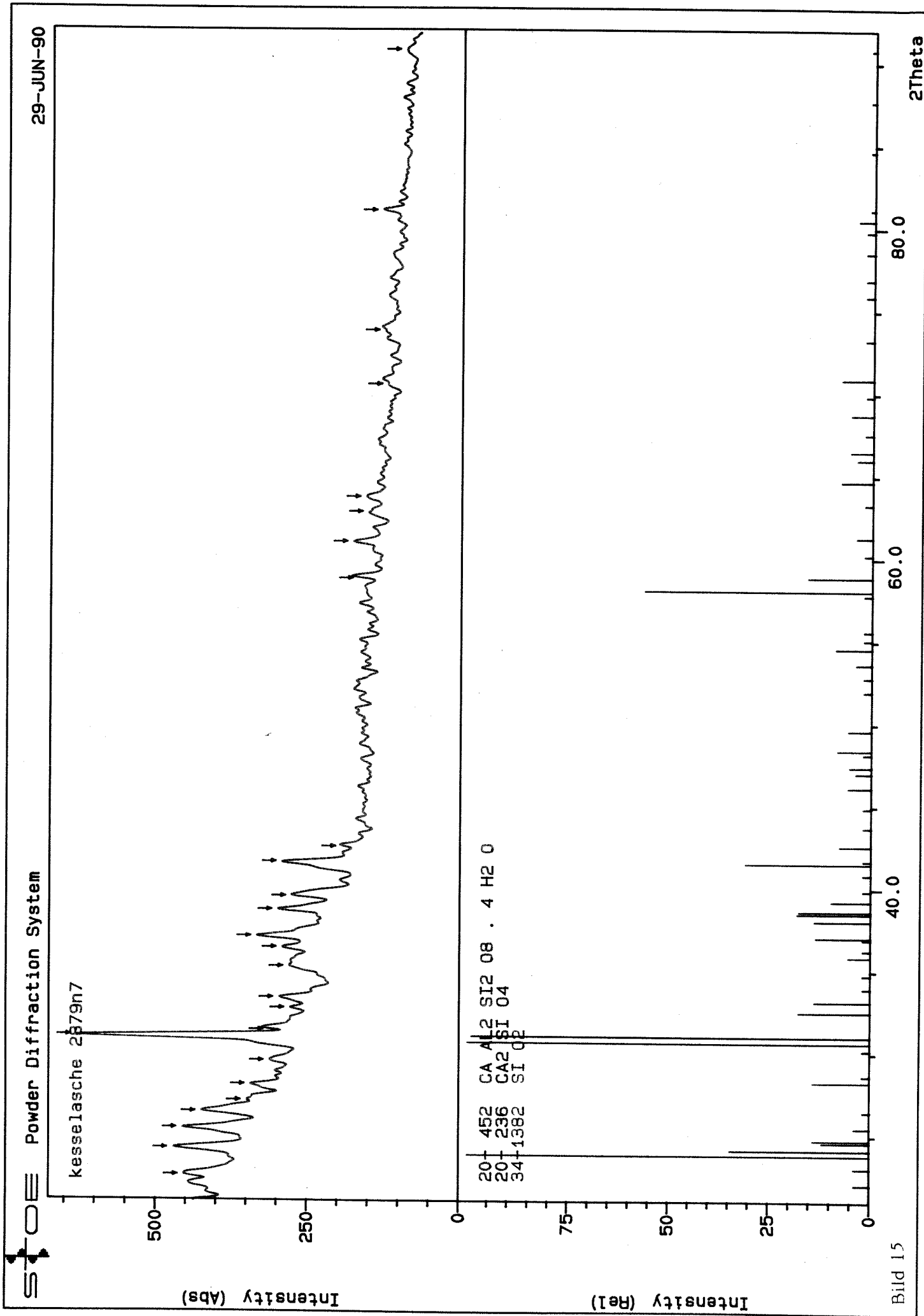
5.1 Konditionierte Kesselaschen

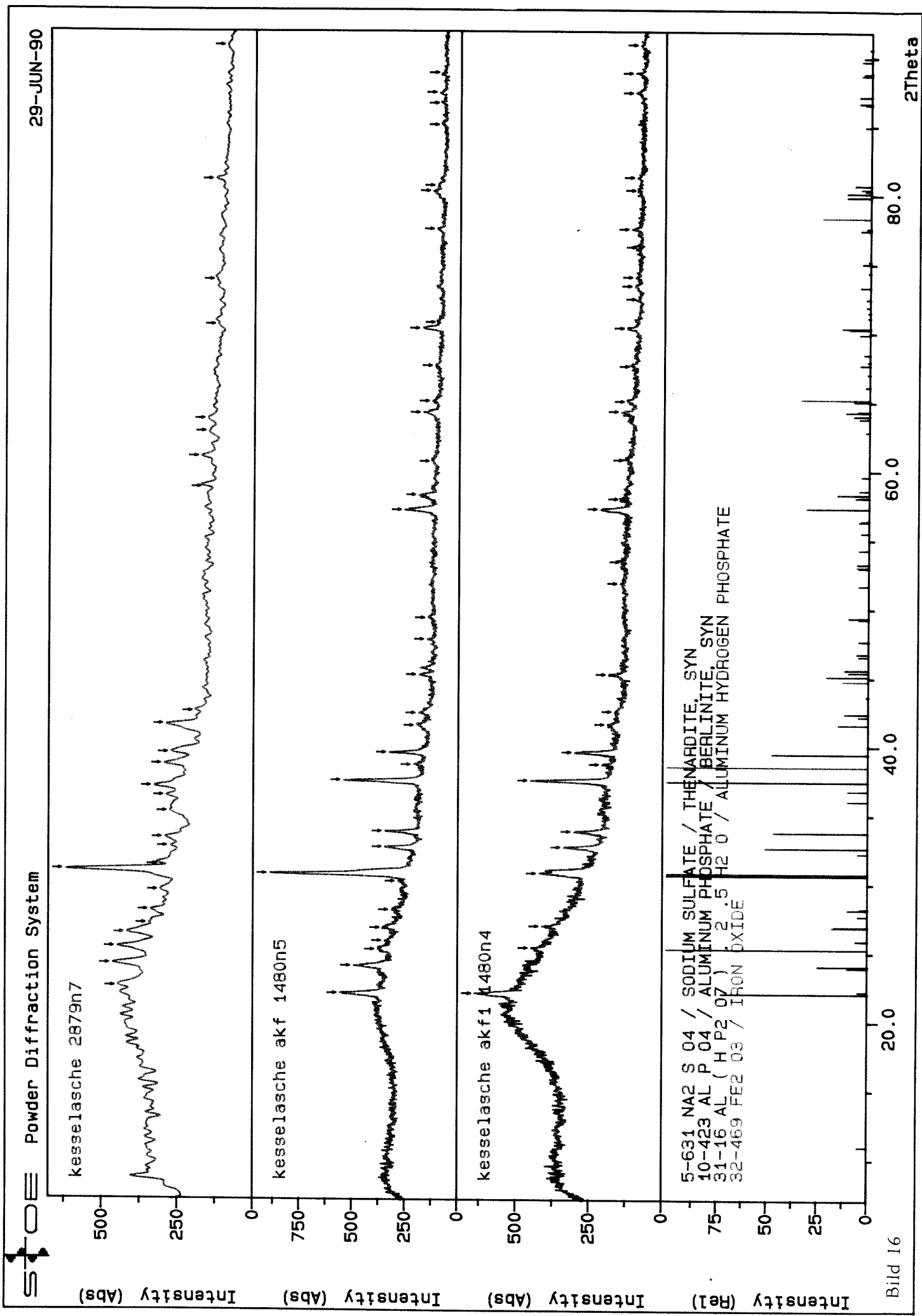
Bild 15 (2879n7) zeigt das Diffraktogramm einer unverfestigten Kesselasche. Von den zahlreichen Peaks lassen sich nur einige tatsächlichen Phasen zuordnen. So konnten nur $\text{Ca Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Ca_2SiO_4 , SiO_2 und Spuren von Fe_2O_3 (siehe Auswertung der Diagramme 2879n7, 1480n5, 1480n4 in Bild 16) als Phasen der unbehandelten Kesselasche identifiziert werden.

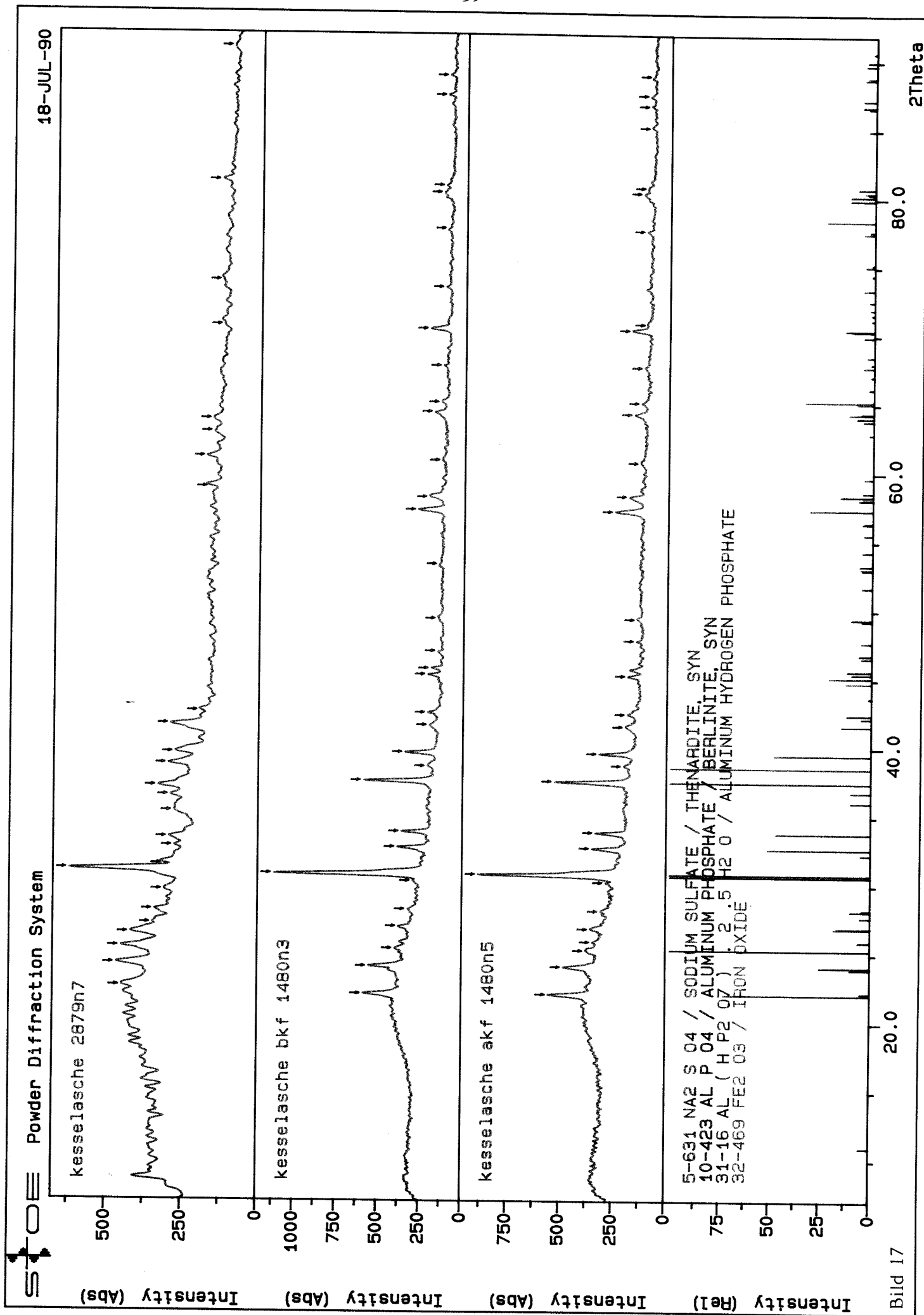
Nach einer Verfestigung der Kesselasche mit Natronwasserglas und AlPO_4 -Härter, zeigen alle Proben die gleiche Phasenzusammensetzungen (Bilder 16 und 17):

$\text{Al}(\text{HP}_2\text{O}_7) \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$	Reaktionsprodukt
AlPO_4	Härter
Fe_2O_3	Phase der Kesselasche
Na_2SO_4	Reaktionsprodukt

Diese Phasen treten unabhängig vom $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O:H}_2\text{O}$ -Verhältnis im Natronwasserglas und unabhängig vom Kesselasche:Wasserglas:Härterverhältnis in der Probe auf. Tabelle 7 auf Seite 22 zeigt die Zusammensetzung der Mischungen.







Das $\text{Al}(\text{HP}_2\text{O}_7) \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ bildet sich bei der Umsetzung von Wasserglas mit dem AlPO_4 -Härter, während des Polykondensationsprozesses. Von den polykondensierten Silikatstrukturen läßt sich, mangels Kristallinität, keine Phase mit dem Röntgendiffraktometer identifizieren.

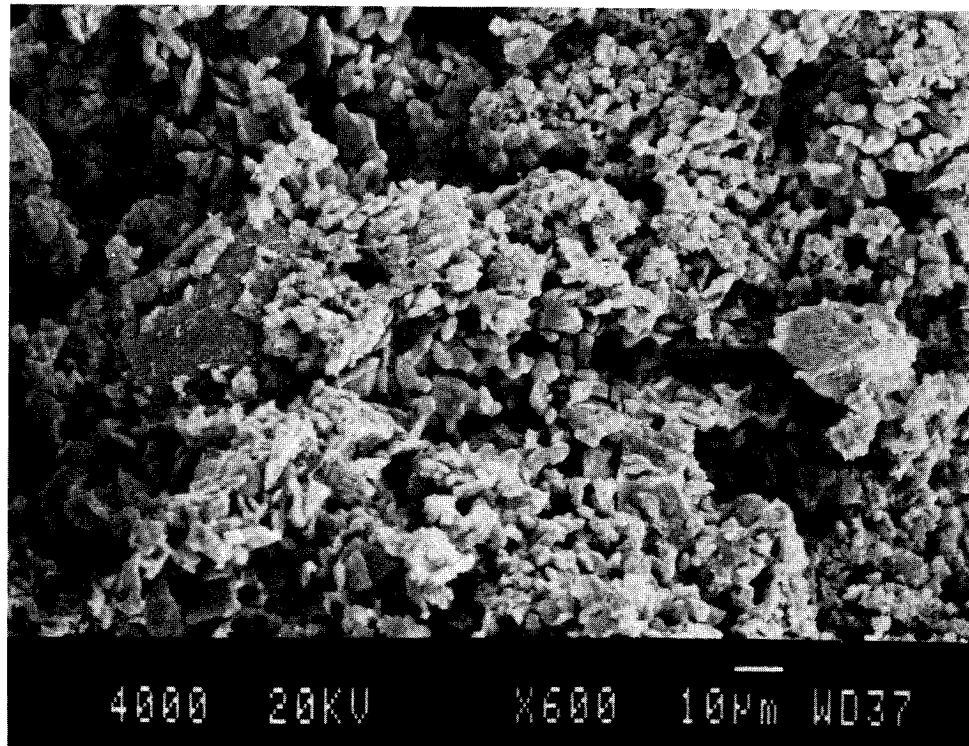
Das nachgewiesene AlPO_4 ist dagegen ein nicht umgesetzter Rest der Härterzugabe zu der Kesselasche-/Natronwasserglasmischung um die Polykondensation/Polymerisation einzuleiten bzw. zu steuern.

Bei der Diskussion der Laugungsergebnisse (Kapitel 4.1) wurde bereits aufgezeigt, welchen Einfluß die unterschiedlichen Gehalte an Natronwasserglas und AlPO_4 -Härter auf die Laugungseigenschaften des Kesselascheprodukts haben.

Das Fe_2O_3 konnte bereits in der unverfestigten Kesselasche als Phase nachgewiesen werden, während die Phasen $\text{Ca Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Ca_2SiO_4 und SiO_2 nicht mehr identifizierbar sind. Sie sind bei der Reaktion mit AlPO_4 und Natronwasserglas in nicht spezifizierbare Verbindungen umgesetzt worden.

Das Na_2SO_4 ist eine Verbindung, die nicht in der unverfestigten Kesselasche nachgewiesen werden konnte. Na_2SO_4 hat sich unter dem Einfluß des Wassergehalts in der Natronwasserglaslösung (55,6 - 67,4 Gew. % je nach Sorte) gebildet. Die Natrium- bzw. Sulfatgehalte der Kesselasche liegen bei 15,3 Gew. % bzw. 10,64 Gew. %. Der Wassergehalt der frisch hergestellten Proben betrug 23 - 33 Gew. % je nach Mischungsbedingungen.

Das Gefüge der konditionierten Kesselascheprobekörper ist gekennzeichnet durch Agglomeration kleiner Na_2SO_4 -Kristalle, krusseliger Aggregate und einiger größerer Platten. Die krussigelen Aggregate haben silikatische Zusammensetzung (Bild 18), während die Platten (Bild 19) hauptsächlich aus AlPO_4 bestehen. Bild 20 zeigt einige Na_2SO_4 Kristalle. Die Na_2SO_4 Kristalle sowie die AlPO_4 Platten konnten bereits eindeutig im Röntgendiffraktogramm bestimmt werden.



Kernforschungsanlage Juelich ICT
Cursor: 0.000keV = 0

THU 08-JUN-89 15:54

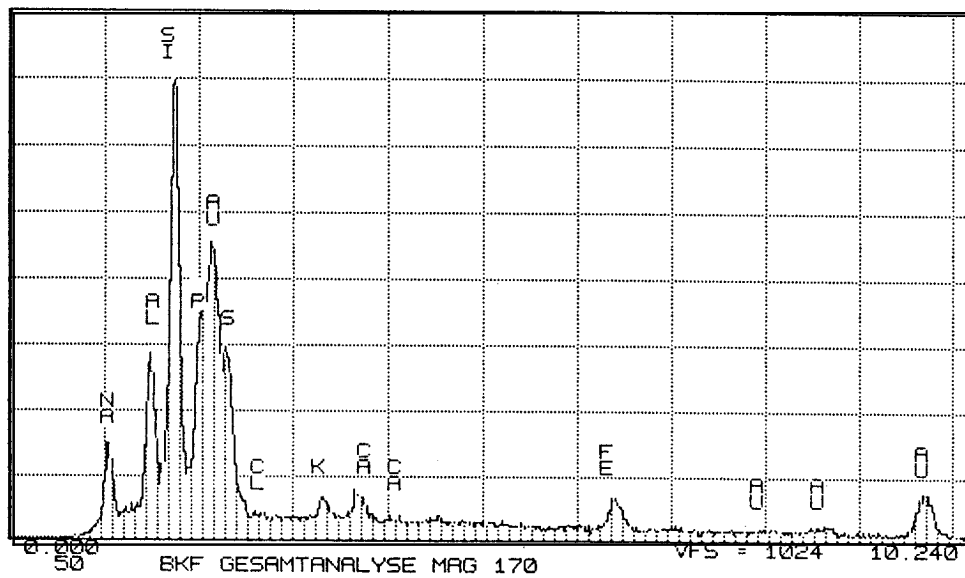
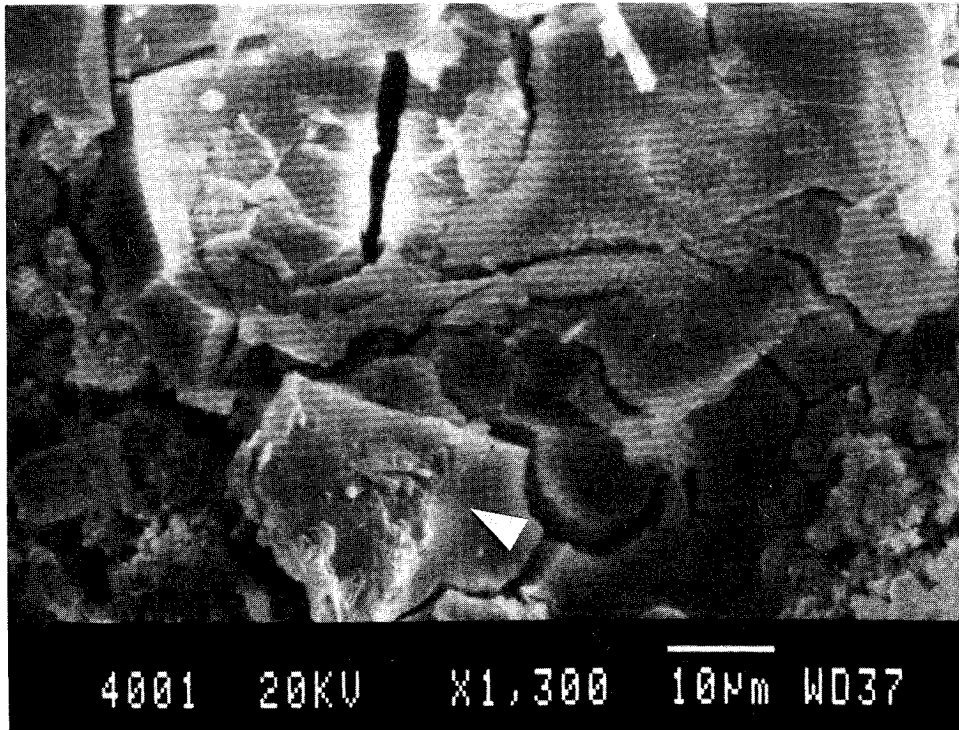


Bild 18: Gefügeübersicht einer konditionierten Kesselasche



Kernforschungsanlage Juelich ICT
Cursor: 0.000keV = 0

THU 08-JUN-89 16:01

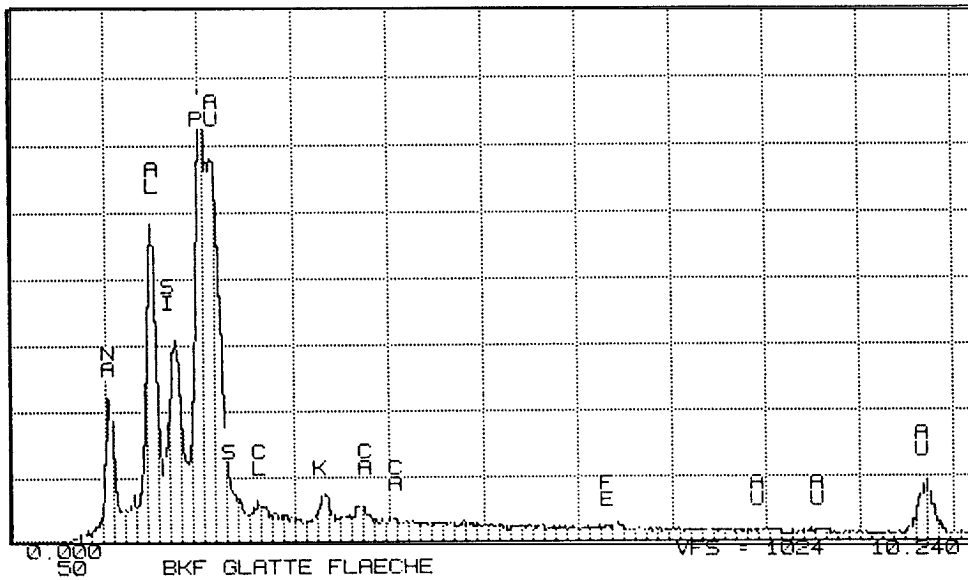
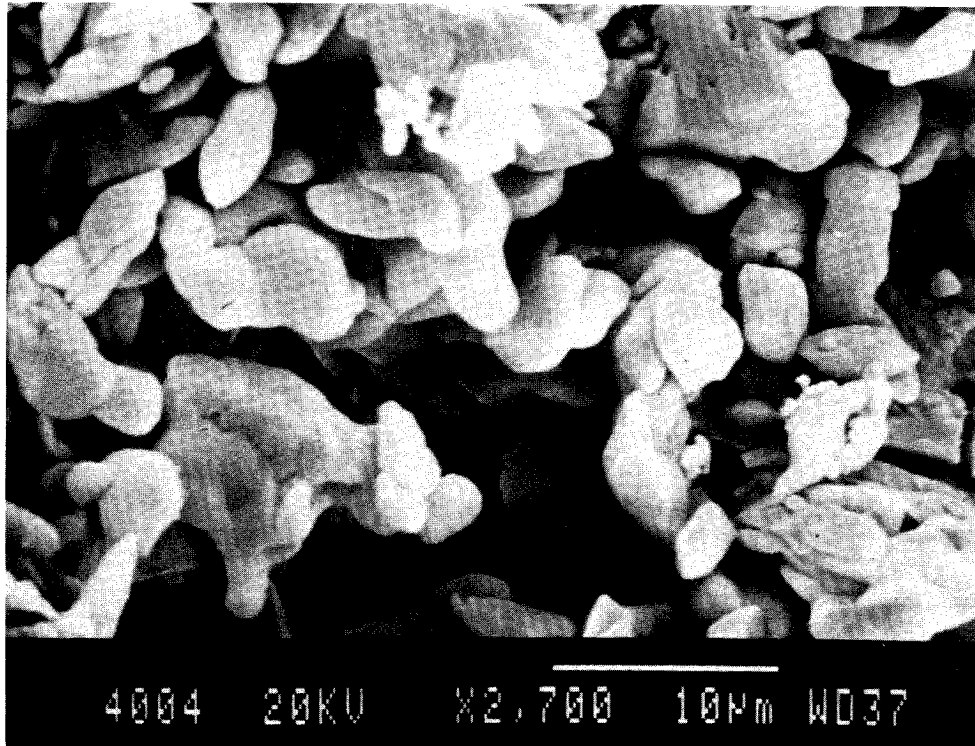


Bild 19: AlPO₄-Platten in konditionierter Kesselasche



Element	K-ratio	Z	A	F	Atom %	Wt %
Na-K	0.032	1.000	1.916	0.997	33,48	25.51
Al-K	0.003	1.004	1.854	0.989	2.54	2.27
Si-K	0.010	0.976	1.548	0.984	6.51	6.06
Cl-K	0.000	1.025	1.736	0.999	0.08	0.10
K-K	0.003	1.021	1.322	0.998	1.21	1.56
Ca-K	0.002	0.995	1.247	0.998	0.86	1.14
Fe-K	0.006	1.091	1.030	0.985	1.39	2.58
S-K	0.083	0.983	1.356	0.999	42.64	45.32
P-K	0.014	1.009	1.420	0.976	7.86	8.07
Zn-K	0.010	1.134	1.006	1.000	2.22	4,81
Cu-K	0.005	1.129	1.012	1.000	1.22	2.57
						Total = 100 %

Bild 20: Na_2SO_4 Kristalle in konditionierter Kesselasche

5.2 Konditionierte Salze der Rauchgaswäsche

Das Diffraktogramm des unverfestigten Salz (Bild 21/2879n6) zeigt ausschließlich NaCl. Das ist auch verständlich, denn das Salz der Rauchgaswäsche der HIM enthält 34,5 Gew. % Natrium und 45,3 Gew. % Chlorid, die 12 Gew. % Sulfat sind da eher von untergeordneter Bedeutung. Nach einer Verfestigung mit Natronwasserglas und AlPO_4 -Härter ändert sich die Phasenzusammensetzung nur unwesentlich. Der Phasenhauptbestandteil des verfestigten Salz (Bild 21/ 2879N5) bleibt NaCl. Daneben sind nicht umgesetzter AlPO_4 -Härter nachweisbar sowie geringe Menge an Na_2SO_4 . Diese Phasenzusammensetzungen und Mengenverhältnisse der Phasen treten in den verfestigten Salzproben unabhängig vom Salz: AlPO_4 -Härter:Natronwasserglasverhältnis auf. Eine silikatische Phase konnte auch hier, wie schon in den konditionierten Kesselascheprobe, nicht nachgewiesen werden.

Die Gefügeanalyse mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigt eine krusselige Grundmatrix in die plattige Aggregate und Kristalle eingebettet sind (Bild 22). Die krusselige Matrix ist silikatischen Ursprungs. Bei den plattigen Aggregaten handelt es sich um nicht reagierten AlPO_4 -Härter (Bild 23). Die Kristalle bestehen hauptsächlich aus NaCl. Bild 24 zeigt einen besonders gut ausgebildeten NaCl-Kristall in typischer Würfelform.

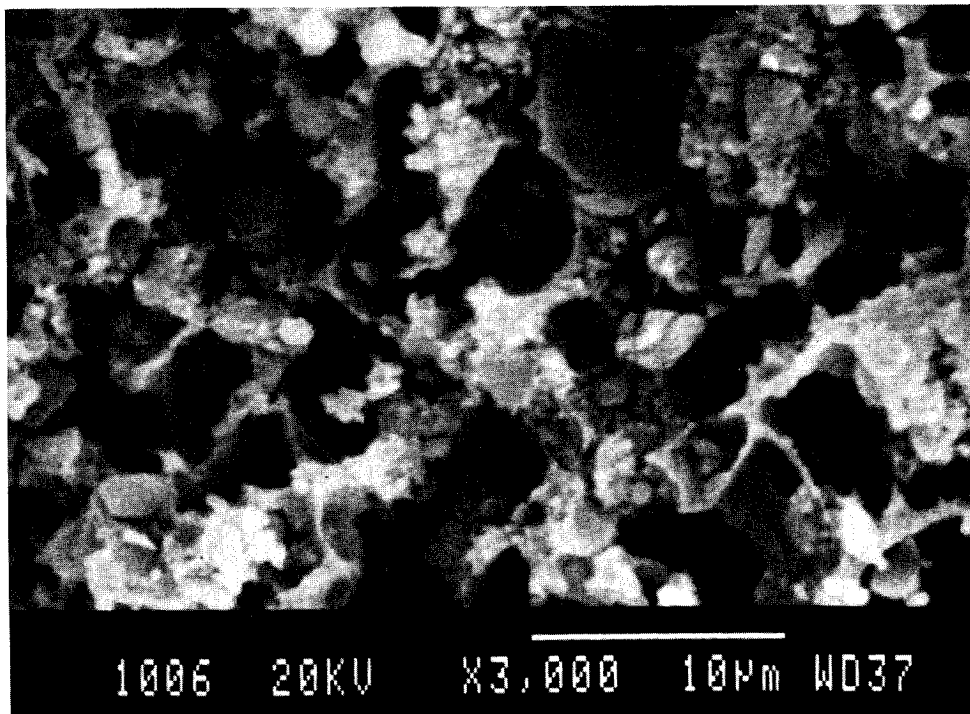
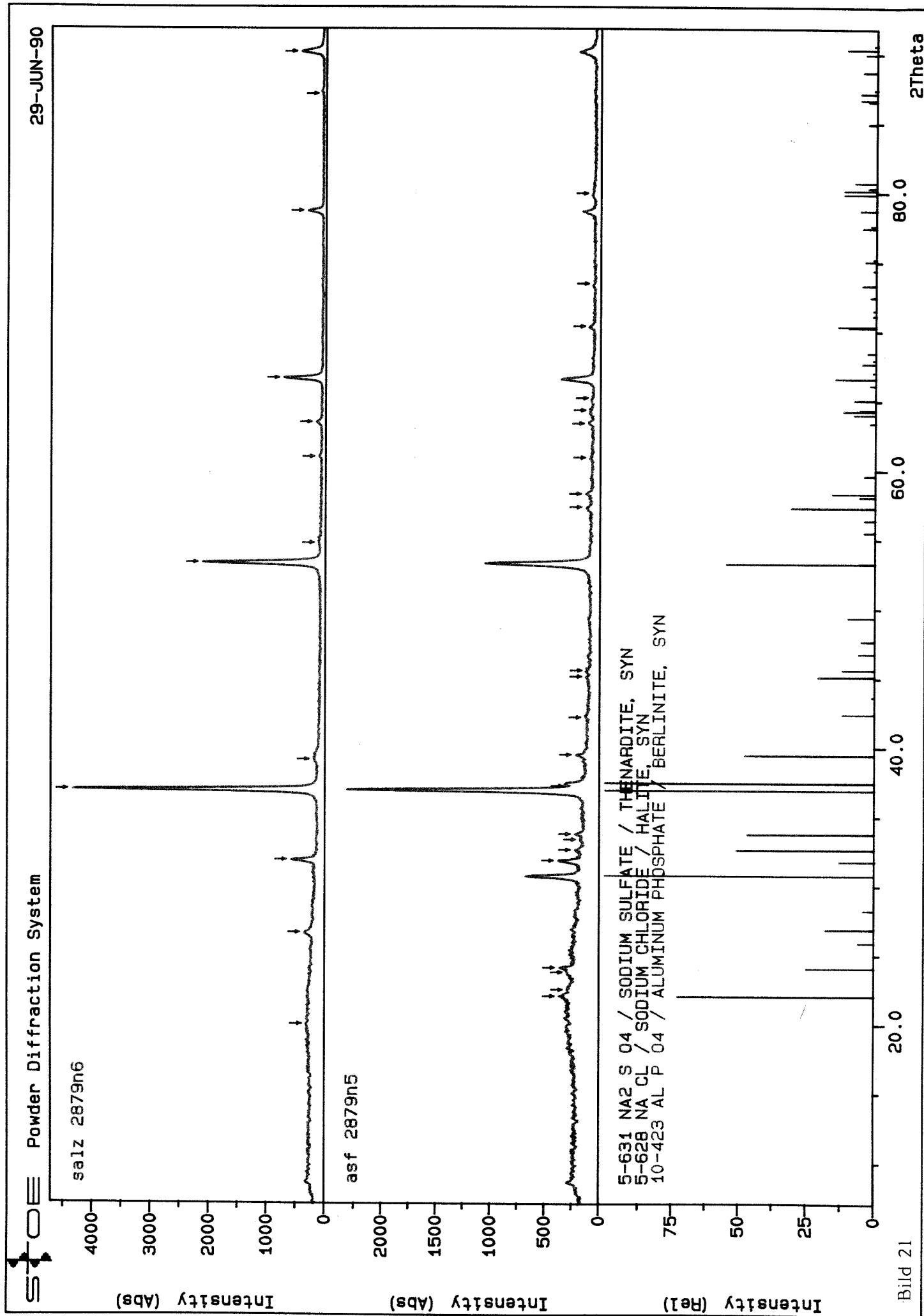
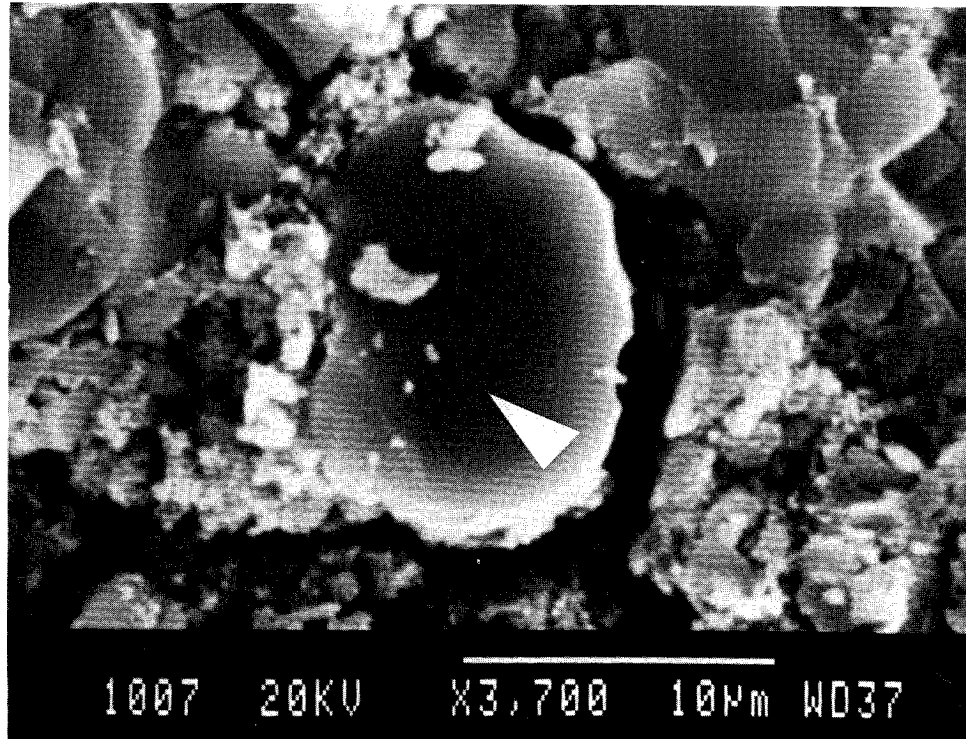


Bild 22: Gefüge einer konditionierten Salzprobe





Kernforschungsanlage Juelich ICT
Cursor: 0.000keV = 0

THU 08-JUN-89 11:37

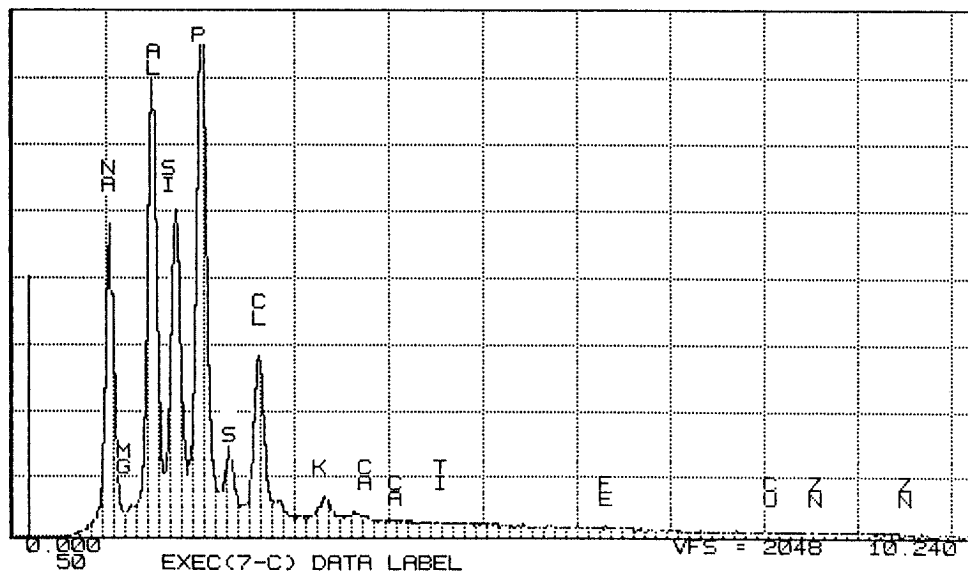


Bild 23: AlPO_4 Platte in konditionierter Salzmatrix

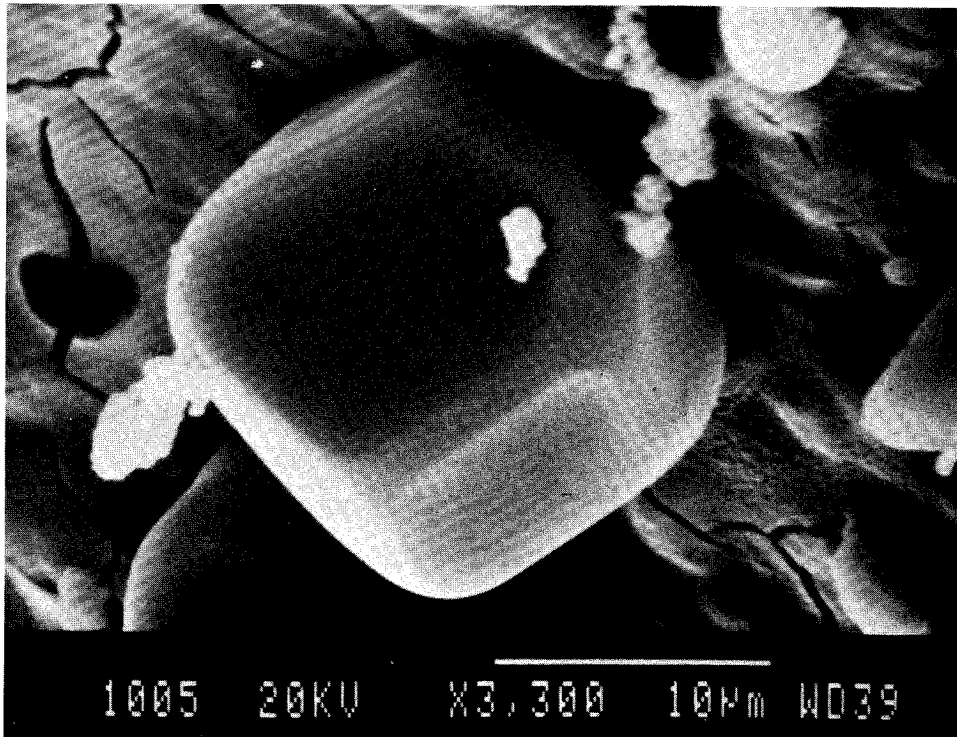


Bild 24: NaCl-Kristall in konditionierter Salzmatrix

5.3 Schlußfolgerung

Sowohl bei der Verfestigung von Kesselasche, als auch bei der Verfestigung von Salz der Rauchgaswäsche, mit Natronwasserglas und AlPO_4 -Härter, lassen sich nach 12 monatiger Reaktionszeit keinerlei silikatische Strukturen nachweisen, die einen Hinweis auf den Bindungsmechanismus zwischen polykondensierter bzw. polymerisierter Wasserglaslösung und der Kesselasche bzw. dem Salz der Rauchgaswäsche geben.

Es ist vielmehr davon auszugehen, daß eine "glasartige" Struktur vorliegt, in der die Bestandteile des Salzes bzw. die Kesselasche eingebunden vorliegen. Über die Art derartiger Verbindungen ist keine Aussage möglich.

6. Zusammenfassung

Die Rückstände von Sondermüllverbrennungsanlagen (Kesselasche bzw. Flugstäube und die Salze der Rauchgaswäsche) werden zur Zeit in der Bundesrepublik Deutschland in sogenannten Big Bags verpackt an Sondermülluntertagedeponien (Deponieklasse 6) abgegeben. Da das Raumangebot solcher Deponien sehr begrenzt und die Anzahl dieser Deponien sehr gering ist, wurde ein Verfahren entwickelt, diese Rückstände so zu konditionieren, daß sie nicht mehr in einer Sondermülluntertagedeponie untergebracht werden müssen.

Dieses Konditionierungsverfahren sieht eine Verfestigung mit Natronwasserglas und AlPO_4 -Härter vor. Für diese Untersuchungen standen Kesselaschen und Salze der Sondermüllverbrennungsanlage HIM (Hessische Industriemüll GmbH) zur Verfügung. Bei den Laugungsexperimenten an verfestigten Salzen und Kesselaschen stellte sich heraus, daß beide konditionierten Produkte so geringe Auslaugraten nach 9 monatiger Lagerung in Wasser aufweisen, daß sie gemäß der "Richtlinie des Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen" bezüglich der untersuchten Elemente Cu, Pb, Zn, As, Hg, Cd, Co, Cr und Ni auf einer Deponie der Klasse 3 (Siedlungsabfälle) oder 4 (Gewerbe- und Industrieabfälle) gelagert werden könnten.

Die Untersuchungen zur Phasenzusammensetzung an konditionierten Kesselaschen bzw. Salzen der Rauchgaswäsche ergab, daß keine silikatische Phase, welche während der Kondensations- bzw. Polymerisationsreaktion in den Proben hätte gebildet werden können, nachweisbar war. Für diese Untersuchungen wurden Reaktionszeiten von 12 Monaten angesetzt um einen möglichst hohen Kristallinitätsgrad der Probe zu erreichen. Dies läßt den Schluß zu, daß die Kesselaschen und Salze in einer "glasartigen" Struktur in den Monolithen fixiert vorliegen. Über die Art der Bindung ist keine Aussage möglich.

7. Literaturverzeichnis

- /1/ Rahmenkonzept zur Planung von Sonderabfallentsorgungsanlagen
 Der Minister für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes
 Nordrhein-Westfalen, Oktober 1987

- /2/ Ringel, H.;
 Untersuchungen zur Verbesserung der Umweltverträglichkeit bei der
 hochthermischen Behandlung von Abfall
 Interner Bericht KFA-ICT-I-509/87, Februar 1987

- /3/ Landreth, R.E.;
 Survey of solidification/stabilization technology for hazardous wastes,
 U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, EPA-600/2-79-056 (1979)

- /4/ Gerschler, L.;
 Verfestigung von Sonderabfällen
 Thomé-Kozmiensky, K.J.; Behandlung von Sonderabfällen 2, EF Verlag (1988)

- /5/ Kautz, K.M.;
 Zukünftige Aufbereitungsnotwendigkeit für Filterstäube und REA-Reststoffe
 aus Müllverbrennungsanlagen
 Abfallwirtschaft heute, Themen, Trends und Perspektiven, KABV
 Referatesammlung 9. abfallwirtschaftliches Fachkolloquium 19. - 20. April 1989

- /6/ Fichtel, K.;
 Verfestigung von Stäuben
 Thomé-Kozmiensky, K.J.; Müllverbrennung und Umwelt
 EF-Verlag (1985)

- /7/ Maurer, P.G.;
Konditionierung salzhaltiger Rückstände aus Rauchgaswaschsystemen zum
Zwecke der sicheren Ablagerung
Thomé-Kozmiensky, K.J.; Müllverbrennung und Umwelt
EF-Verlag (1985)

- /8/ Marschollek, M.; Maurer, P.G.;
Verfestigung von Flugaschen und Filterstäuben
Energiewirtschaftliche Tagesfragen
39. Jg. (1989) Heft 4

- /9/ Demmich, J.; Marschollek, M.;
Verfestigung von Rauchgasreinigungsrückständen
Thomé-Kozmiensky, K.J.; Behandlung von Sonderabfällen 2
EF-Verlag (1988)

- /10/ Mayer-Schwinning, G.; Merlet, H.; Piper, H.; Zschacher, H.;
Verglasungsverfahren zur Inertisierung von Rückstandsprodukten aus der
Schadgasbeseitigung bei thermischen Abfallbeseitigungsanlagen
VGB Kraftwerkstechnik 70 (1990) Heft 4

- /11/ Erbach, G.;
Verbrennung von Sonderabfällen in Biebesheim
Thomé-Kozmiensky, K. J.; Behandlung von Sonderabfällen 2
EF-Verlag (1988)

- /12/ Römpps Chemielexikon
Band 6, (1988)

- /13/ Wasserglas
Broschüre der Firma Henkel, Düsseldorf (1988)

- /14/ Hinz, W.; Silikate
Band 1 und 2
VEB - Verlag für Bauwesen in Berlin (1969/70)

- /15/ Iler, R.K.;
The chemistry of silica: Solubility, Polymerisation, Colloid and Surface
Properties and Biochemistry
New York, Wiley-Interscience (1979)
- /16/ Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen
Abfallwirtschaft Nordrhein-Westfalen
Untersuchung und Beurteilung von Abfällen, Teil 2, Juni 1987

