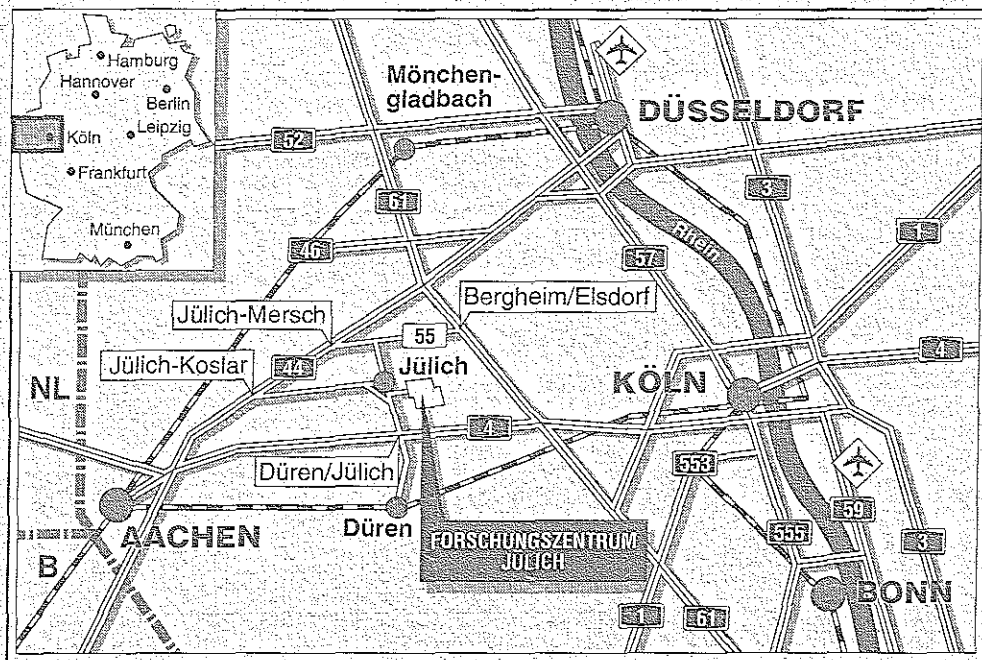


Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik

**Untersuchungen zur Verwertung
oder Deponierung von Steinkohlen-
aschen und Rauchgasreinigungs-
rückständen**

Helmut Spoo



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2935

ISSN 0944-2952

Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik Jül-2935

D 82 (Diss. Technische Hochschule Aachen)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon : 024 61 / 61 - 61 02 · Telefax : 024 61 / 61 - 61 03 · Telex : 833 556-70 kfa d

Handwritten text in a cursive script, likely a letter or document. The text is written in dark ink on a light background. The handwriting is fluid and somewhat slanted, characteristic of 18th or 19th-century cursive. The text is arranged in several lines, with some words appearing to be underlined or emphasized. The overall appearance is that of a personal or official correspondence.

Handwritten text in a cursive script, likely a letter or document. The text is written in dark ink on a light background. The handwriting is fluid and somewhat slanted, characteristic of 18th or 19th-century cursive. The text is arranged in several lines, with some words appearing to be underlined or emphasized. The overall appearance is that of a personal or official correspondence.

Untersuchungen zur Verwertung oder Deponierung von Steinkohlen- aschen und Rauchgasreinigungs- rückständen

Helmut Spoo

Untersuchungen zur Verwertung oder Deponierung von Steinkohlenaschen und Rauchgasreinigungsrückständen

von
Helmut Spoo

Kurzfassung

Bei der Verbrennung von Steinkohle fallen in den bundesdeutschen Großkraftwerken und Heizkraftwerken jährlich ca. 7 Mill. t an Aschen an. Hinzu kommen etwa 4 Mill. t an Rauchgasreinigungsprodukten (REA-Produkte), davon allein ca. 2,5 Mill. t aus Steinkohlefeuerungen. Voraussetzung für die Verwertung dieser Reststoffe ist die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung sowie bestimmter mineralogischer und bodenmechanischer Parameter. Wichtige Kenngrößen sind u.a. Glühverlust, Korngrößenverteilung, Freikalkgehalt, Verdichtungsverhalten (Proctordichte) und Druckfestigkeit.

Im Hinblick auf eine Verwertung oder Deponierung spielen aber auch umweltrelevante Parameter eine Rolle. Von Bedeutung sind hier insbesondere die Durchlässigkeit und das Auslaugverhalten.

Die Bestimmung der Durchlässigkeit erfolgte in der Triaxialzelle. Es zeigte sich, daß der Triaxialversuch aber auch geeignet ist, das Auslaugverhalten, insbesondere verfestigter Reststoffe, über die Versuchszeit zu erfassen und zu beschreiben. Sowohl Durchlässigkeitsbeiwert als auch Auslaugverhalten können somit in einem Versuch bestimmt werden. Bei der Ermittlung des Auslaugverhaltens in der Triaxialzelle werden insbesondere mineralogische und die Durchlässigkeit mindernde Effekte erfaßt. Dies ist mit dem DEV S4 Verfahren nicht möglich.

Die Durchlässigkeit und damit die Auslaugbarkeit nehmen mit der Lagerungszeit ab. Dies konnte durch Hg-Druckporosimetermessungen belegt werden. Die Porosität und damit auch die Durchlässigkeit zementverfestigter Aschen und REA-Produkte werden durch Zugabe von chloridhaltigem Abwasser aus der Rauchgasreinigung (REA-Abwasser) anstelle von vollentsalztem Wasser deutlich verringert. Die erreichten K_f -Werte liegen im Bereich der für Deponiebasisabdichtungen geforderten Werte, so daß eine Verwertung im Deponiebau möglich ist.

Die Zugabe von REA-Abwasser bewirkt überdies eine erhebliche Steigerung der einaxialen Druckfestigkeit. Dies ist für eine Verwertung zementverfestigter Reststoffe als Versatzmaterial im Bergbau von Bedeutung.

CONTENTS

Page

ORIGINAL ARTICLES

- THE EFFECT OF VITAMIN C ON THE ABSORPTION OF IRON IN THE HUMAN GASTROINTESTINAL TRACT. J. H. HENRIKSEN, M.D., and J. H. HENRIKSEN, JR., M.D. 1
- THE EFFECT OF VITAMIN C ON THE ABSORPTION OF IRON IN THE HUMAN GASTROINTESTINAL TRACT. J. H. HENRIKSEN, M.D., and J. H. HENRIKSEN, JR., M.D. 1
- THE EFFECT OF VITAMIN C ON THE ABSORPTION OF IRON IN THE HUMAN GASTROINTESTINAL TRACT. J. H. HENRIKSEN, M.D., and J. H. HENRIKSEN, JR., M.D. 1
- THE EFFECT OF VITAMIN C ON THE ABSORPTION OF IRON IN THE HUMAN GASTROINTESTINAL TRACT. J. H. HENRIKSEN, M.D., and J. H. HENRIKSEN, JR., M.D. 1
- THE EFFECT OF VITAMIN C ON THE ABSORPTION OF IRON IN THE HUMAN GASTROINTESTINAL TRACT. J. H. HENRIKSEN, M.D., and J. H. HENRIKSEN, JR., M.D. 1

- THE EFFECT OF VITAMIN C ON THE ABSORPTION OF IRON IN THE HUMAN GASTROINTESTINAL TRACT. J. H. HENRIKSEN, M.D., and J. H. HENRIKSEN, JR., M.D. 1
- THE EFFECT OF VITAMIN C ON THE ABSORPTION OF IRON IN THE HUMAN GASTROINTESTINAL TRACT. J. H. HENRIKSEN, M.D., and J. H. HENRIKSEN, JR., M.D. 1
- THE EFFECT OF VITAMIN C ON THE ABSORPTION OF IRON IN THE HUMAN GASTROINTESTINAL TRACT. J. H. HENRIKSEN, M.D., and J. H. HENRIKSEN, JR., M.D. 1

- THE EFFECT OF VITAMIN C ON THE ABSORPTION OF IRON IN THE HUMAN GASTROINTESTINAL TRACT. J. H. HENRIKSEN, M.D., and J. H. HENRIKSEN, JR., M.D. 1
- THE EFFECT OF VITAMIN C ON THE ABSORPTION OF IRON IN THE HUMAN GASTROINTESTINAL TRACT. J. H. HENRIKSEN, M.D., and J. H. HENRIKSEN, JR., M.D. 1
- THE EFFECT OF VITAMIN C ON THE ABSORPTION OF IRON IN THE HUMAN GASTROINTESTINAL TRACT. J. H. HENRIKSEN, M.D., and J. H. HENRIKSEN, JR., M.D. 1
- THE EFFECT OF VITAMIN C ON THE ABSORPTION OF IRON IN THE HUMAN GASTROINTESTINAL TRACT. J. H. HENRIKSEN, M.D., and J. H. HENRIKSEN, JR., M.D. 1
- THE EFFECT OF VITAMIN C ON THE ABSORPTION OF IRON IN THE HUMAN GASTROINTESTINAL TRACT. J. H. HENRIKSEN, M.D., and J. H. HENRIKSEN, JR., M.D. 1

- THE EFFECT OF VITAMIN C ON THE ABSORPTION OF IRON IN THE HUMAN GASTROINTESTINAL TRACT. J. H. HENRIKSEN, M.D., and J. H. HENRIKSEN, JR., M.D. 1
- THE EFFECT OF VITAMIN C ON THE ABSORPTION OF IRON IN THE HUMAN GASTROINTESTINAL TRACT. J. H. HENRIKSEN, M.D., and J. H. HENRIKSEN, JR., M.D. 1
- THE EFFECT OF VITAMIN C ON THE ABSORPTION OF IRON IN THE HUMAN GASTROINTESTINAL TRACT. J. H. HENRIKSEN, M.D., and J. H. HENRIKSEN, JR., M.D. 1
- THE EFFECT OF VITAMIN C ON THE ABSORPTION OF IRON IN THE HUMAN GASTROINTESTINAL TRACT. J. H. HENRIKSEN, M.D., and J. H. HENRIKSEN, JR., M.D. 1
- THE EFFECT OF VITAMIN C ON THE ABSORPTION OF IRON IN THE HUMAN GASTROINTESTINAL TRACT. J. H. HENRIKSEN, M.D., and J. H. HENRIKSEN, JR., M.D. 1

Continued on inside back cover

Investigations into the recycling or the dumping of coal ash and flue gas purification residues

by
Helmut Spoo

Abstract

The firing of coal in large-scale power plants and co-generation plants in Germany produces approx. 7 million tonnes of ash per year. In addition, there are approx. 4 million tonnes of flue gas purification residues (FGD products), about 2.5 million tonnes of which are produced in coal-fired plants. A prerequisite for the recycling of these by-products is the determination of their chemical composition as well as of certain mineralogical and soil mechanics parameters. The important parameters include ignition loss, grain size distribution, free lime content, compression behaviour (Proctor density) and compressive strength.

With a view to the recycling or dumping, environmentally relevant parameters also play a role. Permeability and leaching behaviour are of particular importance here.

Permeability was determined in the triaxial cell. It became evident that the triaxial test is also suitable for recording and describing the leaching behaviour, especially in solidified residues, for the duration of the test. Thus the permeability factor and the leaching behaviour can be determined using just one test. When the leaching behaviour is determined in the triaxial cell, mineralogical and permeability-reducing effects in particular are recorded. This is not possible with the DEV S4 process.

Permeability and thus leachability decrease, the longer the residue is stored. This was demonstrated by means of Hg pressure porosimeter measurements. The porosity and hence also the permeability of cement-consolidated ashes and FGD products are clearly reduced by adding chloride-bearing waste water from flue gas purification processes instead of fully demineralised water. The K_f -values achieved are within the range of the values required for the sealing of dumps, which means that use in dumps is possible.

The addition of FGD waste water also causes the uniaxial compressive strength to be increased substantially. This is important with regard to the recycling of cement-consolidated by-products as filling material in the mining industry.

1. The first part of the document is a letter from the author to the reader, explaining the purpose of the study and the methods used. The author states that the study was conducted in order to determine the effect of the new teaching method on the students' learning outcomes. The methods used were a quasi-experimental design with a pre-test and post-test. The data were collected from 30 students who were divided into two groups: the control group and the experimental group. The control group was taught using the traditional method, while the experimental group was taught using the new teaching method. The data were then analyzed using a t-test to determine the significance of the difference between the two groups.

2. The second part of the document is a table showing the results of the study. The table has two columns: the first column shows the mean score of the control group, and the second column shows the mean score of the experimental group. The table also shows the standard deviation and the t-value for each group. The results show that the experimental group had a significantly higher mean score than the control group, indicating that the new teaching method was more effective than the traditional method.

3. The third part of the document is a conclusion and recommendation. The author concludes that the new teaching method was more effective than the traditional method in improving the students' learning outcomes. The author recommends that the new teaching method should be used in the future to improve the quality of education.

4. The fourth part of the document is a bibliography. The author lists the sources of the information used in the study, including books, journals, and articles.

5. The fifth part of the document is an appendix. The author includes a list of the students who participated in the study, along with their scores on the pre-test and post-test. The author also includes a copy of the questionnaire used to collect the data.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Chemische Technologie, jetzt Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik (ISR), des Forschungszentrums Jülich (KFA).

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. rer. nat. E. Merz, gilt mein Dank für die Überlassung des Promotionsthemas und seine großzügige Unterstützung und wissenschaftliche Betreuung der Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Hoberg bedanke ich mich für seine Bereitschaft zur Übernahme des Korreferates.

Mein weiterer Dank gilt Frau Dr.-Ing. H. Barnert-Wiemer für die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Weiter gilt mein ganz besonderer Dank Herrn Dipl.-Ing. H. Vijgen für die exakte Durchführung der zahlreichen ICP-Analysen.

Den Herren Dipl.-Ing. M. Heidendael und H. Wild danke ich für Ihre Mitarbeit beim Aufbau der Versuchsanlage und bei der Durchführung der Versuche.

Ferner möchte ich mich bei den Herren Dr. Heckner, Dr. Freiburg und Michulitz (ZCH) sowie Herrn Schlenter (ZFK-DE) für ihre Unterstützung bei analytischen Fragestellungen bedanken.

Bei Frau Langen und Herrn Dr. Mann (ICG 4) bedanke ich mich für die Durchführung und Auswertung der Porositätsmessungen.

Ich danke Frau Quast für die Bearbeitung des Textes, der Werkstatt sowie allen anderen Mitarbeitern des Institutes, die auf vielfältige Weise zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Meiner Frau Wilhelmine danke ich für die Unterstützung während meiner Doktorandenzeit und die Durchsicht des Manuskriptes.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einleitung	1
2.	Aufgabenstellung und Ziele der Arbeit	2
3.	Entstehung und Beschreibung der untersuchten Reststoffe hinsichtlich einer Verwertung	4
3.1	Aschen	4
3.2	REA-Produkte	9
3.3	REA-Abwasser	14
3.4	Probleme bei der Verwertung von Aschen und REA-Produkten	16
4.	Konditionierung und Deponierung der nicht verwertbaren Reststoffe	26
4.1	Konditionierung durch Verfestigung	27
4.1.1	Fixierung mit Zement	27
4.1.2	Fixierung mit Gips	28
4.1.3	Fixierung mit Wasserglas (Zementgläser)	29
4.1.4	Fixierung mit Alumosilikaten (Geopolymere)	30
4.2	Deponieverfahren	32
4.2.1	Rechtliche Situation	32
4.2.2	Anforderungen nach TA Abfall	34
4.2.3	Deponietypen	36
5.	Untersuchungsverfahren zur Ermittlung physikalisch-chemischer und mechanischer Eigenschaften	37
5.1	Chemische Zusammensetzung	37
5.1.1	Feststoffanalysen	37
5.1.1.1	Aufschluß	37
5.1.1.2	Ionenchromatographie	39
5.1.1.3	Röntgendiffraktometrie	39
5.1.1.4	Rasterelektronenmikroskopie mit EDX-Analyse	39
5.1.1.5	C-Bestimmung	40
5.1.1.6	Glühverlust	40
5.1.1.7	Freikalk	41
5.1.1.8	Wassergehalt	41
5.1.1.9	Dichte	42
5.1.2	Flüssigkeitsanalysen	43
5.1.2.1	Probenbehandlung	43
5.1.2.2	Leitfähigkeit	43
5.1.2.3	pH-Wert	43
5.1.2.4	ICP-AES	43
5.1.2.5	Chemischer Sauerstoffbedarf	44

5.2	Spezifische Oberfläche	45
5.3	Korngrößenverteilung	45
5.3.1	Berechnung der Korngrößenverteilung von Mischungen	48
5.4	Proctordichte	50
5.5	Einaxiale Druckfestigkeit	51
5.5.1	Prüfmaschine	53
5.6	Scherfestigkeit	55
5.7	Durchlässigkeit und Durchlässigkeitsbeiwert	58
5.7.1	Triaxialzelle	62
5.8	Bestimmung des Auslaugverhaltens	63
5.8.1	Begriffe	64
5.8.2	Testverfahren	65
5.8.3	Bewertung der Testverfahren	67
5.9	Porenradialverteilung	68
6.	Untersuchte Mischungen	71
6.1	Schmelzkammerflugasche (FLA)	72
6.2	Wirbelschichtflugasche (WSAFLA)	72
6.3	Wirbelschichtbettasche (WSAB)	73
6.4	Tuchfilterasche (TFA)	73
6.4.1	Verfestigung mit Wasserglas/Aluminat	73
6.4.2	Verfestigung der TFA mit Gips	74
6.4.3	Verfestigung der TFA-Auswaschlösung mit Zement	76
6.4.4	Verfestigung der ausgewaschenen TFA mit Zement	77
7.	Versuchsergebnisse	78
7.1	Voruntersuchungen	78
7.1.1	Chemische Zusammensetzung	78
7.1.2	Freikalk	85
7.1.3	Wassergehalt	87
7.1.4	Dichte	88
7.1.5	Glühverlust	89
7.1.6	Spezifische Oberfläche	90
7.2	Korngrößenverteilung	91
7.3	Proctordichte	96
7.4	Einaxiale Druckfestigkeit	101
7.5	Scherfestigkeit	110
7.6	Wasserdurchlässigkeit	112
7.7	Untersuchungen zum Auslaugverhalten	117
7.7.1	Elution nach DEV S4	117
7.7.1.1	Schmelzkammerflugasche	117
7.7.1.2	Wirbelschichtflugasche	122
7.7.1.3	Wirbelschichtbettasche	126
7.7.1.4	Tuchfilterasche	128
7.7.1.5	REA-Gips	137
7.7.1.6	SAV-Produkt	139
7.7.2	Elution in der Triaxialzelle	140
7.7.2.1	Schmelzkammerflugasche	140
7.7.2.2	Wirbelschichtflugasche	143
7.7.2.3	Wirbelschichtbettasche	144

7.7.2.4	Tuchfilterasche	145
7.7.3	Vergleich DEV S4 - Triaxialzelle	150
7.8	Porenradienverteilung	155
7.8.1	Einfluß des REA-Abwassers	155
7.8.2	Einfluß der Lagerungszeit	159
8.	Schlußfolgerungen	160
9.	Zusammenfassung	167
10.	Literaturverzeichnis	170
11.	Formelzeichen, Indices und Abkürzungen	183

[illegible]

1. Einleitung

Im Jahre 1989 wurden in den deutschen Steinkohlekraftwerken ca. 43 Mill. t Kohle verfeuert. Dabei fielen etwa 7 Mill. t Granulat, Grobaschen sowie Flugaschen an (Abb. 1).

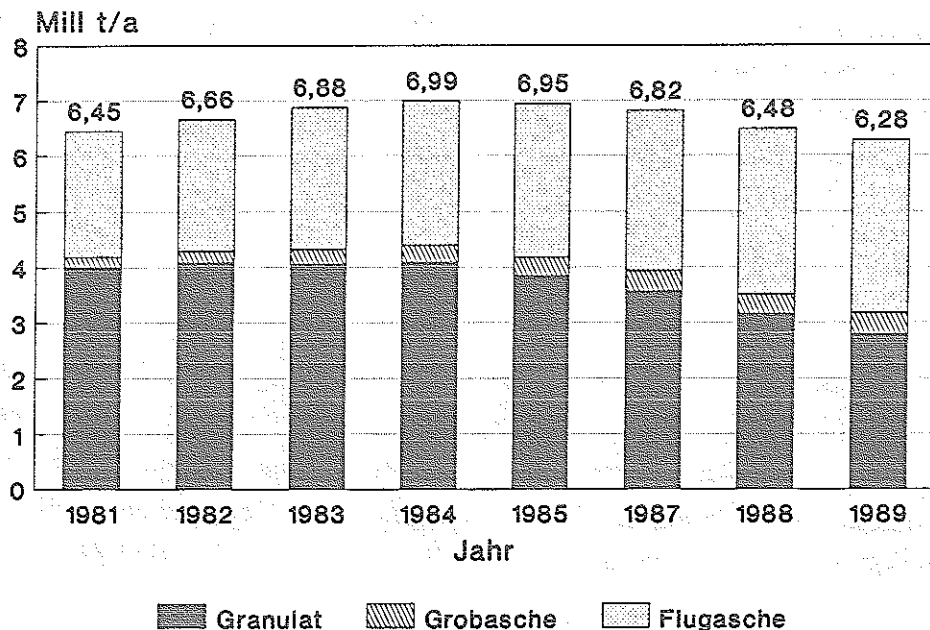


Abb. 1: Gesamtaufkommen an Granulat, Grobasche und Flugasche in den Jahren 1981 bis 1989 /1/.

Darüber hinaus führt die Verpflichtung zur Entschwefelung der Kraftwerke zu einem immer größer werdenden Anfall an sogenannten REA-Produkten (REA = Rauchgasentschwefelungsanlage). Seit 1990 fallen allein in den Steinkohlekraftwerken ca. 2,5 Mill. t REA-Gips an. Hinzu kommen etwa 1,4 Mill. t Gips aus den Braunkohlekraftwerken.

Nach dem Bundesimmissionsschutz- bzw. Abfallgesetz besteht ein Verwertungsgebot für diese Reststoffe. Trotz zahlreicher Bemühungen seitens der Kraftwerksbetreiber wird jedoch zur Zeit nur ein Teil verwertet; der Rest muß deponiert werden (Tabelle 1).

Tabelle 1: Anfall an Reststoffen und deren Verwertung (Quelle: VGB Kraftwerkstechnik 1991, k. A. = keine Angaben)

	Anfall Mio.t	Verwertung Mio.t	Anteil %
Grobaschen aus Steinkohlenfeuerung	0,39	0,29	74,0
Flugaschen aus Steinkohlenfeuerung	3,10	2,67	86,0
Aschen aus Braunkohlenfeuerung	6,10	-	-
Grobaschen der Müllverbrennung	2,64	1,80	68,0
Filteraschen der Müllverbrennung	0,12	-	-
Gips aus Abgasentschwefelung(1988)	3,0	k. A.	k. A.

Im Zuge eines gewachsenen Umweltbewußtseins und angesichts der hohen Zahl sanierungsbedürftiger Altlasten wird eine umweltverträgliche Deponierung von Kraftwerksrückständen künftig von großer Bedeutung sein. Um die schädlichen Auswirkungen auf die Umwelt zu minimieren, müssen die Abfälle so abgelagert werden, daß das Langzeitverhalten beschreibbar, prognostizierbar und die Emissionen beherrschbar sind /2/.

Aufgrund der Zusammensetzung können bestimmte Kraftwerksreststoffe ohne entsprechende Vorbehandlung nicht auf oberflächennahen Bauschutt-Deponien abgelagert werden, sondern müssen erst sachgerecht konditioniert werden, so daß anschließend eine Deponierung über- oder untertage erfolgen kann.

Als Möglichkeit der Konditionierung bietet sich eine Verfestigung an. Neben der weitgehenden Einbindung der Schadstoffe wird dadurch zusätzlich noch eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Deponates, insbesondere der Druckfestigkeit, erreicht. Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund der Technischen Anleitung (TA) Abfall von Bedeutung, wonach Abfälle künftig "hohlraumarm und verdichtet" in die Deponie einzubauen sind, so daß ein "mechanisch stabiler" Deponiekörper hergestellt wird /3/.

2. Aufgabenstellung und Ziele der Arbeit

Eine Entscheidung, ob Aschen und REA-Produkte verwertet werden können oder deponiert werden müssen, setzt u.a. voraus, daß man deren Zusammensetzung kennt.

Ein Teil der Arbeit befaßt sich daher mit der Charakterisierung der Reststoffe. Untersuchungsschwerpunkte sind:

- chemische Zusammensetzung (Haupt- und Spurenelemente)
- Wassergehalt
- Dichte
- Glühverlust
- Korngrößenverteilung
- Freikalkgehalt
- spez. Oberfläche
- chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Ein wichtiges Kriterium sowohl für die Verwertung (z.B. im Straßenbau oder zur Landschaftsverfüllung) als auch für die Deponierung ist das Verdichtungsverhalten. Hierüber liegen bislang nur wenige Ergebnisse vor. Die Ermittlung der Proctordichte erfolgt sowohl an den Ausgangsstoffen als auch an bindemittelhaltigen Mischungen.

Von großer Bedeutung für eine sichere Deponierung ist die Kenntnis des Auslaugverhaltens der abgelagerten Abfälle. Von besonderem Einfluß auf die Elution von Schadstoffen ist die Wasserdurchlässigkeit des Deponates. Die Ermittlung des Auslaugverhaltens sollte unter möglichst praxisnahen, d.h. deponierelevanten Bedingungen erfolgen.

Zur Beurteilung des Elutionsverhaltens wird in Deutschland vorwiegend der DEV S4 Versuch herangezogen, ein umstrittenes Verfahren, das die Verhältnisse in der Deponie nur unzureichend wiedergibt. Bei diesem Verfahren wird insbesondere bei der Untersuchung verfestigter Abfälle das Produkt vorher zerkleinert, so daß der Verfestigungserfolg nicht sachgerecht bewertet werden kann.

Die Bestimmung der Durchlässigkeit soll in der Triaxialzelle erfolgen. Darüber hinaus ist zu prüfen, ob die Elution in der Triaxialzelle zur Beurteilung des Auslaugverhaltens geeignet ist, so daß die Bestimmung beider Parameter mit einem Verfahren gleichzeitig erfolgen kann.

Insbesondere sind folgende Fragen zu klären:

- Wie hoch sind die Durchlässigkeitsbeiwerte?

- Welche Eluatmengen fallen an und welche Zusammensetzung haben sie?
- Wie ändert sich die Eluatmenge in Abhängigkeit von der Zeit?
- Welchen Einfluß hat das REA- Abwasser auf Menge und Zusammensetzung der Eluate?

Die verfestigten Produkte werden auf ihre einaxiale Druckfestigkeit (Aushärtezeit 1 bzw. 28 Tage) hin überprüft. Von besonderem Interesse ist der Einfluß des REA-Abwassers auf die Festigkeitsentwicklung. An ausgewählten Proben (REA-Gips) sollen die Scherparameter (Reibungswinkel und Kohäsion) im dreiaxialen Druckversuch bestimmt werden. Diese Kenngrößen sind wichtig für die Verwertung des REA-Gipses im Dammbau.

Die Untersuchungen zum mechanischen Verhalten der verfestigten Kraftwerksrückstände werden ergänzt durch Röntgendiffraktometeruntersuchungen zur Ermittlung des Phasenbestandes. Darüber hinaus werden an ausgewählten Proben Gefügeuntersuchungen mittels Hg-Druckporosimetrie durchgeführt.

Zu untersuchen ist vor allem der Einfluß des REA-Abwassers auf die Porengröße sowie die Porenradienverteilung.

3. Entstehung und Beschreibung der untersuchten Reststoffe hinsichtlich einer Verwertung

3.1 Aschen

Als Aschen werden die mineralischen Bestandteile der Kohle bezeichnet, die bei der Verbrennung als Rückstand zurückbleiben. Aufgrund der Herkunft kann man zwischen einer inneren Asche (Eigenasche) und einer äußeren Asche (Fremdasche) unterscheiden. Die inneren Aschebildner kommen mengenmäßig nur gering in der Kohlesubstanz vor und sind mit dieser innig verwachsen. Es handelt sich hierbei um die für den Stoffwechsel des pflanzlichen Ausgangsmaterials der Kohle erforderlichen Elemente.

Die äußeren Aschebildner differenziert man in syngenetische und epigenetische Mineralsubstanzen. Erstgenannte sind zur gleichen Zeit mit der Kohle entstanden und von außen während der Flözbildung eingetragen worden.

Die epigenetischen Mineralstoffe wurden nach dem Inkohlungsprozeß abgelagert oder infiltiert.

In den Steinkohlen sind einige wenige Mineralarten sehr verbreitet. Dazu gehören die Tonminerale, die Eisensulfide und die Karbonate. Diese Mineralarten können bis zu 95 % der gesamten Mineralsubstanz ausmachen /4/. Von Bedeutung hinsichtlich des Schadstoffausstoßes von Steinkohlefeuerungen sind insbesondere die Eisensulfide (Pyrit und Markasit) sowie die Tonminerale, da sie Träger von Schwermetallen sind, die bei der Verbrennung der Kohle freigesetzt werden. Die Tonminerale haben einen Anteil von etwa 80 % an der gesamten Aschenmenge und prägen morphologisch den Typ der Flugstäube /5/.

Für die Feuerungstechnik ist die Kenntnis des Ascheschmelzverhaltens und der Verschlackungsmechanismen von großer Bedeutung. Bei der Verfeuerung von Steinkohle haben sich 4 Feuerungstypen bewährt:

1. Schmelzkammerfeuerung
2. Trockenfeuerung
3. Rostfeuerung
4. Wirbelschichtfeuerung.

Die Bauart der Feuerung bestimmt im wesentlichen Art und Eigenschaften der Verbrennungsrückstände. Sowohl Schmelzkammer- als auch Trockenfeuerung werden mit staubfein gemahlener Kohle betrieben.

Bei der Schmelzkammerfeuerung wird die Kohle bei Temperaturen von 1500 - 1700°C verbrannt. Die mineralischen Bestandteile werden dabei aufgeschmolzen und die entstehende Schmelze in einem Wasserbad abgeschreckt. Dabei entsteht ein glasiges Granulat, das sogenannte Schmelzkammergranulat. Meist wird die mit den Rauchgasen mitgeführte und an den Elektrofiltern abgeschiedene Flugasche vollständig oder zum überwiegenden Teil in die Feuerung zurückgeführt (Ascherückführung), um den Ausbrand zu verbessern. Ein wärmetechnischer Gewinn ergibt sich wegen des Verlustes durch Schlackenwärme (ca. 1750 kJ/kg Schlacke) jedoch erst dann, wenn der Gehalt an Unverbranntem im rückgeführten Staub über 5 % liegt /6/. Durch die Ascherückführung wird einerseits die zu entsorgende Flugaschemenge reduziert; andererseits sollen die in der Flugasche enthaltenen Schwermetalle eingeschmolzen und damit in eine auslaugbeständige Matrix eingebunden werden.

Bei Kraftwerken mit vollständiger Ascherückführung kommt es - wie Untersuchungen gezeigt haben /5/ - zu einem internen Schwermetallkreislauf, d. h. leichtflüchtige Elemente

wie Cd oder As verdampfen und kondensieren anschließend auf der Oberfläche insbesondere sehr kleiner Flugaschepartikel. Bei der Rückführung in die Feuerung verdampfen diese Elemente dann erneut. Das Rauchgas und die Flugstäube dieser Feuerungen sind daher stark schwermetallbeladen.

Wegen der großen Vorteile

- breites Brennstoffband (insbesondere Ballastkohlen!)
- Möglichkeit der Flugstaubrückführung
- geringe Ansprüche an die Mahlfineinheit
- Erzeugung einer körnigen Schlacke mit hohem Verwertungsanteil (> 90 %)

ist die Schmelzkammerfeuerung weit verbreitet (mehr als 50 % der in Steinkohlekraftwerken installierten Dampfleistung).

Aufgrund der scharfen Bestimmungen zur NO_x -Emissionsbegrenzung ist der Anteil der Schmelzkammerfeuerung jedoch rückläufig /7/ (Abb. 2).

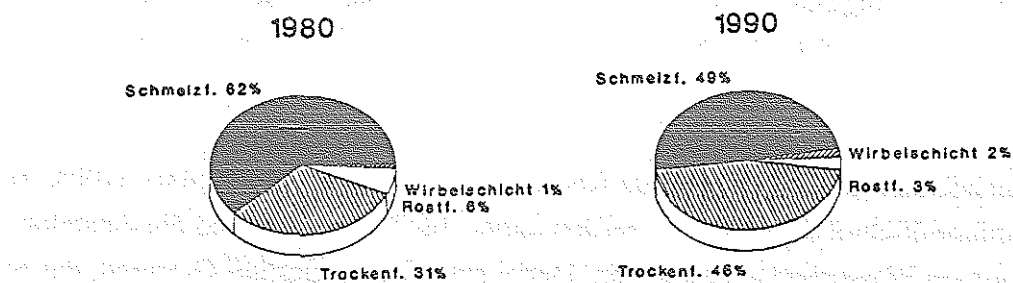


Abb. 2: Anteil der Feuerungsarten in steinkohlebefeuelten Kraftwerken in den Jahren 1980 und 1990 /1, 7/

Künftig wird der Anteil an verwertbarem Granulat erheblich abnehmen, während das Aufkommen an Flugasche eine ansteigende Tendenz aufweisen dürfte.

Bei der Trockenfeuerung entsteht aufgrund der niedrigeren Feuerraumtemperaturen von 1100 bis 1300°C keine Schmelzschlacke. Die Asche wird vielmehr nahezu vollständig vom Rauchgasstrom mitgeführt und als Flugasche "trocken" im Elektrofilter abgeschieden. Ein kleiner Teil der Asche (bis ca. 10 %) fällt im Kessel als Grobasche an.

Die Rostfeuerung findet man vorwiegend in Kraft- oder Heizwerken geringer Leistung. Auf einem bewegten Rost (Wanderrost) wird stückige Kohle verbrannt. Dabei fällt eine grobe Rostasche sowie Flugstaub an. Die groberen Flugascheteilchen werden meist in einem Zyklon, die feinen Fraktionen in einem nachgeschalteten Gewebefilter (Tuchfilter) abgeschieden /8/.

Bei der Wirbelschichtfeuerung wird die Kohle zusammen mit Additiven (z. B. Kalk, Asche) als Schüttgut in die Brennkammer eingeleitet. Dort wird das Brennstoffgemisch von unten über die im Düsenboden befindlichen Luftdüsen mit Verbrennungsluft (Primärluft) angeströmt, wobei die Strömungsgeschwindigkeit bei etwa 1 - 3 m/s liegt. Die in dem Schüttgut aufsteigende Luft fluidisiert das Feststoffgemisch, d. h. es verhält sich wie eine zähviskose Flüssigkeit. Oberhalb des Wirbelbettes wird zusätzlich in verschiedenen Höhen Sekundär- oder Tertiär-Luft zugeführt.

Man unterscheidet stationäre und zirkulierende Wirbelschichtfeuerungen (ZWS).

"Stationär" bezieht sich dabei auf das stationäre Wirbelbett mit definierter Schichtoberfläche im Unterschied zur zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung. Bei dieser Bauart wird die Gasgeschwindigkeit so weit gesteigert, daß die Feststoffpartikel ausgetragen werden. Diese werden dann in einem Zyklon von den Rauchgasen getrennt und in den Feuerraum zurückgeführt. Durch diesen zirkulierenden Kreislauf wird der Brennstoff außerordentlich gut verbrannt und ein hoher Entschwefelungsgrad erzielt (> 95 %). Aufgrund des Druckniveaus, mit der die Feuerung arbeitet, unterscheidet man atmosphärische und druckaufgeladene Wirbelschichtfeuerungen.

Der wesentlichste Unterschied zwischen Wirbelschichtfeuerung und konventioneller Feuerungstechnik ist in der Höhe der Verbrennungstemperatur zu sehen. Die Temperatur im Wirbelbett beträgt je nach Brennstoff 700 - 900°C; üblich sind Temperaturen von ca. 850°C. Bei diesen Bedingungen schmelzen oder sintern die mineralischen Bestandteile nicht, d. h. hinsichtlich der Mineralzusammensetzung und des Phasenbestandes sind Unterschiede zu Aschen aus anderen Feuerungsarten zu erwarten /9/.

Die Entschwefelung der Wirbelschichtfeuerung erfolgt durch trockenen Additiv-Eintrag (zumeist Kalkstein, CaCO_3). Daher sind Wirbelschichtaschen ein Gemisch aus Verbrennungsrückstand (Asche) und Entschwefelungsprodukten bzw. unreaktierten Additiven /10/. Dieser Umstand und die erwähnten mineralogischen Unterschiede sind bei der Beurteilung der Verwertungsmöglichkeiten (z. B. als Baustoffe) von großer Bedeutung.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden 4 Aschen aus 3 verschiedenen Feuerungen verwendet.

1. Flugasche aus der Schmelzkammerfeuerung mit vollständiger Ascherückführung, im folgenden kurz FLA genannt
2. Bettasche und Flugasche (Gewebefilterasche) aus einer stationären Wirbelschichtfeuerung, als WSAB und WSAFLA bezeichnet
3. Tuchfilterasche aus einer Rostfeuerung (TFA)

Die chemische Zusammensetzung (Hauptelemente und einige besonders umweltrelevante Spurenelemente) der Aschen geht aus den Tabellen 2 und 3 hervor. Für einen orientierenden Vergleich sind die Grenzwerte der Klärschlammverordnung aufgeführt /11/. Es zeigt sich, daß die Schwermetallgehalte bei einigen Aschen (insbesondere TFA) deutlich über den zulässigen Werten liegen.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Aschen (Hauptkomponenten)

%	FLA	TFA	WSAB	WSAFLA
Al ₂ O ₃	21,7 - 24,3	11,5 - 13,3	16,7	16,4
CaO	2,0 - 2,1	1,2 - 1,3	21,7	10,8
Fe ₂ O ₃	5,8 - 6,0	13,3 - 14,1	3,7	6,1
SiO ₂	49,6 - 54,7	24,6 - 28,9	36,9	53,1
Na ₂ O	0,8 - 1,1	3,0 - 3,7	0,45	6,6
MgO	1,2 - 1,3	0,5 - 1,3	1,0	0,85

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Aschen (Spurenelemente)
(*bei Böden mit pH-Wert zwischen 5 und 6)

mg/kg	FLA	TFA	WSAB	WSAFLA	AbfKlärV
Pb	1088	2577	23	60	900
Cd	26	45	5	10	10/5 *
Cr	311	341	126	854	900
Cu	254	3530	112	146	800
Ni	219	943	93	618	200
Zn	1335	4370	173	146	2500/2000 *

3.2 REA-Produkte

Nach der Großfeuerungsanlagenverordnung, die am 01. 07. 1983 in Kraft getreten ist, wird der SO_2 -Ausstoß von genehmigungspflichtigen Verbrennungsanlagen mit einer thermischen Leistung von mehr als 300 MW auf 400 mg je Normkubikmeter trockenen Rauchgases und 15 % des maximalen Emissionsgrades begrenzt /12/. Diese Verwaltungsvorschrift gilt aber auch für Altanlagen mit einer Restnutzung von mehr als 30000 h/a. Darüber hinaus gelten für alle Verbrennungsanlagen die Richtlinien der TA Luft /13/.

In den USA und Japan sind bereits seit Anfang der 80er Jahre Erfahrungen mit Rauchgasentschwefelungsanlagen gesammelt worden. Die ersten Anlagen in Deutschland wurden daher oftmals unter amerikanischer bzw. japanischer Lizenz gebaut.

Zur SO_2 -Emissionsminderung kommen grundsätzlich 3 Verfahren zum Einsatz:

1. Naßabscheideverfahren (Rauchgaswäsche)
2. Halbtrockenverfahren (Sprühdabsorption)
3. Trockenadditivverfahren.

In Deutschland hat sich das Naßabscheideverfahren durchgesetzt. Als Gründe hierfür sind zum einen die bereits erwähnten Erfahrungen mit diesen Verfahren zu nennen. Dadurch können die technischen und wirtschaftlichen Risiken minimiert werden.

Vor dem Hintergrund des Verwertungsgebotes soll das entstehende Rückstandsprodukt verwertet oder zumindest umweltverträglich deponiert werden können. Eine Deponierung der bei anderen Entschwefelungsverfahren anfallenden Rückstände (z. B. Ammoniumsulfat, Schwefel oder Schwefelsäure) ist praktisch ausgeschlossen.

Alle in Deutschland zur Zeit in Bau oder Betrieb befindlichen Naßreinigungsanlagen beruhen auf dem Prinzip der Rauchgaswäsche, wobei ein calciumhaltiges Absorptionsmittel ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder CaCO_3) zum Einsatz kommt.

Als Endprodukt entsteht Gips in der Modifikation des Dihydrates ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Abbildung 3 zeigt das vereinfachte Fließschema einer Rauchgaswäsche.

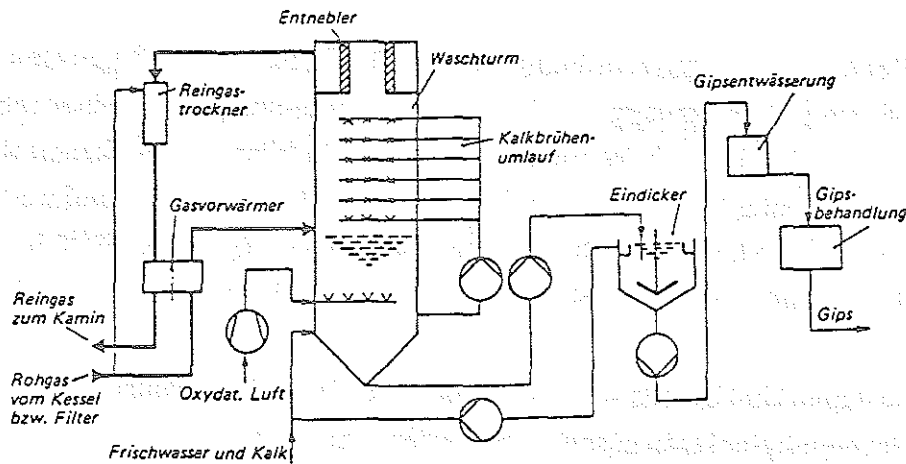


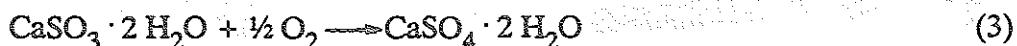
Abb. 3: Rauchgaswäsche /14/

Das entstaubte Rohgas ($T = 130 - 150^{\circ}\text{C}$) wird in einem regenerativen Wärmetauscher (REGAVO) auf ca. $80 - 90^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und dem Waschturm zugeführt. Dort wird das Schwefeldioxid mit einer umlaufenden Kalksuspension ausgewaschen. Das ca. $45 - 55^{\circ}\text{C}$ kalte Reingas verläßt über einen Entnebler den Waschturm und wird anschließend mit einem geringen Anteil von heißem Rohgas vermischt und dadurch getrocknet. Das gereinigte Rauchgas wird im REGAVO auf $80 - 100^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt und dem Kamin zugeführt. Die im unteren Teil des Waschturms befindliche Waschflüssigkeit wird über Pumpen und Düsen umlaufend mit dem zu reinigenden Gas in Kontakt gebracht und nimmt dort durch Reaktion mit dem Kalk das SO_2 auf.

Im wesentlichen laufen bei der Rauchgaswäsche folgende Reaktionen ab:



Das sich bildende Calciumsulfit wird dann zum Sulfat aufoxidiert



Zu diesem Zwecke bläst man Luft in den Absorber ein (Hauptstromoxidation). Je nach Verfahrensführung erfolgt die Oxidation auch in einem gesonderten Reaktor (Neben-

stromoxidation). Die sich bildenden Gipskristalle werden entwässert, gewaschen und über eine Nachbehandlung dem Lager zugeführt.

Durch Hinzugabe bestimmter Additive (z. B. Calciumchlorid, Magnesiumsulfat, Schwefelsäure) kann man auf das Kristallwachstum bzw. auf die Kristallform Einfluß nehmen /15, 16/. Dabei ist ein grobkörniger Gips anzustreben, der sich wesentlich besser entwässern läßt als Gips mit nadelförmigen Kristallen /17/. Sehr feine Gipskristalle mit einer großen Oberfläche sind besonders gut für Verfahrensschritte geeignet, bei denen eine chemische bzw. mineralogische Umwandlung des Gipses erfolgt /15/.

Hierzu zählen die Vermischung von Gips und Asche zur Erzeugung eines stabilen Deponates, wie dies bei der Entsorgung der Braunkohlenkraftwerke geschieht, sowie die Umwandlung zu Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) im Autoklaven.

Tabelle 4 zeigt die Zusammensetzung des untersuchten Rauchgasgipses.

Tabelle 4: Zusammensetzung des REA-Gipses

	%
Wassergehalt	6,1
Chlorid	< 0,002
Nitrat	< 0,002
Phosphat	0,015
Sulfit	0,003
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	94,5
SiO_2	4,4
Fe_2O_3	0,14
mg/kg	
$\text{K}_2\text{O}_{\text{gesamt}}$	810
$\text{K}_2\text{O}_{\text{wasserlöslich}}$	7
$\text{Na}_2\text{O}_{\text{gesamt}}$	967
$\text{Na}_2\text{O}_{\text{wasserlöslich}}$	28

Abbildung 4 zeigt eine REM-Aufnahme des untersuchten REA-Gipses.

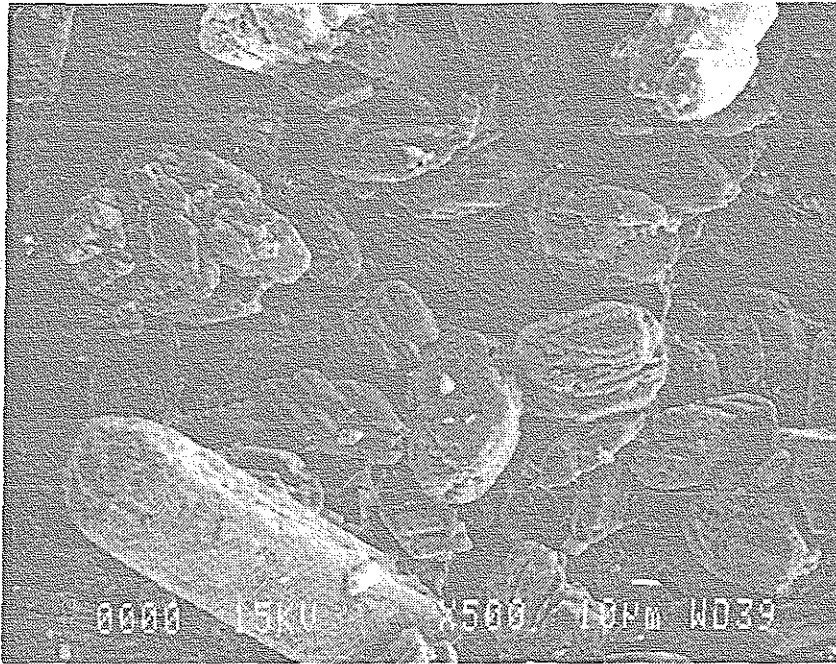


Abb. 4: REM Aufnahme des REA-Gipses

Es handelt sich um einen körnigen Gips. Erkennbar sind aber auch stabförmige Kristalle. Bei der nassen Rauchgaswäsche entsteht zudem Abwasser, daß aufgrund seiner Zusammensetzung entsorgt werden muß (siehe Kap. 3.3).

Die quasitrockenen Rauchgasentschwefelungsverfahren arbeiten nach dem Prinzip der Sprüh- oder Wirbelschichtabsorption mit wässrigen Kalkhydrataufschlämmungen.

Bei diesem Verfahren reduziert oder vermeidet man die Nachteile der Rauchgaswäsche

- hoher apparativer Aufwand (hohe Investitionen!)
- Wiederaufheizen der Rauchgase
- Abwasseraufbereitung

dadurch, daß man eine geringe Menge möglichst konzentrierter Kalksuspension in den heißen Rohgasstrom eindüst (siehe Abb. 5).

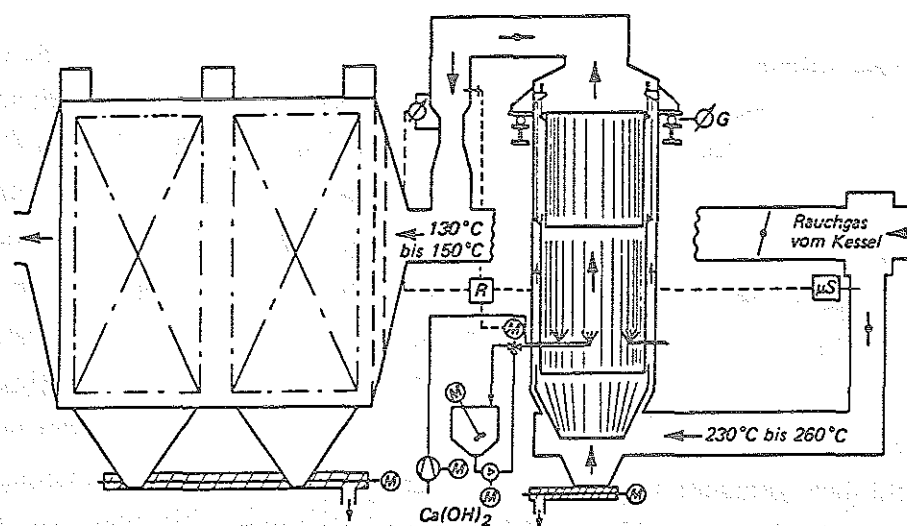


Abb. 5: Sprühadsorberverfahren /14/

Dabei verdampft das Wasser und die gebildeten Salze werden gemeinsam mit dem überschüssigen Kalk und teilweise mit dem Flugstaub in trockener Form (Trockenprodukt) abgeschieden.

Entschwefelungsanlagen nach dem Sprühadsorberverfahren (SAV) können mit oder ohne Flugaschevorabscheidung betrieben werden. Das entstehende Produkt ist demzufolge entweder nur ein Sulfat-Sulfit-Gemisch oder eine Mischung aus Sulfit, Sulfat und Flugasche. Man bezeichnet das erstgenannte Gemisch als SAV-Produkt und die Mischung mit Flugasche als SAV-Reststoff /18/.

Die Vorteile des Sprühadsorberverfahrens sind:

- relativ niedrige Investitionskosten
- günstige Wiederaufheizbedingungen
- abwasserfreier Betrieb.

Der letztgenannte Vorteil wird vornehmlich von Heizkraftwerken genutzt, deren Standorte sich zum Großteil in Stadtgebieten oder an kleineren Flüssen befinden. Nachteil des SAV-Verfahrens ist, daß aufgrund des niedrigen Wasserangebotes eine überstöchiometrische Kalkmenge zugegeben werden muß, um eine befriedigende Schadstoffabscheidung zu erzielen. Trotzdem ist der SO_2 -Abscheidegrad nicht so hoch wie bei den Naßverfahren (60 - 80%).

Ein weiterer wesentlicher Nachteil ist die problematische Deponierfähigkeit, da das REA-Produkt neben Calciumsulfat auch Calciumchlorid und vor allem Calciumsulfit sowie nicht durchreagierten Kalk enthält. Beim Trockenadditiv-Verfahren (TAV) wird ein CaCO_3 - bzw. Ca(OH)_2 -haltiges Additiv oberhalb des Flammenbereiches in den Kessel eingeblasen. Zusammen mit dem Rauchgas gelangen das Entschwefelungsprodukt bzw. die nicht reagierte Kalkpartikel in den Staubabscheider. Das Verfahren wurde ursprünglich zur Entschwefelung der rheinischen Braunkohlenkraftwerke eingesetzt. Aufgrund des niedrigen Entschwefelungsgrades und der Besonderheiten der rheinischen Braunkohle (insbesondere der stark schwankende Schwefelgehalt) ist das Trockenadditivverfahren in der beschriebenen Form nicht dazu geeignet, die Emissionsgrenzwerte der Großfeuerungsanlagenverordnung zu erfüllen. Das Trockenadditivverfahren wird insbesondere bei kleineren Feuerungen wie z.B. Heizkraftwerken eingesetzt. Bei der Entschwefelung der in Kap. 3.1 beschriebenen Wirbelschichtfeuerung wird das kalkhaltige Additiv im Gegensatz zu den obigen Ausführungen nicht in den Kessel eingeblasen, sondern zusammen mit dem Brennstoff in den Feuerraum eingetragen. Das Entschwefelungsprodukt findet sich somit sowohl in der Flug- als auch in der Bettasche wieder.

3.3 REA-Abwasser

Die Kalkwaschverfahren weisen im wesentlichen drei eintretende und drei austretende Stoffströme auf:

- Rohgas, Kalk und Prozeßwasser auf der Eintrittsseite
- Reingas, Gips und Abwasser auf der Austrittsseite

Alle eintretenden Stoffströme müssen zumindest mit einem der austretenden Massenströme wieder abgeführt werden. Da der Gips als Rohstoff für eine Weiterverarbeitung Verunreinigungen nur in relativ niedriger Konzentration beinhalten darf, müssen alle anderen Stoffe, soweit sie nicht im Rauchgas verbleiben, die Entschwefelungsanlage zwangsläufig mit dem Abwasserstrom verlassen.

Aus dem Rauchgas stammen die sauren Verbindungen Chlorwasserstoff (HCl), Fluorwasserstoff (HF) und Salpetersäure (HNO_3). Mit dem Kalk werden im wesentlichen Mg, Al, Fe, Mn, Zn und SiO_2 in das Abwasser eingebracht /15/. Häufig wird als Prozeßwasser Kühlturmabschlammwasser verwendet, das als Kationen hauptsächlich Na, K, Ca, Mg und

als Anionen Chlorid, Sulfat und Nitrat, daneben aber auch organische Huminstoffe und gelöste Kieselsäure enthält. Aus dem Entschwefelungsprozeß stammen im wesentlichen Calcium- und Sulfationen sowie Dithionat $S_2O_6^{2-}$, das in einer Nebenreaktion bei der Oxidation des Schwefeldioxids entsteht.

Aufgrund der hohen Salzfrachten (Calcium 1500 - 2000 mg/l, Magnesium und Alkalimetalle über 100 mg/l) und des niedrigen pH-Wertes von ca. 1, ist eine Abwasserbehandlung erforderlich. Die wesentlichen Aufgaben dieser Abwasseraufbereitung sind:

- Neutralisation
- Fällung von Calciumsulfat und Calciumfluorid
- Fällung von Metallhydroxiden
- Abtrennung der Feststoffe (Klärung)

Dieses derartig behandelte und für die Versuche als Anmischwasser verwendete REA-Abwasser hat folgende Zusammensetzung (Tab. 5):

Tabelle 5: Zusammensetzung des untersuchten REA-Abwassers

Substanz	mg/l
Chlorid	9350
Sulfat	1250
Nitrat	465
Phosphat	< 1

Es zeigt sich, daß die Salzfrachten, insbesondere Chloride und Sulfate trotz Aufbereitung noch recht hoch sind. Außerdem besitzt das REA-Abwasser einen relativ hohen CSB-Wert von 195 mg O_2 /l, der nicht durch Sulfit, sondern vielmehr durch die erwähnten Huminstoffe verursacht wird. Diese verleihen dem Wasser auch seine gelbliche Farbe. Wegen des hohen Chloridgehaltes (insbesondere Calciumchlorid, das als starker Abbindebeschleuniger für Zemente bekannt ist) lag die Vermutung nahe, daß bei Verwendung von REA-Abwasser die Festigkeitsentwicklung zementverfestigter Aschen günstig beeinflußt wird. Somit wäre eine sinnvolle Nutzung bzw. Entsorgung des REA-Abwassers möglich, sofern das Auslagerverhalten des Deponates nicht drastisch verschlechtert wird.

3.4 Probleme bei der Verwertung von Aschen und REA-Produkten

Die Ausführungen im folgenden Kapitel sollen dem Verständnis dienen und die Zusammenhänge und Gründe beschreiben, die eine Verwertung von Kraftwerksrückständen behindern oder zumindest einschränken. Grundsätzlich kann man sagen, daß eine Beseitigung (Deponierung) dieser Reststoffe dann nicht zu vermeiden ist, wenn die stoffliche Zusammensetzung keine Verwertung ermöglicht oder die anfallenden Mengen größer als die verwertbaren sind.

Als Haupteinsatzgebiete für Aschen aus Steinkohlekraftwerken sind zu nennen:

- Zusatzstoff im Beton
- Dammbaustoff
- Einsatz im Straßenbau (hydraulisch gebundene Tragschichten)
- Bergbaumörtel (Untertagebaustoffe)

Für diese Verwertungsoptionen kommen vor allem Flugaschen und Granulate aus Schmelzkammerfeuerungen zum Einsatz. Wegen des glasigen Charakters und der damit verbundenen Auslaugbeständigkeit ist der Verwertungsanteil beim Granulat besonders hoch.

Der Anteil der Schmelzkammerfeuerungen ist jedoch - wie bereits in Abschnitt 3.1 dargelegt wurde - wegen der verschärften Bestimmungen zur NO_x -Emission stark rückläufig /1, 7/. Deshalb ist künftig mit einem wachsenden Anfall an Steinkohlenflugasche mit möglicherweise schlechterer Qualität (höherer Glühverlust) zu rechnen. Bei vielen Schmelzkammerfeuerungen verzichtet man wegen der teilweise erheblichen Schwermetallbeladung des Rauchgases (Stichwort "Interner Schwermetallkreislauf") auf eine vollständige Rückführung der Asche in den Brennraum (Ziel: Erhöhung des Ausbrandes und Einbinden der Schadstoffe in die Schlacke). Damit steigt der Anteil an Flugaschen mit höheren Glühverlusten.

Die Steinkohlenflugaschen sind in der Vergangenheit sehr intensiv untersucht worden, so daß man deren chemisch-mineralogische Zusammensetzung recht gut kennt /19, 20, 21, 22, 23, 24, 25/. Es handelt sich hierbei im wesentlichen um amorphe Alumosilikatverbindungen, die als kugelförmige Partikel vorliegen. Dies trifft insbesondere auf die Schmelzkammerflugasche zu (siehe Abb. 6).

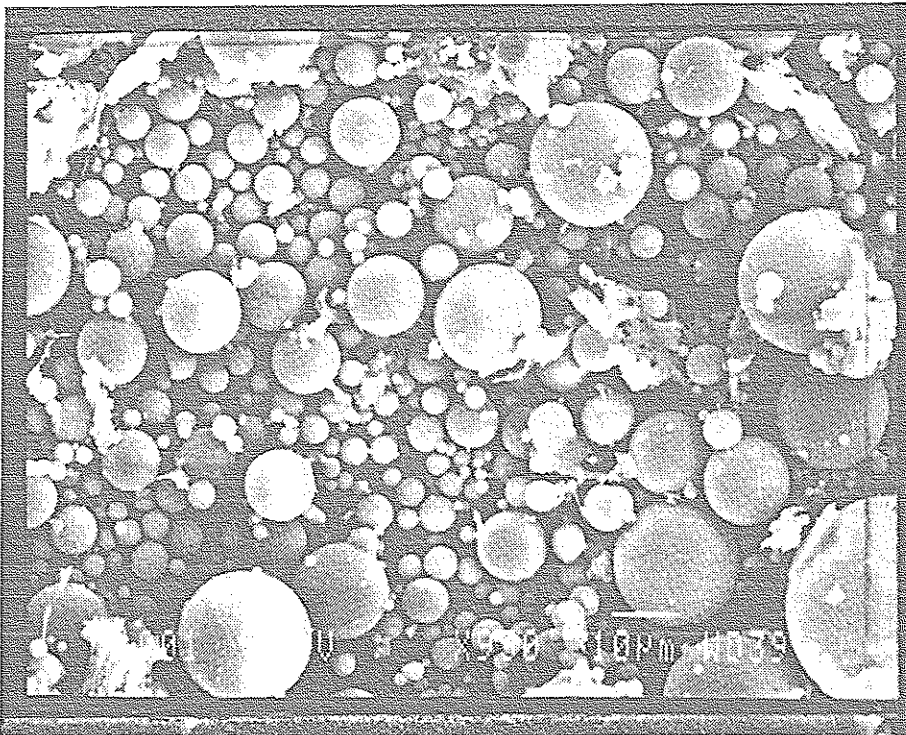


Abb. 6: REM-Aufnahme der Schmelzkammerflugasche (FLA)

Flugaschen aus Rostfeuerungen (Abb. 7 zeigt den untersuchten Gewebefilterstaub) bestehen vielmehr aus zusammengeballten, sehr kleinen Einzelpartikeln. In Anwesenheit von CaO oder Ca(OH)_2 , das z.B. bei der Hydratation des Portlandzementklinkers entsteht, bilden die Flugaschen festigkeitssteigernde und porositätsmindernde Calciumsilikathydrat-Phasen (sogenannte CSH-Phasen), d.h. sie nehmen im Beton am Erhärtungsprozeß teil. Dies wird durch den Begriff Zusatzstoff verdeutlicht und soll die Flugaschen von dem "inerten" Zuschlagstoff (z.B. Kies im Beton) abgrenzen.

In /26/ wird ausführlich dargelegt, daß die permeabilitätsmindernde Wirkung der Flugaschen lediglich bei ausreichend langer Wasserlagerung zum Tragen kommt. In der Praxis trocknet der Beton jedoch im allgemeinen schneller aus. Daher muß bei Zugabe der Flugasche zur Betonherstellung ein feiner gemahlener Zement höherer Festigkeitsklasse verwendet werden, da sich auch eine hochwertige Flugasche praktisch nicht an der für die Dauerhaftigkeit maßgebenden Anfangshydratation des Zementes beteiligt.

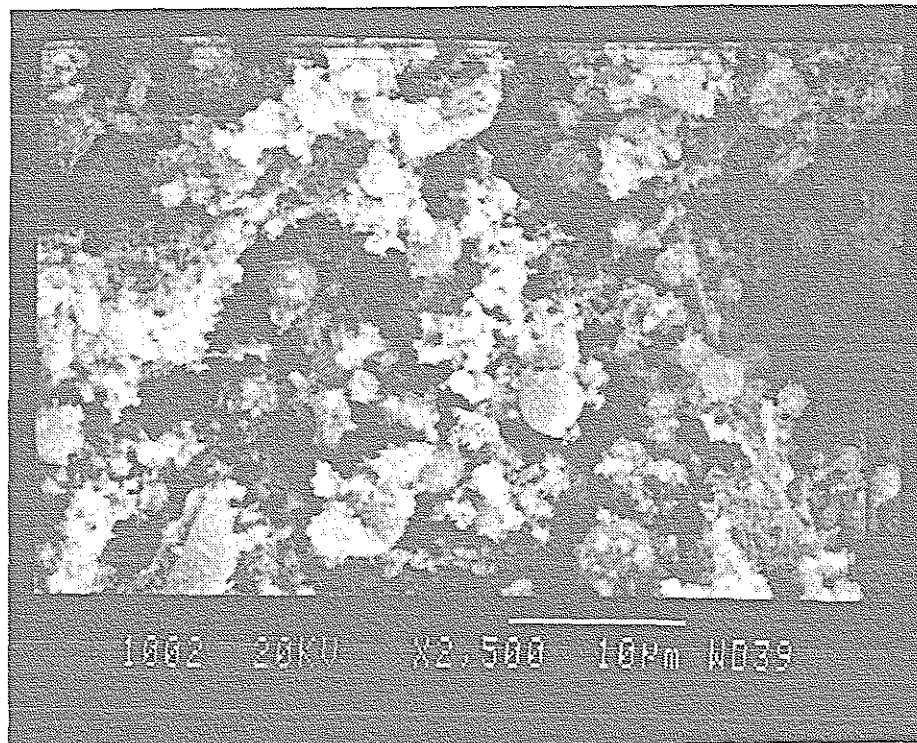


Abb. 7: REM-Aufnahme der Tuchfilterasche (TFA)

Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden 1982 vom Deutschen Ausschuß für Stahlbeton (DAfStB) die für den Korrosionsschutz von Außenbauteilen maßgeblichen Bestimmungen verschärft und der Mindestzementgehalt im Beton von 240 kg auf 300 kg erhöht. Dies bedeutet aber eine Einschränkung der Verwertungsmöglichkeiten für Flugaschen.

Grundsätzlich kann man sagen, daß eine Verwertung von Flugaschen als Betonzusatzstoff dann möglich ist, wenn ein Prüfzeichen des Instituts für Bautechnik in Berlin vorliegt /27, 28, 29/. Die Erteilung des Prüfzeichens ist u. a. mit der Auflage verbunden, eine Eigen- und Fremdüberwachung durchzuführen.

Besonderes Augenmerk wird dabei auf folgende Eigenschaften gelegt:

- Freikalkgehalt (d.h. nicht chemisch gebundenes CaO bzw. Ca(OH)_2)
- Glühverlust (unverbrannter Kohlenstoff)
- Kornverteilung
- Chloridgehalt

Ein zu hoher Freikalkgehalt führt zu Gefügestörungen durch Kalktreiben. Vor allem der Glühverlust ist ein entscheidendes Kriterium für eine Verwertbarkeit. Aschen mit hohen Kohlenstoffgehalten haben einen hohen Wasseranspruch. Ursache sind gröbere poröse Partikel, die größere Mengen an Wasser aufnehmen können und dann erfahrungsgemäß den Frostwiderstand des Betons in starkem Maß herabsetzen. Der Wasseranspruch steigt zudem mit abnehmendem Feinstkornanteil. Das bedeutet, daß Aschen, die bei hinreichend niedrigen Kohlenstoffgehalten einen hohen Wasseranspruch haben, nur zur Herstellung von Flugaschezementen durch gemeinsames Mahlen mit Zementklinker genutzt werden können. Dadurch werden die porösen Partikel, die verhältnismäßig leicht mahlbar sind, so weit zerkleinert, daß sie den Frostwiderstand des Betons nicht mehr beeinträchtigen /26/.

Das Mahlen der Flugasche auf höhere Mahlfeinheiten erfordert jedoch einen wesentlich höheren Energieaufwand als das Aufmahlen des Zementklinkers, so daß der Herstellung von Flugaschezement wirtschaftliche Grenzen gesetzt sind.

Tabelle 6 zeigt die Anforderungen an Steinkohlenflugaschen.

Tabelle 6: Anforderungen an die Steinkohlenflugasche

Eigenschaften		Anforderungen	
		Grenzwerte	Gleichmäßigkeit
Glühverlust	Gew.-%	≤ 5,0	
SO ₃ -Gehalt	Gew.-%	≤ 4,0	
Cl-Gehalt	Gew.-%	≤ 0,1	
CaO _{ges.}	Gew.-%	≤ 8,0	
CaO _{frei}	Gew.-%	≤ 1,5	
Spezifische Oberfläche	cm ² /g	≥ 2000	x ± 500
Kornanteil 0,04 mm	Gew.-%	≥ 50	x ± 10
Kornanteil 0,02 mm	Gew.-%	≥ 30	
Erstarrungszeit		1 h ≤ t ≤ 12 h	
Raumbeständigkeit		Versuch best.	
rel. β _D ¹ von Mörtel und Beton im Alter von 7,28 und 90 d	%	≥ 70	
Carbonatisierungsverhalten		unschädlich ²	
chem. Zusammensetzung		unschädlich ²	

¹ Ausbreitmaß rel. β_D = β_{Df}/β_{Dz}; f/z = 0,25; w/(z + f) = 0,5

² Entscheidung durch das Institut für Bautechnik, Berlin

Durch Regulierung der Verbrennungsparameter lassen sich beim Glühverlust Werte unterhalb der geforderten 5 Gew.-% erreichen; gleichzeitig beeinflusst man dadurch aber auch verwertungsrelevante Eigenschaften wie z.B. puzzolanische Reaktivität oder bodenmechanische Parameter (Veränderung des chemischen und mineralogischen Aufbaus der Asche). Hohe CaO-, CaSO₄-Gehalte (insbesondere Anhydrit II) und Glühverluste, aber auch in Grenzen der mineralogische Aufbau sowie die Korngröße beeinflussen die physikalischen Eigenschaften der Wirbelschichtaschen (insbesondere der Flugaschen) und schränken die Verwertungsoptionen beträchtlich ein (kein Prüfzeichen). Grundsätzlich ist eine Verwertung nur dann möglich, wenn die Schwankungsbreiten in der Zusammensetzung auf ein Minimum reduziert werden. Dadurch wird aber ein wesentlicher Vorteil der Wirbelschichtfeuerung, nämlich der Einsatz eines weitgespannten Brennstoffbandes, stark vermindert.

In neueren Veröffentlichungen /30/ werden zusätzliche Verwertungsmöglichkeiten für Wirbelschichtaschen beschrieben, z.B.

- Mischbinderherstellung
- Erzeugung von künstlichen Zuschlagstoffen

Tabelle 7 gibt einen Gesamtüberblick über die Verwertungsmöglichkeiten von Kraftwerksereststoffen.

Man erkennt, daß eine Reihe von Verwertungsoptionen sich noch im Versuchsstadium befinden.

Der Verwertungspfad "Straßen- und Wegebau" läßt Steinkohlenaschen mit und ohne Prüfzeichen zu. Als Füller in bituminösen Schichten sind für den Glühverlust verminderte Anforderungen gültig (bis 15 Gew.-%). Hinsichtlich Korngrößenverteilung und Qualität von Fremdfüllern sind Einschränkungen gegeben. Die spezifischen Mengen an Flugaschen in bituminösen Schichten sind relativ gering (maximal 2,2 kg/m² Straße und 1 cm Dicke). Wesentlich mehr Flugasche (bis zu 20 kg/m²·cm) läßt die Verwertung im Straßenunterbau als Boden zu. Diese Art der Verwertung ist jedoch nur zulässig, wenn die Umweltverträglichkeit (keine Grundwasserbeeinträchtigung) der Asche gegeben ist/10/. Dies trifft auf die untersuchte Tuchfilterasche wohl kaum zu.

Tabelle 7: Verwertungsmöglichkeiten für Kraftwerksreststoffe /10/

Entsorgungsmöglichkeiten \ Reststoff	Steinkohlenflugasche	Wirbelschichtfeuerungsasche	TAV-Flugasche	SAV-Produkt	REA-Gips	RAA-Rückstand	Ammoniumsulfat
Gipsindustrie	Füllstoff U				Baugipse/Gipspl. Gipsspanplatten Bergbaumörtel	S S U/S	
Zementindustrie	Rohstoff Zumahlstoff S			technischer Anhydrit U	Zumahlstoff (Erstarrungsregler) S		
Beton- und Baustoffindustrie	Zusatzstoff Leichtzuschlag S	Zusatzstoff für Gasbeton S	Zusatzstoff für Gasbeton und Kalksandsteine U	Füllstoff für Bausteine U	Zusatzstoff für Gasbeton S		
Straßen- und Wegebau	Füller S Zusatzstoff S Boden U/S		Boden U/S		Zuschlagstoff U		
Landschaftsbau	Verfüllmaterial U	Verfüllmaterial U	Verfüllmaterial U/S		Zuschlagstoff U		
Bergbau	Zusatzstoff (Mörtel) U/S	Verfüllmaterial U		Zusatzstoff für Mörtel U	Blasversatz U		
Dünger		Bodenverbesserer U			Bodenverbesserer U		Dünger S
industrielle Produktionsprozesse	chem. Industrie (Adsorptionsmittel) Wertstoffgewinnung U		Neutralisation von Schlämmen U/S	chem. Industrie (SO ₂ -Reichgas) U			
Deponie	die Beseitigung ist für alle Reststoffe technisch möglich						

S = Stand der Technik; U = Untersuchung bzw. Entwicklung; U/S = Eignung nachgewiesen, Einzelanwendung

TAV = Trockenadditivverfahren

REA = Rauchgasentschwefelungsanlage

SAV = Sprühdabsorberverfahren

RAA = Rückstand aus der Abwasseraufbereitung

Die Verwertung von SAV-Produkten setzt eine thermische Oxidation des Sulfits zu Anhydrit voraus, die mit Umarbeitungskosten verbunden ist.

Für die Deponierung ist die Verfahrensführung der Sprühdabsorption (d.h. mit oder ohne vorhergehende Flugascheabscheidung) von Bedeutung. Bei der Verfahrensvariante ohne vorgeschalteten Staubabscheider gelangen die Schwermetalle aus der Kohle, dem Sorbens(Kalk) und dem Prozeßwasser nahezu vollständig in das SAV-Produkt/10/.

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde ein SAV-Produkt aus einer Anlage mit vorheriger Flugstaubabtrennung untersucht.

Für die Verwertung von REA-Gips in der Bauindustrie kommt insbesondere dessen Verwendung als Baustoff im Hochbau und als Erstarrungsregler bei der Herstellung von Ze-

menten in Frage /31/. Das traditionelle Anwendungsgebiet gebrannter Gipse ist der Putz. Es handelt sich dabei um sogenannte Mehrphasengipse, d.h. um Mischungen aus etwa 25 bis 30 % β -Halbhydrat und Anhydrit. Dadurch erreicht man die für die Verarbeitung wichtigen Eigenschaften, wie kurzer Versteifungsbeginn und langes Versteifungsende sowie Geschmeidigkeit, Plastizität und Ergiebigkeit. Zum Verputzen werden α -Gipse nicht verwendet, da sie keine Geschmeidigkeit und zu geringe Ergiebigkeit aufweisen und zudem ein ungünstiges Versteifungsverhalten haben /32/.

Aus den in /42/ geschilderten Gründen ist bei der Herstellung von Zementen die Zugabe von Sulfatträgern erforderlich. Dies kann zum einen in Form des Dihydrates bzw. durch Zugabe von Anhydrit geschehen. Zum besseren Verständnis werden im folgenden einige Begriffe der Gipstechnologie erläutert.

Die kristallwasserreichste Calciumsulfatverbindung ist das Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Durch Austreiben eines Teils des Kristallwassers entsteht bei Temperaturen ab etwa 45°C das sogenannte Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$), das in der α - und der β -Modifikation auftritt. Der Unterschied besteht in der Kristallstruktur. Im übrigen liefert die α -Modifikation wesentlich höhere Druckfestigkeiten als das β -Halbhydrat. Durch weitere Entwässerung entsteht aus dem Halbhydrat sogenannter Anhydrit. Dieser tritt in drei Formen auf:

- Anhydrit I (Hochtemperaturform)
- Anhydrit II (unlöslicher, natürlicher Anhydrit, totgebrannter Gips)
- Anhydrit III (löslicher Anhydrit, Halbanhydrit)

Das Austreiben des Kristallwassers wird auch als Calcinieren oder Brennen bezeichnet.

Durch Zugabe von Wasser entsteht aus den Entwässerungsprodukten wieder Dihydrat. Diesen Vorgang nennt man Hydratation. Dehydratation und Hydratation sind reversible Vorgänge. Als Mechanismen zur Ausbildung der Festigkeit bei der Hydratation sind Verwachsen und Verfilzen der sich bildenden Gipskristalle zu nennen.

Aufgrund ihrer Entstehung haben die Entwässerungsprodukte des Dihydrates sehr unterschiedliche Eigenschaften. Für die Zementherstellung ist insbesondere die Löslichkeit von Bedeutung (Tabelle 8).

Tabelle 8: Löslichkeit von Dihydrat und dessen Entwässerungsprodukten /33/

Produkt	Löslichkeit	g/100 g H ₂ O
Dihydrat	gering	0,2036
Halbhydrat	hoch	0,881
Anhydrit I	gering	0,2
Anhydrit II	gering	0,2980
Anhydrit III	hoch	0,846

Bei der Zementherstellung wird der Zementklinker gemeinsam mit dem Sulfatträger aufgemahlen. Falls nun das Sulfat als Dihydrat vorliegt, kommt es bei den in der Trommel-mühle vorherrschenden Temperaturen von ca. 150 °C zur Bildung des Halbhydrates. Durch das Überangebot an Halbhydrat wird wegen der hohen Löslichkeit die Ettringitbildung behindert; Gefügestörungen und niedrige Anfangsfestigkeiten sind die Folge. Deshalb ist man bei der Zementherstellung bemüht, ein Gemisch aus viel Anhydrit und wenig Dihydrat zu verwenden. Das beim Mahlen gebildete Halbhydrat bildet beim Anmischen des Zementes schnell Dihydrat und wirkt somit als eine Art "Starter", während der beim Mahlen unverändert gebliebene Anhydrit langsam und kontrolliert reagiert.

Der Zementstatistik ist zu entnehmen, daß die Zementproduktion in der Bundesrepublik Deutschland von 33,1 Mio. t im Jahre 1980 auf 27,8 Mio. t im Jahre 1982 gesunken ist. Geht man von einem mittleren Gehalt von 5 % Naturgips bzw. Naturanhydrit oder deren Gemischen im Zement aus, so benötigte die Zementindustrie 1982 ca. 1,4 Mio. t Sulfat. Diese Ausführungen verdeutlichen, daß die Zementindustrie nur einen geringen Beitrag zur Verwertung von REA-Gips leisten kann, da nur der Dihydratanteil durch REA-Gips substituiert werden kann. Einer Verwertung von REA-Gips als Rohstoff in der Gipsindustrie steht grundsätzlich nichts im Wege. Von Bedeutung ist insbesondere die Begrenzung des Chloridgehaltes auf 0,01 % (100 ppm) und des Calciumsulfidgehaltes (ausgedrückt als SO₂) auf 0,25 %.

Im Vergleich zur Zementindustrie sind die Anforderungen aber höher (Tabelle 9).

Tabelle 9: Anforderungen der Gipsindustrie an die Zusammensetzung des Gipses /10/

Parameter		Grenzwert
Feuchtigkeit	Gew.-%	< 10
Reinheitsgrad: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gew.-%	> 95
pH-Wert		5 - 8
Farbe (Weißgrad)	Gew.-%	> 80
Geruch		neutral
mittl. Teilchengrad (Rückst. 32 μm)	Gew.-%	> 60
Nebenbestandteile (Summe)	Gew.-%	< 5
MgO wasserlöslich	Gew.-%	< 0,10
Na_2O wasserlöslich	Gew.-%	< 0,06
K_2O wasserlöslich	Gew.-%	< 0,06
Cl wasserlöslich	Gew.-%	< 0,01
$\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	Gew.-%	< 0,50
Al_2O_3	Gew.-%	< 0,3
Fe_2O_3	Gew.-%	< 0,15
SiO_2	Gew.-%	< 2,5
$\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$	Gew.-%	< 1,5
$\text{NH}_3 + \text{NO}_3$	Gew.-%	< 0,01
oxidierbare organ. Bestandteile		
Ruß, Flugkoks (als C best.)	Gew.-%	< 0,1
Spurenelemente		toxisch und radioaktiv unbedenkliche Menge

Untersuchungen am Institut für Gesteinshüttenkunde der RWTH Aachen haben ergeben, daß die technischen Eigenschaften von Spezialbaugipsen, insbesondere die Festigkeit und das Kriechverhalten, mit steigendem Chloridgehalt ungünstig beeinflußt werden. Die Abnahme der Festigkeiten wird durch das hygroskopische Verhalten des Calciumchlorids verursacht/34/. Im Gegensatz zum Naturgips(ca. 1 % Feuchte) handelt es sich beim REA-Gips um ein feuchtes feinteiliges Produkt mit Wassergehalten bis zu 10 %. Diese Feuchtigkeit muß zunächst durch Trocknen entfernt werden. Der dafür erforderliche thermische Energieeinsatz beträgt bis zu 500.000 kJ/t Gips und der elektrische Energieaufwand ca. 15 kWh/t /35/. Dadurch verringert sich der Wert des Gipses um den Betrag der aufzuwendenden Energiekosten.

Eine direkte Verwendung des REA-Gipses als Maschinenputzgips ist ohne entsprechende Aufbereitung nicht möglich. Wegen der geringen Korngröße (1 - 200 μm je nach Verfahren) besitzt der REA-Gips ein thixotropes Verhalten. Hierunter versteht man in der Rheologie die Fähigkeit, im Ruhezustand eine gelartige Struktur auszubilden. Diese wird durch Rühren zerstört und die Viskosität sinkt. Beim Maschinenputzgips ist dieses Verhalten unerwünscht. Der REA-Gips muß deshalb kompaktiert werden. Hierfür hat sich eine Agglomeration mit Kompaktierpressen bewährt. Der Energiebedarf wird mit rund 10 kWh/t beziffert [36, 37]. Im übrigen fordert die Zementindustrie ein stückiges Produkt (bis ca. 50 mm Korngröße); eine Kompaktierung ist zudem zur Verbesserung der Lager Eigenschaften erforderlich.

Als weitere Verwertungsmöglichkeiten sind neben der Herstellung von Gips spanplatten zu nennen:

- Untertagebaustoffe und Versatzmaterial
- Verfüllmaterial im Landschafts- bzw. Dammbau.

Es stellt sich die Frage, ob REA-Gipse für einen derartigen Einsatz geeignet sind.

Im Steinkohlenbergbau werden Baustoffe im wesentlichen für folgende Zwecke benötigt.

1. Baustoffe für Streckenbegleitdämme
2. Baustoffe für das Hinterfüllen
3. Konsolidierungsbaustoffe.

Die ausbautechnischen Anforderungen an solche Baustoffe gehen aus Abbildung 8 hervor.

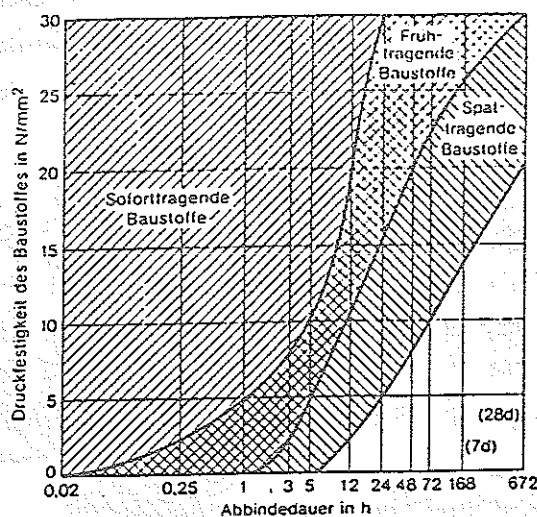


Abb. 8: Klasseneinteilung der Untertage-Baustoffe [38, 39/

Für die Verwendung als Untertagebaustoffe sind REA-Gipse in der anfallenden Form nicht geeignet. Versuche, u. a. bei der Bergbauforschung Essen zeigten, daß Calciumsulfit-Dihydrat ($\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Gips-Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) selbst bei Zugabe von Anregern nur geringe Druckfestigkeiten liefern, die den Anforderungen an Baustoffe für Streckenbegleitdämme nicht genügen. Die Untersuchungen ergaben zudem, daß nur mit frühtragendem Ausbau das Zerbersten des Gebirges verhindert werden kann. Im Streckenvortrieb werden die höchsten Festigkeiten gefordert, um der Konvergenz zu begegnen (mindestens 5 N/mm^2 nach 1 h Erhärtungsdauer bzw. 10 N/mm^2 nach 5 h). Diese Anforderungen kann nur ein soforttragender Baustoff (z. B. α -Halbhydrat) erfüllen. /39/.

Für den Einsatz als Versatzmaterial sind die Anforderungen geringer. Hier reichen in der Regel Druckfestigkeiten von $1 - 2 \text{ N/mm}^2$ nach 28 Tagen aus /40/. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, welche Druckfestigkeiten mit REA-Gips bzw. SAV-Produkt als Zuschlagstoff erreicht werden und ob sie als Versatzmaterialien eingesetzt werden können.

Die Ermittlung der Scherparameter soll zeigen, ob der REA-Gips als Verfüllmaterial im Landschaftsbau oder als Dammbaumaterial eingesetzt werden kann.

4. Konditionierung und Deponierung der nicht verwertbaren Reststoffe

Aschen und Rauchgasreinigungsrückstände, die aufgrund ihrer stofflichen Zusammensetzung bzw. aus Umweltschutzgründen nicht verwertet werden können (z. B. im Straßenbau), müssen gefahrlos deponiert werden. In der Regel ist dazu eine Konditionierung erforderlich. Zweck der Konditionierung ist u. a. die Minimierung oder zumindest deutliche Reduzierung der Auslaugbarkeit von Schadstoffen bei der Ablagerung. Von der Vielzahl an Verfahren ist insbesondere die Verfestigung zu nennen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen hatten keine Optimierung der gewählten Verfestigungsmethoden bzw. Rezepturen zum Ziel. Es sollte vielmehr gezeigt werden, inwieweit eine Verbesserung der Deponieeigenschaften (insbesondere der Auslaugbarkeit sowie der Druckfestigkeit) durch eine Verfestigung möglich ist, welche Probleme bei der Verfestigung bestimmter Kraftwerksreststoffe auftreten können und daß die Triaxialzelle durchaus geeignet ist, neben der Bestimmung der Durchlässigkeit auch eine Bewertung des Auslaugverhaltens im Laborversuch vorzunehmen.

4.1 Konditionierung durch Verfestigung

4.1.1 Fixierung mit Zement

Die Verfestigung insbesondere von Sonderabfällen, mit Zement wird in Kanada und den USA bereits seit vielen Jahren in erheblichem Umfang durchgeführt. In der Bundesrepublik Deutschland wird diese Art der Behandlung vor allem bei radioaktiven Abfällen angewandt (Zementierung).

Für die Verfestigung der Aschen und Rauchgasreinigungsrückstände mit Zement wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Zementtypen ausgewählt:

- Portlandzement PZ 55 der Fa. Milke Zementwerke in Geseke
- Tiefbohrzement (TBZ) der Dyckerhoff Zementwerke AG, Werk Lengerich

Die Zusammensetzung der beiden Zemente geht aus Tabelle 10 hervor. Wegen seiner höheren Mahlfeinheit erreicht der PZ 55 höhere Druckfestigkeiten als gewöhnlicher PZ 35. Im Rahmen einer anderen Untersuchung am ICT (Institut für Chemische Technologie) /41/ wurden mit PZ 55 bei der Verfestigung von sauren radioaktiven Lösungen gute Ergebnisse erzielt.

Beim Tiefbohrzement handelt es sich um einen speziellen C_3A -armen Portlandzement (C_3A = Tricalciumaluminat), der zur Zementation der Bohrlochverrohrung in der Tiefbohrtechnik verwendet wird. Hier kommt es insbesondere bei der Durchörterung von Salzformationen auf hohe Sulfatbeständigkeit an. Der rechnerische Gehalt an Tricalciumaluminat darf höchstens 3 Gew.-%, der Gehalt an Aluminiumoxid höchstens 5 Gew.-% betragen /42/. DIN 1045 /43/ fordert die Verwendung von hochsulfatbeständigem Zement, wenn der Sulfatgehalt in angreifenden Wässern 600 mg/l überschreitet. Der TBZ wurde daher insbesondere bei den Mischungen, bei denen REA-Abwasser (SO_4 -Gehalt 1250 mg/l) zugegeben wurde, eingesetzt.

Tabelle 10: Zusammenstellung von PZ 55 und TBZ (Werksangaben) /44, 45/
(k. A. = keine Angaben)

Zementsorte	PZ 55	TBZ
Mahlfeinheit	5070 cm ² /g	3080 cm ² /g
	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Glühverlust	1,33	1,0
CaO	67,43	64,4
CaO _{fr.}	0,83	0,4
MgO	0,54	0,55
SiO ₂	22,38	22,6
Al ₂ O ₃	4,18	3,96
Fe ₂ O ₃	1,45	4,87
SO ₃	3,23	1,88
K ₂ O	k. A.	0,55
Na ₂ O	k. A.	0,10
C ₃ S	61,60	51,4
C ₂ S	17,70	26,0
C ₃ A	8,60	2,3
C ₄ AF	4,40	14,8

4.1.2 Fixierung mit Gips

Zur Verfestigung von Aschen und Filterstäuben ist grundsätzlich auch Gips geeignet. Im Forschungszentrum Jülich wurden zwei Verfestigungsverfahren (KFA-Verfahren) auf der Basis von β -Halbhydrat entwickelt. Ein Verfahren verwendet Stuckgips zusammen mit Bimsstein, das andere Stuckgips und Wasserglas. Diese Verfahren wurden ursprünglich für schwach- und mittelfradioaktive Abfälle entwickelt, später jedoch ebenso für alle wässrigen Mineralsäuren (z. B. HCl, HF, H₂SO₄, HNO₃ bis zu einem Gehalt von 30 Gew.-%), Laugen, organische Lösemittel, Altöl, arsenhaltige Abfälle u. ä. eingesetzt. Der Bims (Korngröße ca. 2 - 20 mm) dient zur Aufnahme der Flüssigkeiten und bildet ein festes Korngerüst, dessen Zwischenräume durch Gips ausgefüllt werden. Dadurch wird eine Rißbildung vermieden /46/.

Aufgrund der guten Ergebnisse sollte geprüft werden, ob der zu β -Halbhydrat entwässerte REA-Gips zur Verfestigung der Tuchfilterasche bzw. einer unter definierten Bedingungen (DEV S4) hergestellten Auswaschlösung geeignet ist. Grundgedanke war es, den teilentwässerten REA-Gips als Bindemittel zu verwenden und damit zwei Reststoffe gleichzeitig zu entsorgen.

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde auf ein Calcinieren des REA-Gipses verzichtet, sondern ein handelsübliches β -Halbhydrat (Stuckgips) der Gipswerke Dr. Würth, Stadtoldendorf, verwendet. Die Zusammensetzung geht aus Tabelle 11 hervor.

Tabelle 11: Zusammensetzung des Stuckgipses (Werksangaben) /47/

Substanz	Gehalt [%]
Kristallwasser	5,14
SO ₃	55,17
CaO	38,40
Unlösl. Rückstand	2,04
R ₂ O ₃	0,49
MgO	0,35
Cl ⁻	< 0,002
CO ₃ ²⁻	0,50
Hydratationsgrad	85,47
Versteifungsbeginn nach	15 Minuten

R₂O₃ = Sesquioxide (z.B. TiO₂, P₂O₅)

4.1.3 Fixierung mit Wasserglas (Zementgläser)

Natronwasserglas wird großtechnisch durch Schmelzen stöchiometrischer Mengen von Soda (Na₂CO₃) mit Quarzsand (SiO₂) hergestellt.



Das so gebildete Natriumsilikat unterscheidet sich von gewöhnlichem Glas dadurch, daß es unter bestimmten Bedingungen in Wasser löslich ist. Daher kommt auch der Name "Wasserglas".

Von den Natronwassergläsern sind nur jene löslich, deren $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis kleiner oder gleich 4 ist.

Die Verwendung von Wasserglas hat im Bergbau eine lange Tradition. Vor Einführung des Gefrierfahrens wurden beim Abteufen von Tagesschächten wasserführende Schichten mit einer Mischung aus Calciumchlorid und Natronwasserglas injiziert und verfestigt (Joosten-Verfahren) /48, 49, 50/.



Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde Wasserglas deshalb als Verfestigungsreagenz verwendet, weil die sich bildende Kieselsäure in der Lage ist, Schwermetallionen chemisch zu binden. Die Schadstoffimmobilisierung geschieht im wesentlichen auf zwei Wegen:

- Einschluß in das Gerüst des mechanisch stabilen Gels
- Elektrostatische Bindung positiv geladener oder polarisierbarer Teilchen an der negativen Oberfläche des Kieselsäuregels.

Darüber hinaus sind noch zwei weitere Arten der Immobilisierung möglich. Zum einen können Metalle aus der stark alkalischen Lösung als schwer lösliche Hydroxide und Carbonate gefällt werden, zum anderen bilden viele Übergangsmetalle praktisch unlösliche Silikate.

4.1.4 Fixierung mit Alumosilikaten (Geopolymere)

Unter Geopolymere versteht man Alumosilikatbinder, die im Gegensatz zum reinen Wasserglas in der Lage sind, dreidimensionale Netzwerke zu bilden. Auch die in der Natur vorwiegend vorkommenden Silikatgesteine sind zumeist Alumosilikate, die in ihre Kristallstrukturen Schwermetalle einbinden können (Tab. 12).

Das Aluminat-Ion kann wie die analog zusammengesetzte Orthokieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$, wenn auch schwerer als diese, unter Abgabe von Wasser zu höhermolekularen Oxoverbindungen kondensieren. In der ersten Stufe entsteht dabei ein der Orthokieselsäure analoges Dialuminat-Ion. Weitere Kondensation führt zu Polykieselsäure-analogen Polyalumi-

nat-Ionen $[H_{2n+2}Al_nO_{3n+1}]^{n-}$. Durch weitere Wasserabgabe kommt es zu Ketten, Blättern und zur Ausbildung einer Raumnetzstruktur.

Tabelle 12: Gehalte einiger Schwermetalle in der Erdkruste und deren häufigen Gesteinen (alle Angaben in mg/kg) /51/

Gestein	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Tonstein	130	90	850	68	45	95	10	0,13	22
Granitische Gesteine	94	12	325	7	13	50	1,5	0,09	14
Gneise, Glimmerschiefer	60	76	600	26	23	65	4,3	0,10	16
Granulite	73	88	895	33	27	65	4	0,10	9,8
Kontinentale Kruste	109	88	800	45	35	69	3,4	0,10	15

Im ICT des Forschungszentrums Jülich wurden Versuche zur Verfestigung von MAW-Simulat (MAW = Middle activity waste) mit verschiedenen Aluminosilikatbindern durchgeführt. Zum Einsatz kamen drei verschiedene Systeme.

- Tonerdeschmelzzement und Wasserglas
- Wasserglas und Aluminiumphosphat als Härter
- Aluminosilikatbinder TROLIT der Fa. Hüls Troisdorf AG

Der Binder TROLIT besteht aus einem pulverförmigen Grundmaterial (Reagens und Füller) und einem flüssigen Härter. Als reaktive Komponente werden Korundstäube oder Kaolin verwendet. Die Versuche ergaben, daß der Anteil an zu verfestigendem Abfall weniger als 50 % des Anteils an reaktiver Komponente betragen sollte. Der Füller trägt zwar nicht zur Bildung der Aluminosilikatnetzwerke bei, ist aber für die Festigkeitsentwicklung verantwortlich. Sofern hohe Druckfestigkeiten gefordert sind, sollte der Anteil an Abfall maximal 15 % betragen /52/.

Für die Verfestigungsversuche im Rahmen dieser Arbeit wurden ein handelsübliches Wasserglas mit der Bezeichnung HK 30 sowie ein Natriumaluminat $(Na_2Al_2O_4)_n \cdot (NaOH)_{0,5n} \cdot aq.$ mit der Bezeichnung DynagROUT T verwendet. Beide Produkte wurden von der Fa. Hüls Troisdorf AG bezogen und werden üblicherweise zur Injektion von

Lockergesteinen (Bodenverfestigung) und im Bereich der Altlastensanierung eingesetzt. Chemisch handelt es sich bei DynagROUT T um ein speziell stabilisiertes polymeres Natriumaluminat in flüssiger Form /53/.

Darüber hinaus wurde zur Verfestigung der Schmelzkammerflugasche und der Tuchfilterasche ein pulverförmiger Alumosilikatbinder der Hüls Troisdorf AG mit der Bezeichnung VP verwendet. Dieses Produkt war speziell zur Verfestigung von Filterstäuben aus der Müllverbrennung entwickelt worden. Die Zusammensetzung dieses Materials geht aus Tabelle 13 hervor.

Tabelle 13: Zusammensetzung des Aluminosilikatbinders VP

Komponente	Gehalt [%]
Al ₂ O ₃	11,50 %
SiO ₂	43,60 %
Na ₂ O	21,10 %
K ₂ O	0,26 %
PO ₄ ²⁻	0,19 %
SO ₄ ²⁻	0,007 %

4.2 Deponieverfahren

4.2.1 Rechtliche Situation

An die Entsorgung von umwelt- oder gesundheitsgefährdenden Abfällen sind gem. § 2 Abs. 2 des Abfallgesetzes (AbfG) besonders hohe Anforderungen zu stellen. Diese sogenannten besonders überwachungsbedürftigen Abfälle ("Sonderabfälle") sind in der Abfallbestimmungsverordnung (AbfBestV) /54/ genannt. Aber auch bestimmte Reststoffe, die keine Abfälle im Sinne des § 1 AbfG sind, sondern als Reststoffe verwertet werden sollen, unterliegen der Überwachung. Hierzu wurde die Reststoffbestimmungsverordnung erlassen (RestBestV) /55/. Die an die Entsorgung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen zu stellenden Anforderungen sind in der Technischen Anleitung (TA) Abfall, die seit dem 01. 10. 1990 in Kraft ist, festgeschrieben. Eine ähnliche Verwaltungsvorschrift gilt seit dem 01.06.1993 für Siedlungsabfälle. Die in der TA Abfall vorgegebenen Entsorgungspfade sind Richtwerte, von denen abgewichen werden kann, sofern das Wohl der All-

gemeinheit nicht beeinträchtigt wird und die Behörde zugestimmt hat. Darüberhinaus sieht die TA Abfall Übergangsfristen für die Ablagerung auf Altanlagen vor /3/.

Gemäß dem Abfallartenkatalog der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) werden Rückstände aus Steinkohlekraftwerken den folgenden Abfallschlüsselnummern zugeordnet (Tabelle 14). Es zeigt sich, dass lediglich die Rauchgasreinigungsrückstände mit Ausnahme der REA-Gipse als besonders überwachungsbedürftige Abfälle eingestuft werden. Alle anderen Rückstände unterliegen damit zunächst nicht der TA Abfall.

Tabelle 14: Einteilung der Rückstände aus Steinkohlenfeuerungen gemäß LAGA-Katalog (Abfall gem. § 2 Abs. 2 AbfG fettgedruckt)
HMD = Hausmülldeponie, SAD = Sonderabfalldeponie,
UTD = Untertagedeponie

Abfallschlüssel	Bezeichnung	Entsorgungshinweis			
		HMD	SAD	UTD	Sonstiges
31301	Filterstäube				
31307	Schlacken und Aschen ohne Schmelzkammergranulat und ohne Grobaschen aus der Trockenfeuerung von Steinkohlekraftwerken				
31314	Feste Reaktionsprodukte aus der Abgasreinigung von Feuerungsanlagen ohne REA-Gips		1		Monodeponie
31315	REA-Gips				

Über die Zulässigkeit der vorgesehenen Entsorgung entscheidet die zuständige Behörde im Einzelfall; in Nordrhein-Westfalen ist dies der Regierungspräsident als obere Abfallwirtschaftsbehörde. Berücksichtigt werden bei der Bewertung insbesondere die Deklarationsanalyse sowie die im Genehmigungsbescheid der Deponie angegebenen Annahmekriterien.

In Nordrhein-Westfalen liegt ein Entwurf einer Richtlinie zur "Untersuchung und Beurteilung von Abfällen" (NRW-Richtlinie) /56/ vor, an dem sich aber auch andere Bundesländer orientieren. Dieser Entwurf sieht 6 Deponieklassen vor. Die Zuordnung eines zu deponierenden Stoffes erfolgt aufgrund der Ergebnisse des DEV S4-Tests; d. h. die Konzentration im Eluat ist entscheidend. Folgende Deponieklassen werden unterschieden:

Klasse 1 (Bodenablagerung)

Klasse 2 (Mineralstoffdeponie)

Klasse 3 (Deponie für Siedlungsabfälle)

Klasse 4 (Deponieklasse für Gewerbe- und Industrieabfälle)

Klasse 5 (Deponie für Sonderabfälle)

Klasse 6 (Untertagedeponie für Sonderabfälle)

Für die Klasse 1 - 3 werden Grenzwerte für die Eluate angegeben.

Für die Bewertung der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Eluate wurden neben dem Anhang D der TA Abfall die Grenzwerte der Deponieklasse 2 zugrundegelegt.

4.2.2 Anforderungen nach TA Abfall

Grundlage der Planung neuer Deponien ist das vom Umweltbundesamt vertretene und in der TA Abfall verankerte Multibarrierenkonzept /2, 3/. Danach sind oberirdische Deponien künftig so zu errichten und zu betreiben, daß

- durch geeignete Standortwahl
- durch geeignete Deponieabdichtungssysteme
- durch die geeignete Einbautechnik der Abfälle

mehrere, voneinander unabhängig wirksame Barrieren die Möglichkeiten zur Freisetzung und Ausbreitung von Schadstoffen verhindern. Barrieren sind demnach

1. der Deponiestandort
2. das Deponiebasisabdichtungssystem
3. der Deponiekörper
4. die Oberflächenabdichtung
5. Nachsorge, Kontrollierbarkeit sowie Reparierbarkeit der Barrieren

Der Deponiekörper stellt eine sehr wichtige Barriere dar. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen befassen sich daher mit der Ermittlung relevanter Kenngrößen des Deponates wie z. B. das Verdichtungsverhalten, die Druckfestigkeit und das Auslaugverhalten.

Nach Abschnitt 9.6.4.1 d) und e) der TA Abfall muß der Deponiekörper mechanisch stabil sein. Abfälle sind hohlraumarm und verdichtet einzubauen.

Die TA Abfall unterscheidet zwischen einer oberirdischen Deponie und einer Untertagedeponie. Bei der Zuordnung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen zur oberirdischen Ablagerung sind die im Anhang D aufgeführten Grenzwerte einzuhalten (Tabelle 15).

Tabelle 15: Zuordnungskriterien für die oberirdische Ablagerung gemäß TA Abfall

Parameter	Zuordnungswert
Flügelscherfestigkeit	$\geq 25 \text{ kN/m}^2$
Axiale Verformung	$\geq 20\%$
Einaxiale Druckfestigkeit (Fließwert)	$\geq 50 \text{ kN/m}^2$
Glühverlust des Trockenrückstandes der Originalsubstanz	$\leq 10 \text{ Gew.-%}$
Extrahierbare lipophile Stoffe	$\leq 4 \text{ Gew.-%}$
Eluatkriterien	
pH-Wert	4 - 13
Leitfähigkeit	$\leq 100\,000 \text{ }\mu\text{S/cm}$
TOC	$\leq 200 \text{ mg/l}$
Phenole	$\leq 100 \text{ mg/l}$
Arsen	$\leq 1 \text{ mg/l}$
Blei	$\leq 2 \text{ mg/l}$
Cadmium	$\leq 0,5 \text{ mg/l}$
Chrom-VI	$\leq 0,5 \text{ mg/l}$
Kupfer	$\leq 10 \text{ mg/l}$
Nickel	$\leq 2 \text{ mg/l}$
Quecksilber	$\leq 0,1 \text{ mg/l}$
Zink	$\leq 10 \text{ mg/l}$
Fluorid	$\leq 50 \text{ mg/l}$
Ammonium	$\leq 1000 \text{ mg/l}$
Chlorid	$\leq 10\,000 \text{ mg/l}$
Cyanide, leicht freisetzbar	$\leq 1 \text{ mg/l}$
Sulfat	$\leq 5000 \text{ mg/l}$
Nitrit	$\leq 30 \text{ mg/l}$
AOX	$\leq 3 \text{ mg/l}$
wasserlöslicher Anteil	$\leq 10 \text{ Gew.-%}$

4.2.3 Deponietypen

Die TA Abfall unterscheidet zwischen der oberirdischen Ablagerung und der untertägigen Deponierung. Die Einlagerung kann bei der letztgenannten Variante zum einen in einem Salzbergwerk (UTD-Typ 1) oder in einer Salzkaverne erfolgen (UTD-Typ 2). Beispiele für Untertagedeponien sind die Salzstöcke Gorleben und Asse, sowie das ehemalige Erzbergwerk Konrad (oolithisches Eisenerz) für radioaktive Abfälle. Nichtradioaktive besonders überwachungsbedürftige Abfälle werden zur Zeit u. a. in der Untertagedeponie Herfa-Neurode der Kali und Salz AG sowie im Salzbergwerk Heilbronn der Südwestdeutsche Salzwerke AG eingelagert. Wegen der begrenzten Kapazitäten sollte die untertägige Ablagerung den Abfällen mit hohem Gefährdungspotential vorbehalten werden. Nach Abschnitt 4.4.3.2 der TA Abfall dürfen bestimmte Abfälle, z. B. solche, die selbstentzündlich oder explosibel sind oder toxische Gase bilden können, nicht untertägig abgelagert werden, sondern müssen nach entsprechender Behandlung einer oberirdischen Deponie zugeführt werden.

Bei den oberirdischen Deponien sind Grubendeponien und Haldendeponien am weitesten verbreitet. Den schematischen Aufbau einer oberirdischen Deponie nach TA Abfall zeigt Abbildung 9.

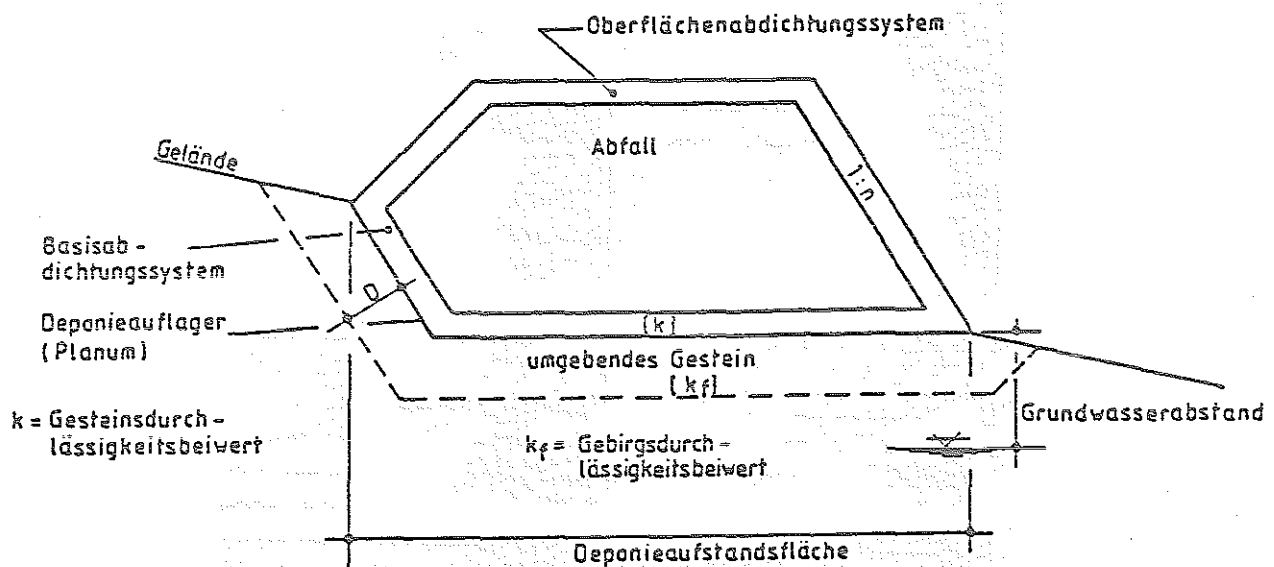


Abb. 9: Aufbau einer oberirdischen Deponie (schematische Darstellung) /57/

Die TA Abfall sieht für oberirdische Deponien als Basis- bzw. Oberflächenabdichtung eine Kombinationsdichtung bestehend aus einer HDPE-Kunststoffdichtungsbahn und einer Tonschicht vor.

Neben dem beschriebenen Deponietyp gibt es verschiedene Hochsicherheitsdeponiekonzepte wie z. B. die Hochdeponien System Rollins bzw. Dywidag-Steuler sowie diverse Behälterarten, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden soll. Diese Deponiebauwerke wurden insbesondere wegen der fehlenden Langzeiterfahrungen nicht als Alternativen anerkannt und kommen lediglich als Zwischenlager in Betracht.

5. Untersuchungsverfahren zur Ermittlung physikalisch-chemischer und mechanischer Eigenschaften

5.1 Chemische Zusammensetzung

5.1.1 Feststoffanalysen

5.1.1.1 Aufschluß

Der Aufschluß dient dazu, die Haupt- und Spurenelemente in die flüssige Phase zu überführen, um sie anschließend mittels ICP-AES analytisch zu bestimmen. Die untersuchten Reststoffe bestehen meist aus einer silikatischen Grundmatrix. Verschiedene Aschen verfügen zudem über einen erheblichen Anteil an unverbranntem Kohlenstoff (WSAFLA 29,2 %, FLA 8,6 - 8,8 %, TFA 8,5 - 10,7 %).

Daher wurde ein Druckaufschluß mit einem Gemisch aus Flußsäure und Salpetersäure in einer mit Teflon ausgekleideten Bombe angewandt. Dabei konnte auf Erfahrungen bei der Untersuchung von Müllverbrennungsaschen zurückgegriffen werden /58/.

Der Druckaufschluß im Teflongefäß hat gegenüber dem drucklosen Aufschluß mit anschließendem Abrauchen der Flußsäure den Vorteil, daß die Verluste an Schwermetallen nur sehr gering sind. Der Aufschluß umfaßt folgende Schritte:

1. Trocknen bei 106°C (bei kristallwasserhaltigen Proben nur bei 40°C !)
2. Einwaage von etwa 100 mg Substanz
3. Zugabe von 2 ml 40 %-iger HF und 4 ml 65 %-iger HNO₃ (Suprapur)
4. Einwirkzeit 5 h bei T = 160°C

5. Zugabe von 20 ml 4 %-iger H_3BO_3
6. Einwirkzeit 2 h bei $T = 160^\circ\text{C}$
7. Überführen in einen Rundkolben und Auffüllen auf 50 ml.

Der erhöhte Anteil an Salpetersäure soll sicherstellen, daß durch die mögliche Oxidation des organisch gebundenen Kohlenstoffs durch HNO_3 genügend Säure für den eigentlichen Aufschluß verbleibt.

Durch die Zugabe von Borsäure wird nach dem Aufschluß die Flußsäure maskiert, d. h. gebunden und damit ein weiterer Si-Angriff verhindert, so daß bei der nachfolgenden ICP-Analytik mit gewöhnlichem Laborglas gearbeitet werden kann.

Die Aufschlußzeiten (5 h bzw. 2 h) wurden abweichend von /58/ jeweils um 1 h erhöht, da sich gezeigt hatte, daß zum vollständigen Aufheizen der Bombe ca. 1 h benötigt wird /59/.

Zur Beurteilung der Qualität des Aufschlusses wurde zunächst ein Standard-Referenzmaterial des National Bureau of Standards (NBS Standard 1633 a) aufgeschlossen.

Tabelle 16 zeigt die zertifizierten Gehalte sowie die eigenen Meßwerte.

Tabelle 16: Vergleich eigener Meßwerte mit den zertifizierten Werten des Standards NBS 1633 a

Element	Anteil in Gew.-%	
	zertifiziert	eigene Meßwerte
Si	$22,80 \pm 0,8$	23,4
Fe	$9,4 \pm 0,10$	9,55
K	$1,88 \pm 0,06$	1,73
Ca	$1,11 \pm 0,01$	1,09
Mg	$0,455 \pm 0,010$	0,43
Na	$0,17 \pm 0,01$	0,173
	Anteil in $\mu\text{g/g}$	
	zertifiziert	eigene Meßwerte
As	145 ± 15	143
Cr	196 ± 6	186
Cu	118 ± 3	130
Ni	127 ± 4	122
Zn	220 ± 10	240

Es zeigt sich, daß die gewählte Aufschlußmethode geeignet ist, Haupt- und Spurenelemente mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen.

5.1.1.2 Ionenchromatographie

Die Bestimmung der Anionen

- Sulfat
- Sulfit
- Chlorid
- Nitrat
- Phosphat

erfolgte mit einem Ionenchromatographen Dionex 4000 i mit Leitfähigkeitsdetektor und Suppressor AMMS. Die Elution erfolgte in Säulen vom Typ AG4A und AS4A. Als Eluent wurde 1,7 mmol NaHCO_3 - bzw. 1,8 mmol Na_2CO_3 -Lösung verwendet.

Bei den Feststoffanalysen wurde vor der ionenchromatographischen Bestimmung ein Sodauszug hergestellt, um die störenden Metalle (z. B. Ba, Ca, Zn, Ag) als Hydroxide zu fällen.

5.1.1.3 Röntgendiffraktometrie

Zur Bestimmung kristalliner Bestandteile in den Aschen, REA-Produkten sowie an ausgewählten verfestigten Proben wurden Röntgenbeugungsanalysen durchgeführt. Für die Messungen stand ein Diffraktometer der Firma STOE in Transmissionsmessung mit angeschlossener Computerauswertung zur Verfügung.

5.1.1.4 Rasterelektronenmikroskopie mit EDX-Analyse

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde kombiniert mit der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX). Mit dieser Anordnung können sowohl Strukturaufnahmen als auch chemische Analysen im Mikrobereich durchgeführt werden.

Die Untersuchungen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop mit EDX-Analysator und Auswertprogramm der Fa. Tracor Northern durchgeführt. Zum Nachweis und zur Identifikation des unverbrannten Kohlenstoffs in einigen Aschen (z. B. WSAFLA) wurde ein REM der Fa. Camscan benutzt. Bei diesem Gerät kann das den Detektor schützende Beryllium-Fenster zur Bestimmung von Elementen mit niedriger Ordnungszahl weggeklappt werden.

Um störende Aufladungen auf der Probenoberfläche zu vermeiden, wurden alle Proben mit Silber oder Gold bedampft (besputtert).

5.1.1.5 C-Bestimmung

Neben dem qualitativen Nachweises des unverbrannten Kohlenstoffs im REM erfolgte zudem eine quantitative Analyse durch Infrarot-Spektroskopie nach Verbrennung im Sauerstoffstrom (System LECO). Um den anorganisch gebundenen Kohlenstoff (vor allem Karbonate) abzutrennen, erfolgte eine vorherige Säurebehandlung mit verdünnter HCl.

5.1.1.6 Glühverlust

Der Glühverlust wurde durch Glühen der zuvor getrockneten und in einen Platintiegel eingewogenen Probe bei einer Temperatur von 1000°C bestimmt. Die Verweilzeit im Ofen betrug 20 Minuten.

Der Glühverlust ermittelt sich wie folgt

$$\% \text{ Glühverlust} = \frac{(E - A)}{E} \cdot 100 \quad (6)$$

E = Einwaage [g]

A = Auswaage [g]

5.1.1.7 Freikalk

Unter Freikalk versteht man chemisch nicht gebundenes Calciumoxid und Calciumhydroxid. Freies CaO beeinträchtigt die Raumbeständigkeit von Baustoffen wegen der topochemischen Reaktion des Calciumoxids mit Wasser und der dadurch bedingten Expansion (Kalktreiben) /60/.

Der Freikalkgehalt der Flugaschen darf 1,5 Gew.-% nicht überschreiten.

Die Bestimmung des Freikalkgehaltes erfolgte nach der Franke-Methode /61/. Dabei werden CaO und Ca(OH)_2 durch Extraktion mit einem Gemisch aus Acetessigsäureethylester und Isobutanol in Chelate überführt. Abweichend von dem im Analysengang für Zemente beschriebenen Verfahren wurde vor der Extraktion eine Spatelspitze NaCl hinzugegeben. Untersuchungen hatten gezeigt, daß dadurch eine vollkommene Auflösung des Freikalkes bei kürzerer Extraktionsdauer erzielt werden kann /60/.

Nach der Extraktion wird das Filtrat mit 3-4 Tropfen Bromphenolblaulösung versetzt und mit 0,1n Salzsäure bis zum Umschlag nach gelb titriert. Zur genauen Ermittlung des Umschlagpunktes wurde ein Titroprozessor der Fa. Metrohm verwendet.

5.1.1.8 Wassergehalt

Die Ermittlung des Wassergehaltes diente im Rahmen der Untersuchungen einerseits zur Charakterisierung der verwendeten Reststoffe. Zudem war die Bestimmung des Wassergehaltes bei den Untersuchungen zum Verdichtungsverhalten (Proctordichte) erforderlich.

Die Ermittlung des Wassergehaltes erfolgte nach DIN 18121 /62/ durch Ofentrocknung bei 106°C bzw. durch Schnelltrocknung in einem handelsüblichen Mikrowellenherd. Lediglich bei Proben, die Kristallwasser enthalten (z. B. REA-Gips oder SAV-Produkt) wurde eine schonende Trocknung bei 40°C durchgeführt.

Der Wassergehalt ermittelt sich nach Gleichung 7 zu:

$$w = m_w / m_d \quad (7)$$

m_w = enthaltene Wassermenge [g]
 m_d = Trockenmasse [g]
 w = Wassergehalt [1] oder [%]

Erwähnt werden sollte, daß die im Bauingenieurwesen durchaus übliche und für die Untersuchungen gewählte Verfahrensweise, die Trockenmasse als Bezugsgröße zu wählen, in der Deponietechnik keineswegs einheitlich gehandhabt wird. Auf diesen Mißstand wird in /63/ hingewiesen. Bei Klärschlämmen (Schlämme mit Wassergehalten bis zu 65 % gelten als deponierfähig) wird der Wassergehalt nach DEV S2 der Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung bestimmt und auf die Feuchtmasse bezogen. Der Wassergehalt ergibt sich hier zu

$$w^* = m_w / m_f \quad (8)$$

m_w = enthaltene Wassermenge [g]
 m_f = Feuchtmasse [g]
 w^* = Wassergehalt [1] oder [%]

Einem Wassergehalt von $w^* = 65 \%$ entspricht demnach ein Wassergehalt $w = 186 \%$! Eine Vereinheitlichung der Definition für dieselbe Sache wäre sicher wünschenswert.

5.1.1.9 Dichte

Die Dichte des abzulagernden Materials ist ein Maß für das bei der Deponierung benötigte Deponievolumen. Neben der Charakterisierung der einzelnen Komponenten war die Dichtebestimmung insbesondere auch für die später beschriebene Ermittlung der Porenradienverteilung erforderlich. Die Korndichte dient zudem als Hilfswert zur Berechnung des Porenanteils der proctorverdichteten Probe.

Die Bestimmung der Dichte erfolgte zunächst in Anlehnung an DIN 18124 /64/ im Pyknometer. Diese Art der Bestimmung ist allerdings sehr zeitaufwendig. Bei der Tuchfiltertasche ergaben sich zudem wegen der starken Wasserlöslichkeit der Asche erhebliche Fehler. Daher wurde für die weiteren Messungen ein Multipyknometer der Fa. Quantachrome verwendet, das für die Messung Helium verwendet und nach dem Archimedes-schen Prinzip arbeitet.

5.1.2 Flüssigkeitsanalysen

5.1.2.1 Probenbehandlung

Die Eluate bzw. Analysenproben wurden in PE-Flaschen gesammelt und aufbewahrt. Besondere Sorgfalt war erforderlich, um eine Kontamination der Proben zu verhindern. So wurden die Auffangbehälter für die Elutionsuntersuchungen abgedeckt, um einerseits die Verdunstung zu minimieren, vor allem aber, um Verunreinigungen der Eluate durch den Staub der Luft zu vermeiden. Probenflaschen und Auffangbehälter wurden vor der Benutzung mit verdünnter Salpetersäure konditioniert und anschließend mehrfach mit vollentsalztem Wasser gespült. Dadurch sollen Wandeffekte (Adsorption) weitgehend verhindert werden /65, 66, 67/. Die Eluate für die ICP-AES-Messung wurden zur Stabilisierung mit 2 Vol.-% 65 %-iger HNO_3 (Suprapur) angesäuert /68, 69/; alle anderen Proben, insbesondere die für die CSB-Bestimmung blieben unbehandelt.

5.1.2.2 Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit der Eluate wurde mit einem Conductometer Typ 660 der Fa. Metrohm bestimmt. Die Zellkonstante beträgt $C = 0,84 \text{ cm}^{-1}$. Gleichzeitig wurde über einen in der Meßelektrode befindlichen Pt 100 Thermowiderstand die Temperatur des Eluates gemessen, um bei der Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes (siehe Kap. 5.8) eine Temperaturkorrektur vornehmen zu können.

5.1.2.3 pH-Wert

Neben der Leitfähigkeit und Temperatur wurde bei allen Eluatlösungen der pH-Wert mit einem pH-Meter Metrohm Typ 632 bestimmt.

5.1.2.4 ICP-AES

Die quantitative Bestimmung der Elementgehalte in den Aufschlußlösungen und den Eluaten erfolgt im Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES). Es wurde ein sequentielles Gerät der Fa. ARL verwendet.

Es wurden die Hauptkomponenten Si, Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S sowie die Spurenelemente As, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, V und Zn bestimmt.

In Tabelle 17 sind die Nachweisgrenzen für die einzelnen Elemente aufgeführt.

Tabelle 17: Nachweisgrenzen der ICP-AES

Element	mg/l
Al	0,02
As	0,03
Ca	0,001
Cd	0,002
Cr	0,003
Cu	0,003
Fe	0,003
K	0,09
Li	0,001
Mg	0,01
Mn	0,001
Mo	0,005
Na	0,03
Ni	0,009
P	0,03
Pb	0,02
S	0,02
Se	0,04
Si	0,01
V	0,003
Zn	0,001

5.1.2.5 Chemischer Sauerstoffbedarf

Unter dem chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) einer Lösung versteht man die volumenbezogene Masse an Sauerstoff, die der Masse an Kaliumdichromat äquivalent ist, die unter den Arbeitsbedingungen des Verfahrens mit den in der Lösung enthaltenen oxidierbaren Stoffen reagiert /70,71/.

Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, daß die Analysenprobe mit dem Oxidationsmittel Kaliumdichromat und dem Katalysator Silbersulfat in stark schwefelsaurer Lösung unter definierten Bedingungen erhitzt wird. Die bei der Oxidation verbrauchten Chrom VI-Ionen bzw. gebildeten Chrom III-Ionen werden photometrisch bestimmt.



Der CSB ist aufgrund seiner Aufnahme in das Abwasserabgabengesetz und seiner Bedeutung in den Verwaltungsvorschriften gemäß § 7 a Wasserhaushaltsgesetz (WHG) der wichtigste analytische Parameter für die kommunalen, aber auch für viele industrielle Schmutzwassereinleitungen.

5.2 Spezifische Oberfläche

Man unterscheidet grundsätzlich eine innere und äußere spezifische Oberfläche eines Stoffes (spezifisch bedeutet hier massebezogen). Mit der inneren Oberfläche ist die Oberfläche offener Poren gemeint. Die äußere Oberfläche bezieht sich dagegen auf die Außenfläche der Partikel ohne Berücksichtigung von Poren.

In der Zementtechnologie wird zur Beurteilung der Mahlfeinheit das Verfahren nach Blaine verwendet. Für die Zemente bzw. einige Aschen lagen diese Werte bereits vor und wurden zum Vergleich mit aufgeführt.

Die Ermittlung der spezifischen Oberfläche erfolgte nach der Methode von S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller, kurz BET-Verfahren mit einem Gerät der Fa. Quantachrome. Dabei wird mittels Stickstoffadsorption die gesamte innere und äußere Oberfläche bestimmt. Als Trägergas dient Helium als inertes, nicht adsorbierbares Medium. Aschen, die bei niedrigen Temperaturen entstanden sind, z. B. WSAFLA, weisen in der Regel eine im Vergleich zur äußeren Oberfläche etwa 10 - 20 mal größere innere Oberfläche auf.

5.3 Korngrößenverteilung

Zur Beurteilung und Einteilung der untersuchten Produkte diente die DIN 18196 /72/. Danach unterscheidet man sogenannte Bodenarten (Lockergesteine), die für bautechni-

sche Zwecke in Gruppen mit annähernd gleichem stofflichen Aufbau und ähnlichen bodenphysikalischen Eigenschaften zusammengefaßt werden.

Die Bodenarten werden wiederum in Bodengruppen unterteilt. Zuordnungskriterien sind u.a.

- Korngrößenbereiche
- Korngrößenverteilung

Jede Bodenart ist ein Gemisch von Einzelbestandteilen unterschiedlicher Korngrößen, die nach DIN 4022 /73/ in folgende Korngrößenbereiche unterteilt werden:

Feinstkorn oder Ton (T)	< oder gleich 0,002 mm
Schluff (U)	> 0,002 bis 0,06 mm
Sand (S)	> 0,06 bis 2mm
Kies (G)	> 2 bis 63 mm
Steine und Blöcke	> 63 mm

Tone und Schluffe bezeichnet man auch als bindige, Sande und Kiese als nichtbindige Böden.

Die Korngrößenverteilung gibt Auskunft über die Gewichtsanteile der verschiedenen Korngrößenbereiche.

Für den Verlauf der Körnungslinie sind zwei Parameter von Bedeutung:

1. Der Ungleichförmigkeitsgrad U
2. Die Krümmungszahl C_c

Der Ungleichförmigkeitsgrad U ermittelt sich zu

$$U = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad [1] \quad (10)$$

d_{60} - Korndurchmesser mit 60 % Gewichtsanteil

d_{10} - Korndurchmesser mit 10 % Gewichtsanteil

Der Ungleichförmigkeitsgrad ist ein Maß für die Steigung der Körnungslinie im Bereich von d_{10} bis d_{60} .

Je kleiner U ist (steile Kurve), um so gleichförmiger ist ein Material ; mit steigendem U wird die Körnungslinie flacher und der Boden ungleichförmiger.

Folgende Bezeichnungen hat man festgelegt /74/:

- U < 5 gleichförmig
- U = 5 - 15 ungleichförmig
- U > 15 sehr ungleichförmig

Der Ungleichförmigkeitsgrad spielt für die Verdichtungsfähigkeit insbesondere der grobkörnigen (nichtbindigen) Böden eine entscheidende Rolle.

Gleichförmige Böden mit $U < 5$ sind ausgesprochen verdichtungsunwillig, d.h. sie lassen sich nur schlecht bzw. nicht ausreichend verdichten.

Der zweite wichtige Parameter, die Krümmungszahl C_c

$$C_c = \frac{(d_{30})^2}{d_{10} \cdot d_{60}} \quad [1] \quad (11)$$

charakterisiert bei grobkörnigen Böden den Verlauf der Körnungslinie im Bereich zwischen d_{10} und d_{60} .

Man unterscheidet eine

- enggestufte
- weitgestufte
- intermittierend gestufte

Korngrößenverteilung.

Nach DIN 18196 ist ein nichtbindiger Boden für $U > 6$ und $C_c = 1-3$ weitgestuft.

Bezüglich ihrer Verdichtbarkeit sollten nichtbindige Böden hohe Ungleichförmigkeitsgrade und geringe bindige Anteile haben.

Unter dem Gesichtspunkt des geringsten Hohlraumgehaltes stellen FULLER-Kurven sogenannte Idealsieblinien dar. Sie werden berechnet nach der Formel

$$a = 100 \cdot \sqrt{\frac{d}{d_{\max}}} \quad (12)$$

a = Anteil in Gew.-% bei dem gewählten Korndurchmesser

d = Korndurchmesser in mm

$d_{\max}$ = maximaler Korndurchmesser in mm

Der Ungleichförmigkeitsgrad liegt danach bei 36.

Die Ermittlung der Korngrößenverteilung erfolgte bei der Bettasche WSAB durch Trokensiebung in Anlehnung an DIN 18123 /75/. Bei allen anderen Materialien wurde das Kornspektrum mit einem Laser-Partikel-Analysator der Fa. Fritsch bestimmt. Als Meßlösung diente Ethanol. Falls erforderlich wurde die Probe vorher in einem Ultraschallbad desagglomeriert.

5.3.1 Berechnung der Korngrößenverteilung von Mischungen

Die Kornverteilungskurve von Mischungen mehrerer Aschen bzw. Bindemittel lassen sich - wie in /81/ ausgeführt wird - rechnerisch ermitteln.

Der Anteil (bzw. Siebdurchgang) der Komponente A bei einem bestimmten Korndurchmesser d_x (A_{d_x}) wird multipliziert mit dem Mischungsanteil dieser Komponente (M_A).

So wird bei jeder Komponente verfahren. Die Ergebnisse werden addiert und man erhält die Schnittlinie der Kornlinienkurve bei dem betreffenden Durchmesser d_x bzw. den Anteil des Gemisches.

Beispiel:

Mischung WSAB:REAG:TBZ = 40 %: 40 % : 20 % (= 0,4:0,4:0,2)

Siebdurchgang der Einzelkomponenten bei 0,1 mm (100 μ m):

WSAB 0,4 %

REAG 94,2 %

TBZ 98,7 %

Siebdurchgang der Gesamtmischung bei 0,1 mm (100 μ m):

$$0,4 \cdot 0,4 + 94,2 \cdot 0,4 + 98,7 \cdot 0,2 = 57,6 \%$$

oder

Siebdurchgang der Einzelkomponenten bei 2 mm (2000 μ m):

WSAB 88,1 %

REAG 100,0 %

TBZ 100,0 %

Siebdurchgang der Gesamtmischung bei 2 mm (2000 μ m):

$$88,1 \cdot 0,4 + 100 \cdot 0,4 + 100 \cdot 0,2 = 95,2 \%$$

Auf diese Weise können bei vorgegebenen Korndurchmessern die Siebdurchgänge berechnet werden und man erhält die Kornverteilungssummenkurve der entsprechenden Materialmischung.

Der Ungleichförmigkeitsgrad läßt sich mit hinreichender Genauigkeit durch Interpolation der Siebdurchgänge bei d_{10} und d_{60} bestimmen (siehe Abb. 10).

Bei Ermittlung des Krümmungsgrades wird in ähnlicher Weise verfahren.

Es wurden Mischungen aus maximal 3 Materialien untersucht (z.B. WSAB-REAG-TBZ).

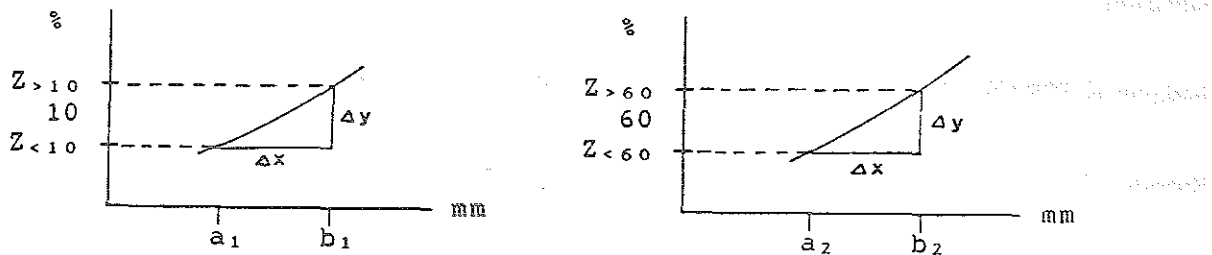


Abb. 10: Interpolation zur Ermittlung von d_{10} , d_{30} und d_{60}

5.4 Proctordichte

Die Proctordichte ist ein nach DIN 18127 /76/ genormtes Verfahren zur Beurteilung des Verdichtungsverhaltens von Böden.

Zweck des Proctorversuches ist es, die Trockendichte eines Bodens nach Verdichtung unter festgelegten Versuchsbedingungen als Funktion des Wassergehaltes festzustellen. Das Ergebnis läßt erkennen, bei welchen Wassergehalten ein Material sich günstig verdichten läßt, um bestimmte Trockendichten zu erreichen.

Bei der Verdichtung wird der Porenanteil durch künstliche mechanische Einwirkung verringert. Je geringer der Porenanteil ist, um so weniger durchlässig ist das Material. Dadurch wird die Angriffsfläche gegenüber Sickerwasser und damit die Auslaugbarkeit verringert.

Nach der Höhe der Verdichtungsenergie unterscheidet man Versuche zur Bestimmung der einfachen und der modifizierten Proctordichte.

Für die Untersuchungen wurde die erstgenannte Versuchsvariante mit einer volumenbezogenen Verdichtungsarbeit von $0,6 \text{ MNm/m}^3$ gewählt.

Abbildung 11 zeigt den typischen Verlauf der Proctorkurve. Das Maximum der Kurve wird als Proctordichte, der dazugehörige Wassergehalt als optimaler Wassergehalt bezeichnet.

Der linke Kurvenast wird als "trockene Seite", der Bereich jenseits des Proctoroptimums als "nasse Seite" bezeichnet.

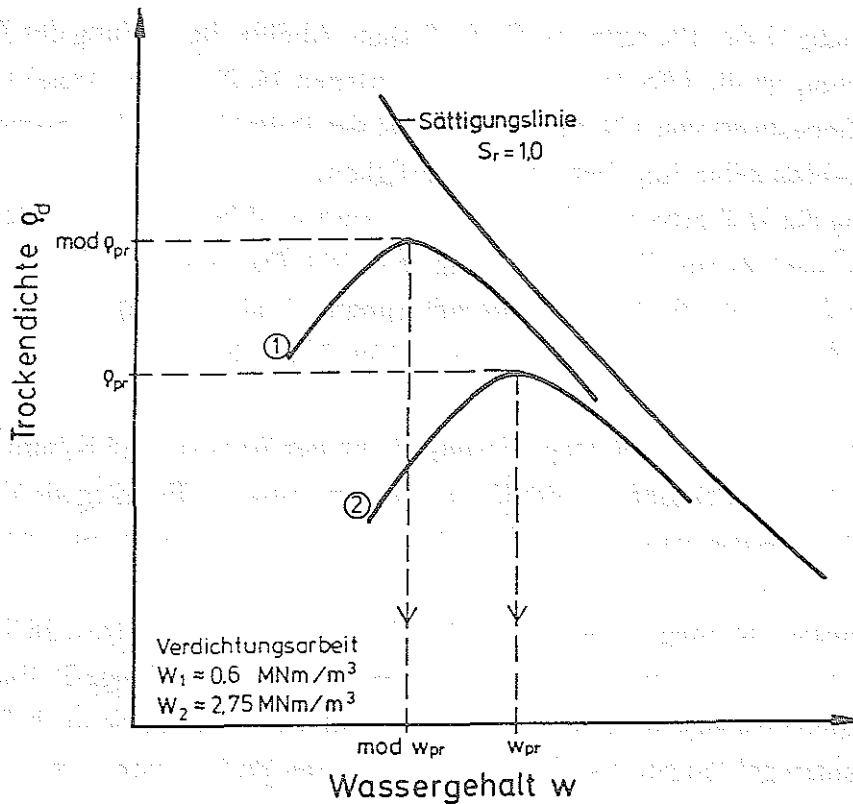


Abb. 11: Proctorkurve

Die Ermittlung des erforderlichen Wassergehaltes erfolgte nach DIN 18121 /62/ durch Ofentrocknung bei 106°C bzw. durch Schnelltrocknung in einem handelsüblichen Mikrowellenherd (siehe Abschnitt 5.1.1.8).

5.5 Einaxiale Druckfestigkeit

Die Druckfestigkeit ist einerseits ein wichtiger Parameter zur Beurteilung der mechanischen Stabilität des Deponiekörpers. Andererseits wird die Druckfestigkeit benötigt, um eine Aussage treffen zu können, ob bestimmte Rückstände als Baustoffe oder Versatzmaterialien im Bergbau geeignet sind. In der Literatur finden sich verschiedene Angaben über die Anforderungen an die Druckfestigkeit /77, 78/ sowie Ergebnisse von Druckfestigkeitsbestimmungen /79, 80, 81/. In vielen Fällen ist aber das Untersuchungsverfahren

nicht dokumentiert oder es wurden unterschiedliche Prüfzeitpunkte gewählt, so daß die Ergebnisse nicht miteinander vergleichbar sind.

Im Entwurf zu Anhang H der TA Abfall ist für verfestigte Abfälle die Prüfung der Druckfestigkeit in Anlehnung an die DIN 18136 /82/ (Aushärtezeit 14, 28 und 56 Tage) vorgesehen. Es muß ein Mindestwert von 1 N/mm^2 nach Ende der Prüfzeit erreicht werden. Leider macht die TA Abfall keine Angaben zur Frühfestigkeit.

Zur Gewährleistung der Befahrbarkeit des Deponiekörpers wird in /77/ eine Druckfestigkeit von $0,2 \text{ N/mm}^2$ nach 24 stündiger Aushärtung gefordert. Da die erwähnten Vorgaben der TA-Abfall zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung noch nicht vorlagen, wurde die einaxiale Druckfestigkeit in Anlehnung an DIN 1164 Teil 7 /83/ bestimmt.

Bei der Bewertung der oberirdischen Deponierung diene der Wert von $0,2 \text{ N/mm}^2$ nach 24 stündiger Aushärtung als Orientierungshilfe. Zur Beurteilung der Eignung als Versatzmaterial wurden die bereits genannten ausbautechnischen Anforderungen zugrundegelegt.

Die Druckfestigkeitsbestimmung erfolgte nach einer Lagerungszeit von 1 bzw. 28 Tagen. Bei gießfähigen Proben (z. B. Zementsuspensionen) wurden prismenförmige Prüfkörper mit den Abmessungen $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$ in entsprechenden Formen, wie sie auch für die Prüfung von Zementen gebräuchlich sind, hergestellt. Für die Prüfung von Prismen wurden die Proben in eine Druckvorrichtung eingesetzt, so daß ein Probenquerschnitt von $40 \times 62,5 \text{ mm} = 2500 \text{ mm}^2$ belastet wird. Die Druckfestigkeit σ_D ergibt sich somit zu

$$\sigma_D = \frac{F}{2500} \quad [\text{N/mm}^2] \quad (13)$$

F = Prüfkraft beim Bruch [N]

Bei der Druckfestigkeitsprüfung der proctorverdichteten Materialien, die den größten Teil der Proben ausmachten, mußte ein anderer Weg der Prüfkörperherstellung beschritten werden. Aus den proctorverdichteten zylindrischen Proben (Höhe 120 mm) wurden nach Abtrennung einer oberen und unteren Schicht mit Hilfe einer Diamantbohrkrone zylindrische Prüfkörper mit einem Durchmesser von 30 mm erbohrt, deren Stirnflächen anschließend plangeschliffen wurden, um eine senkrechte Krafteinleitung zu gewährleisten (siehe Abb. 12).

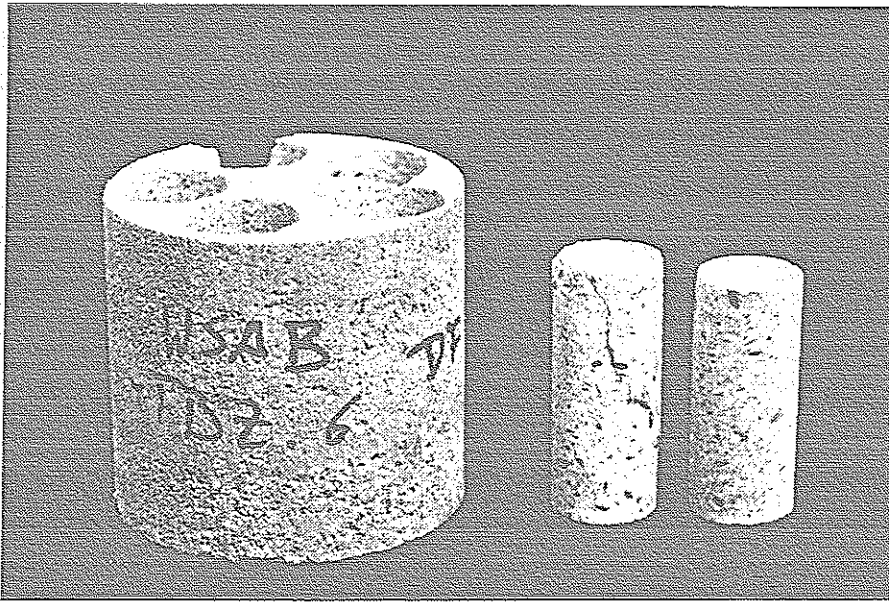


Abb. 12: Zylindrische Prüfkörper (links nach erfolgtem Bruch)

Es wurde ein Schlankheitsgrad (Länge zu Durchmesser Verhältnis) von 2 gewählt, um eine Überlagerung der Bruchkegel zu vermeiden. Die Druckfestigkeitsprüfung erfolgte an mindestens 4 Einzelproben.

Die Druckfestigkeit ergibt sich hier zu

$$\sigma_D = \frac{F}{707} \quad [\text{N/mm}^2] \quad (14)$$

Die Verkleinerung der Prüffläche hat zudem den Vorteil, höhere Druckfestigkeiten mit einer geringeren Prüfkraft messen zu können.

Die Bestimmung niedriger Druckfestigkeiten erfolgte an Originalproctorkörpern (100 mm Durchmesser). Die Proben wurden in der in Abschnitt 5.6 beschriebenen Triaxialzelle untersucht, mit der auch die Scherversuche durchgeführt wurden.

5.5.1 Prüfmaschine

Die Ermittlung der einaxialen Druckfestigkeit bzw. der Scherfestigkeit erfolgte mit einer Prüfmaschine nach DIN 51223. Die Genauigkeit der Maschine entspricht der Güteklasse 1.

Abbildung 13 zeigt die Prüfmaschine und den Steuerschrank.

Die maximale Prüfkraft beträgt 200 kN, die maximale Vorschubgeschwindigkeit 50 mm/min. Die Prüfmaschine kann sowohl weggeregelt (mit konstantem Vorschub) als auch kraftgeregelt (mit konstantem Kraftanstieg) betrieben werden.

Bei der Ermittlung der maximalen Druckfestigkeit wurde ein Kraftanstieg von 225 kN/min gemäß DIN 1164 /83/ gewählt; die Scherversuche wurden mit einem konstanten Vorschub von 1 mm/min nach DIN 18137 /84/ durchgeführt.

Die Messung der Kraft erfolgt über den im Querschnitt der Prüfmaschine angebrachten Kraftaufnehmer. Für die Messung der Verformung wurde ein induktiver Wegaufnehmer verwendet. Die Steuerung und Meßdatenerfassung (Kraft, Weg) erfolgte durch ein Rechnerprogramm.

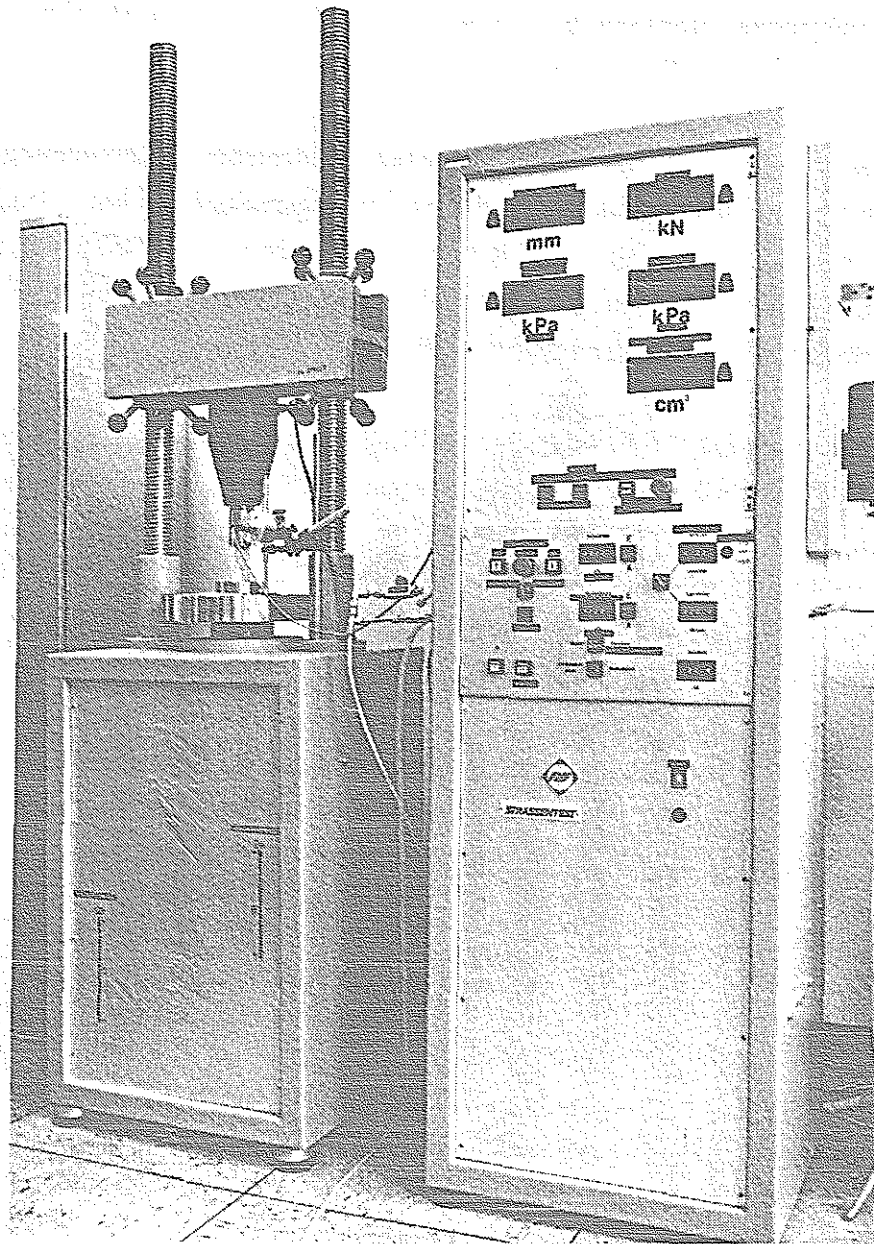


Abb. 13: Prüfmaschine zur Bestimmung der Druckfestigkeit und der Scherfestigkeit

5.6 Scherfestigkeit

Die Ermittlung der Scherfestigkeit gehört zu den wichtigsten Untersuchungsverfahren der Bodenmechanik. Für alle erdstatischen Berechnungen, insbesondere für Standsicherheits-

nachweise (Bruchsicherheiten) von Böschungen und Dämmen ist die Bestimmung der Scherparameter von großer Bedeutung.

Während die Scherfestigkeit von Böden Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war, liegen für Flugaschen und insbesondere Rauchgasreinigungsrückstände kaum bodenmechanische Kennwerte vor. Die Ermittlung der Scherparameter ist aber erforderlich, um beurteilen zu können, ob Flugaschen und REA-Produkte im Straßen- und Landschaftsbau oder als Dammbaumaterialien eingesetzt werden können.

Erste Untersuchungen zur Scherfestigkeit von Flugaschen führten Raymond und Smith durch. Sie ermittelten im undrainierten Scherversuch Reibungswinkel von $31,8^\circ$ - 35° und eine Kohäsion von $27,8$ - $48,3 \text{ kN/m}^2$ /85,86,87,88/. Dies deckt sich gut mit anderen Untersuchungen /89,81/. In /81/ wurde eine Flugasche bei einer Belastung von $0,85$, $1,85$ und $2,85 \text{ kN/m}^2$ und einer Schergeschwindigkeit von $0,05 \text{ mm/min}$ untersucht. Der Reibungswinkel lag zwischen 25° und 38° ; die Kohäsion betrug 10 - 25 kN/m^2 .

Die Scherfestigkeit ergibt sich zu:

$$\tau = \sigma \cdot \tan \varphi + c \quad [\text{kN/m}^2] \quad (15)$$

Hierin bedeuten c die Kohäsion, φ den Reibungswinkel, τ die Scherfestigkeit und σ die Normalspannung in der Scherfläche beim Bruch. Der innere Reibungswinkel ist abhängig von der Bodenart, von der Kornform, von der Kornoberfläche und von der Lagerungsdichte des Bodens /74/.

Je nachdem, ob der Probekörper unter Einwirkung der radialen Spannung (Seitendruck) konsolidieren kann oder nicht und ob er während des Abschervorganges weiter entwässern kann oder nicht, unterscheidet man nach DIN 18137

- den konsolidierten, drainierten Versuch (D-Versuch, "Drainied")
- den konsolidierten, undrainierten Versuch (CU-Versuch, "Consolidated, Undrainied")
- den unkonsolidierten, undrainierten Versuch (UU-Versuch, "Unconsolidated, Undrainied")

Wegen der einfacheren Versuchsdurchführung bzw. zur Simulation des "worst case", wurde bei der Untersuchung des REA-Gipses die letztgenannte Versuchsvariante gewählt. Dieser

Schervorgang (schneller Bruch unter schnell aufgebrachter Auflast) ist für die Böschung der kritische Fall. Die ermittelten Werte sind maßgebend für das frisch angelieferte Material.

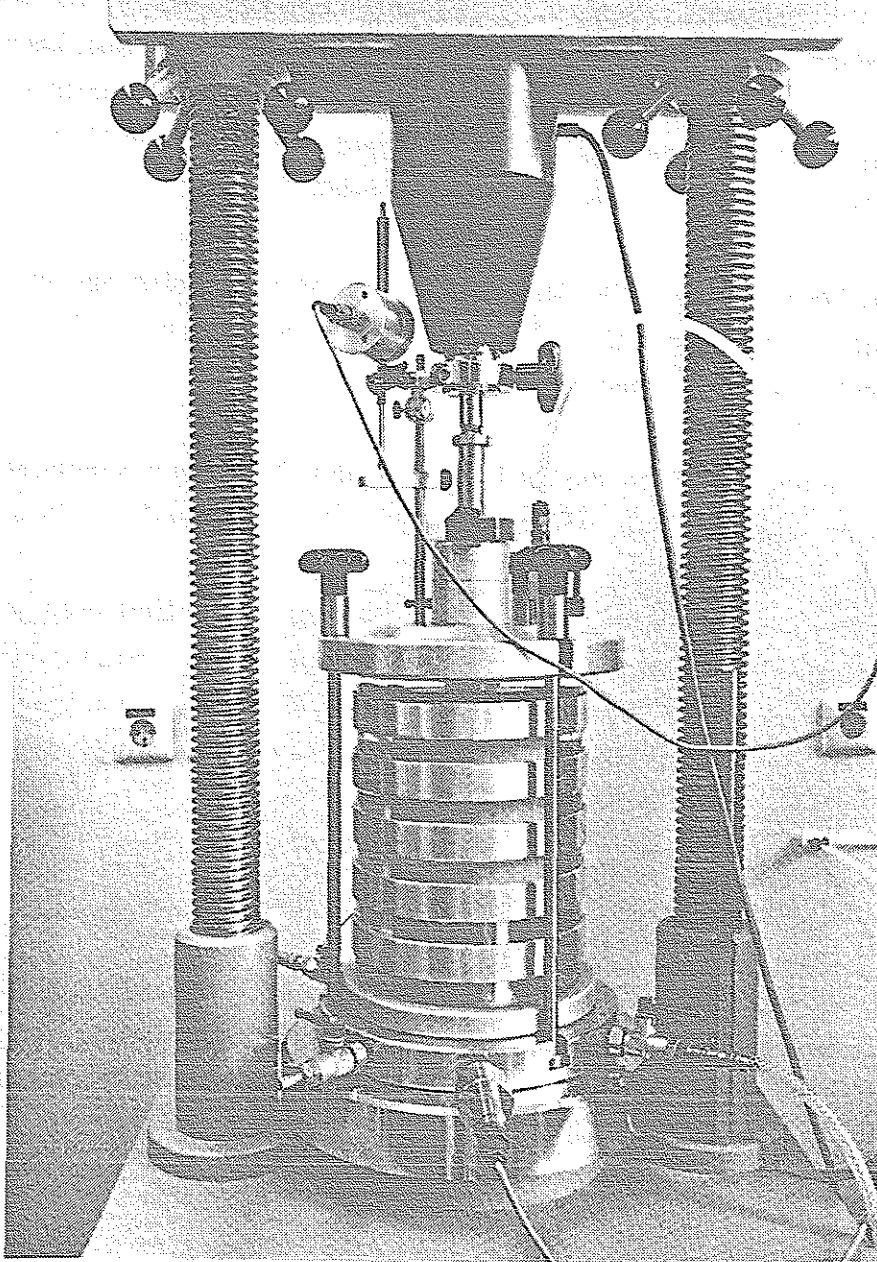


Abb. 14: Triaxialzelle für Scherversuche

Die Bestimmung der Scherparameter erfolgte in der Triaxialzelle (Abb. 14). Auf eine detaillierte Beschreibung wird an dieser Stelle verzichtet, da der Aufbau der Scherzelle dem der in Abschnitt 5.7.1 beschriebenen Triaxialzelle für die Durchlässigkeitsversuche gleicht.

Wesentlicher Unterschied ist jedoch die an der Zellenoberseite angeordnete Stempeldurchführung zum Aufbringen der Axialkraft. Der Stempel wird in einer ölgeschmierten Buchse reibungsarm geführt und besitzt an der Oberseite einen Kugelsitz. Durch diese Anordnung ist gewährleistet, daß der Stempel präzise gegen den am Querschnitt der Prüfmaschine befindlichen Kraftaufnehmer gefahren werden kann und ein Verkanten und eine dadurch bedingte unkontrollierte Krafteinleitung verhindert wird.

Die Scherzelle besitzt an der Außenseite des Plexiglaszylinders Stützringe aus Aluminium und ist für einen Zelldruck von 1500 kPa (15 bar) ausgelegt. Dies ist für die meisten Bodenuntersuchungen ausreichend.

Die Axialverformung der Probe, die zur Ermittlung des Querschnittes dient, wird über einen induktiven Wegaufnehmer erfaßt. Eine Nullstellung ist an jeder Stelle möglich.

An der Grundplatte der Zelle sind neben einem Kugelhahn zum Entleeren der Triaxialzelle die Anschlüsse zum Aufbringen von Seitendruck und Backpressure (wird für UU-Versuche nicht benötigt) sowie ein Abfluß für das beim Konsolidieren ausgepreßte Wasser vorgesehen. Zur Messung des Porenwasserdruckes dient ein induktiver Druckaufnehmer.

5.7 Durchlässigkeit und Durchlässigkeitsbeiwert

Die Durchlässigkeit ist ein Maß für die Dichtigkeit der Deponieabdichtung bzw. des Deponiekörpers. Ergebnis der Durchlässigkeitsmessung ist der sogenannte Durchlässigkeitsbeiwert k_f . Die Ermittlung des k_f -Wertes ist in der DIN 18130, Teil 1, festgelegt /90/. Grundlage des Verfahrens ist das Fließgesetz von DARCY, das die Proportionalität zwischen Filtergeschwindigkeit v und hydraulischem Gefälle i beschreibt.

$$v = k_f \cdot i \quad [\text{m/s}] \quad (16)$$

Die Filtergeschwindigkeit v wird definiert durch die Gleichung

$$v = \frac{V_w}{A \cdot t} \quad [\text{m/s}] \quad (17)$$

Hierbei sind V_w das Wasservolumen, das in der Zeit t den Querschnitt der Probe durchströmt, und A die Querschnittsfläche (Feststoffe und Poren) senkrecht zur Probenachse.

Der Quotient

$$Q = \frac{V_w}{t} \quad [\text{m}^3/\text{s}] \quad (18)$$

heißt Durchfluß.

Der hydraulische Gradient i ist definiert als

$$i = \frac{H}{L} \quad [1] \quad (19)$$

H ist die hydraulische Druckhöhe [m], L die Sickerweglänge [m].

Aus den Gleichungen (16) und (19) ergibt sich, daß der k_f -Wert die Dimension einer Geschwindigkeit hat.

Die Durchlässigkeit ist außer von der Probe selbst (Korngrößenverteilung, Korngefüge, Verdichtungszustand) auch von den Fließeigenschaften des durchströmenden Mediums abhängig. Bei gleichem hydraulischen Gefälle wird der k_f -Wert maßgeblich von der Temperatur des durchströmenden Wassers beeinflusst. Die Änderung der Wichte des Wassers infolge Temperaturänderungen ist praktisch vernachlässigbar, hingegen nicht die Änderung der Viskosität /91/. Aus diesem Grunde wird der im Versuch ermittelte k_f -Wert auf eine Vergleichstemperatur umgerechnet ($T = 10^\circ\text{C}$ nach DIN 18130).

Die Umrechnung erfolgt nach Poiseuille

$$k_{10} = \frac{1,359}{1 + 0,0337 \cdot t + 0,00022 \cdot t^2} \cdot k_t \quad (20)$$
$$= \alpha \cdot k_t$$

k_{10} = k_f -Wert bei 10°C

k_t = k_f -Wert bei der Temperatur t

t = Temperatur

Nach DIN 18130 werden folgende Durchlässigkeitsbereiche unterschieden (Tab. 18).

Tabelle 18: Durchlässigkeitsbereiche in Abhängigkeit vom Durchlässigkeitsbeiwert $k_f/90$

k_f [m/s]	
$< 10^{-8}$	sehr schwach durchlässig
10^{-8} bis 10^{-6}	schwach durchlässig
$> 10^{-6}$ bis 10^{-4}	durchlässig
$> 10^{-4}$ bis 10^{-2}	stark durchlässig
$> 10^{-2}$	sehr stark durchlässig

Der Durchlässigkeitsbeiwert ist nur solange eine vom hydraulischen Gefälle unabhängige Konstante, wie der Einfluß der Trägheitskräfte auf die Filterströmung vernachlässigt werden kann und die fest an die Wände der Porenkanäle gebundenen Wassermoleküle diese nicht merklich einengen. Die erste Bedingung wird bei großen, die zweite bei kleinen Gradienten verletzt.

Zur Bestimmung der Durchlässigkeit stehen 3 Geräte zur Verfügung:

- Proctortopf
- Kompressions-Durchlässigkeits-Gerät (KD-Gerät)
- Triaxialzelle.

Die beiden erstgenannten Verfahren sind für die Zielsetzung der Arbeit ungeeignet, da hier lediglich die einfließende Flüssigkeitsmenge bestimmt wird (Indirektmessung). Außerdem können wegen der Gefahr der Randläufigkeit Fehler bei der Bestimmung geringer Durchlässigkeiten auftreten.

Aus diesem Grunde erfolgte die Bestimmung der Durchlässigkeit in der Triaxialzelle. Dieses für die k_f -Wert-Bestimmung herangezogene Verfahren ist eine relativ junge Methode

und wurde in den letzten 5 - 6 Jahren am Institut für Grundbau und Bodenmechanik der TU-Braunschweig zur Praxisreife entwickelt.

Abbildung 15 zeigt den Aufbau des am ICT eingerichteten Versuchsstandes.

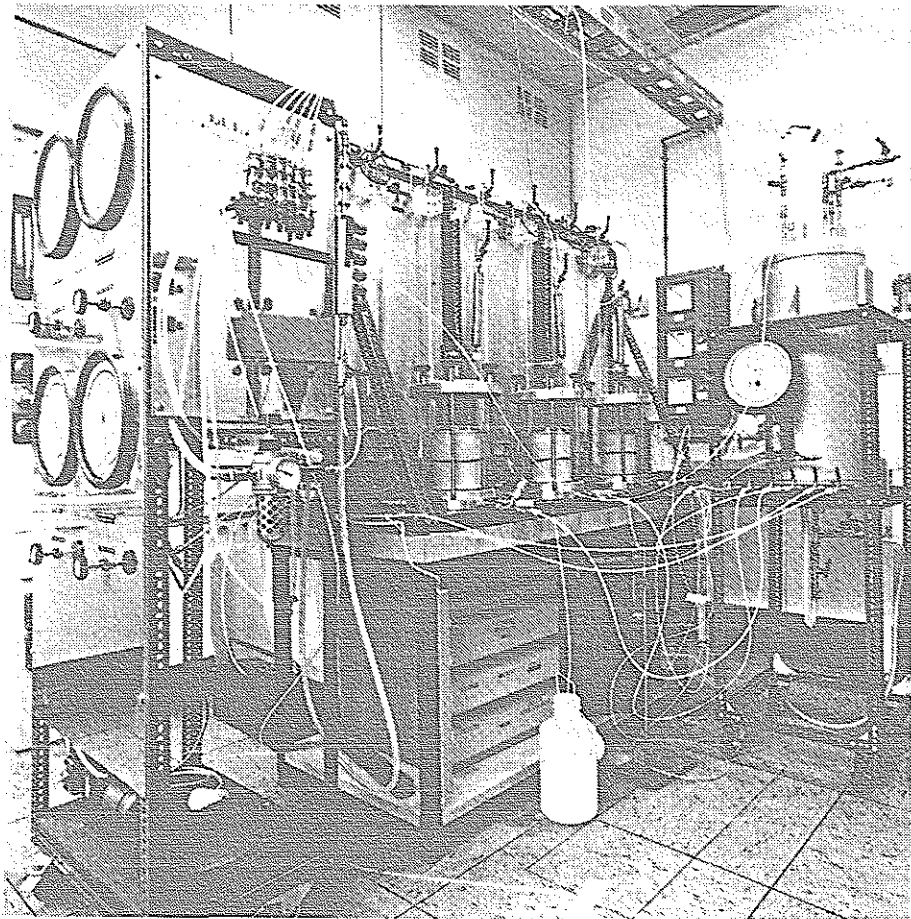


Abb. 15: Versuchsstand für Durchlässigkeits- und Auslaugversuche

Kernstück der Anlage sind die bereits erwähnten Triaxialzellen. Der Versuchsstand verfügt über 6 dieser Prü fzellen, so daß mehrere Materialien oder Mischungen gleichzeitig überprüft werden konnten. Als Elutionsmittel wurde vollentsalztes Wasser verwendet, das in einer Entlüftungsvorrichtung entlüftet wurde. Die Versuchsdurchführung mit entlüftetem Wasser soll verhindern, daß im Wasser gelöste Luft während des Strömungsvorganges im Probekörper ausgeschieden wird und zu einer Verringerung der Durchlässigkeit führt /90/. Im Bild links ist die Druckregleinheit mit Präzisionsdruckreglern und Feinmeßmanometern zu erkennen. Mit dieser Einrichtung wurden der Seitendruck zum Andrücken

der Latexmanschette bzw. der zum Durchströmen der Probe erforderliche Druck eingestellt.

Die Messung der die Probe durchströmenden Wasservolumina erfolgte anfänglich und insbesondere bei geringpermeablen Prüfkörpern über Meßbüretten, auf die der Durchströmungsdruck aufgebracht wurde.

Insbesondere bei gut durchlässigen Proben (z. B. WSAB) bzw. bei den bis zu 14 Tage dauernden Elutionsversuchen waren die mit Hilfe der Büretten zu bevorratenden Volumina zu gering, so daß ständig Wasser nachgefüllt werden mußte. Dies führte meist zu empfindlichen Störungen der Strömungsverhältnisse. Abhilfe schaffte der im rechten Teil der Abbildung dargestellte Vorratsbehälter. Mit diesem nach dem Prinzip der Mariotteschen Flasche aufgebauten Behälter war es möglich, bis zu 60 l entlüftetes Wasser zu bevorraten und - unabhängig vom Füllstand - mit gleichbleibendem Druck an die Zellen bereitzustellen. Die Druckübertragung auf das Wasser erfolgte sowohl beim Seitendruck als auch beim Durchströmungsdruck über Argongas.

5.7.1 Triaxialzelle

Den schematischen Aufbau der Triaxialzelle zeigt Abbildung 16.

Die Triaxialzelle besteht aus einem Plexiglaszylinder, der über Gewindestangen mit dem Grundsockel verspannt wird.

Im Innern befindet sich die von einer Latexhülle umgebene zylindrische Probe (Durchmesser 10 cm, Höhe 12 cm, Abmessungen wie beim Proctorversuch). Der Ringraum zwischen Probe und Plexiglas wird mit vollentsalztem entlüftetem Wasser gefüllt, auf das mittels Argon der Seitendruck aufgebracht wird. Dadurch wird die Latexmanschette fest an die Probe angedrückt. Der Seitendruck liegt um 0,3 bar (300 hPa) höher als der entsprechende Durchströmungsdruck, so daß das Wasser gezwungen ist, durch die Probe zu fließen und Randläufigkeiten verhindert werden (Problem bei anderen Verfahren, insbesondere bei schrumpfenden Proben).

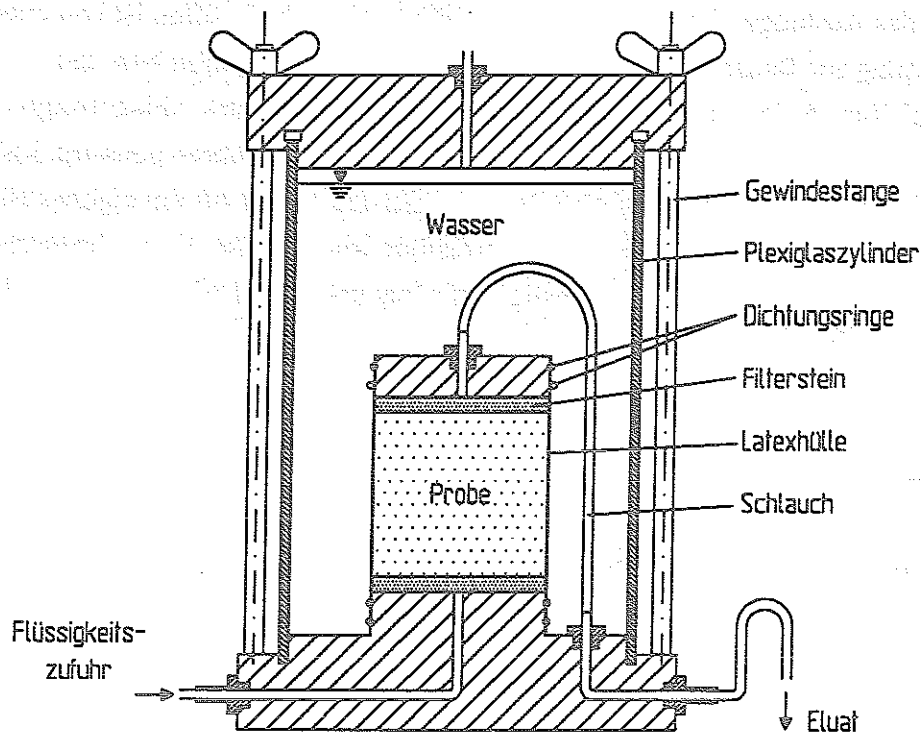


Abb. 16: Schematische Darstellung der Triaxialzelle

Die Durchströmung erfolgt von unten nach oben, damit die in den Poren der Probe befindliche Luft entweichen und eine schnelle Sättigung der Probe erreicht werden kann (bei gesättigter Probe ist das durchströmende Volumen maximal).

Damit die Probe gleichmäßig angeströmt wird und das Wasser sich gleichmäßig über den Querschnitt verteilt, sind ober- und unterhalb des Prüfkörpers Filtersteine aus inertem porösem Material (k_f ca. 10^{-4} m/s) angebracht.

Grundsockel und Druckkappe verfügen außerdem über konzentrisch angeordnete Nuten zur besseren Verteilung des Wassers.

5.8 Bestimmung des Auslaugverhaltens

Die Kenntnis des Auslaugverhaltens und der Mobilität von Schadstoffen ist von entscheidender Bedeutung zur Beurteilung der Verwertbarkeit von Reststoffen bzw. zur umweltverträglichen Ablagerung von Abfällen. Zur Bestimmung des Ablagerungsverhaltens von Abfällen werden in der Literatur eine Vielzahl von Verfahren genannt. Insbesondere bei der Beurteilung verfestigter Abfälle bietet der Hersteller oft ein eigenes Elutionsverfahren an /92/. In vielen Fällen wird das verfestigte Material vor Versuchsdurchführung wieder zerkleinert, so daß der Verfestigungserfolg und die damit verbundene Einbindung von Schadstoffen falsch bewertet, ja geradezu in Frage gestellt wird.

5.8.1 Begriffe

Ein wichtiger Parameter von Auslaugversuchen ist die Stoffkonzentration im gewonnenen Eluat (Gleichung 21).

$$c = \frac{M}{V_E} \quad [\text{mg/l}] \quad (21)$$

c = Massenkonzentration des eluierten Stoffes im Eluat [mg/l]
 M = ausgelaugte Stoffmenge [mg]
 V_E = Volumen des Eluates [l]

Aus dem Volumen des Eluates, der Masse des eluierten Probekörpers und der Eluatkonzentration kann die im Versuch ausgetragene Stofffracht nach Gleichung (22) berechnet werden. Bei dynamischen Auslaugversuchen - wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden - wird in der Regel die Summe der einzelnen Frachten ermittelt und über dem Wasser/Feststoff-Verhältnis oder über der Zeit dargestellt.

$$\sum_{i=1}^n A_i = \sum_{i=1}^n \frac{c_i \cdot V_{Ei}}{m} \quad [\text{mg/kg}] \quad (22)$$

A_i = ausgelaugte Stofffracht [mg/kg]
 n = Anzahl der Elutionen [-]
 c = Stoffkonzentrationen im Eluat [mg/l]
 V_E = Eluatvolumen [l]
 m = Masse des eluierten Probekörpers [kg]

Aus den ermittelten Frachten kann man bei bekannter bzw. abschätzbarer Sickerwassermenge auf der Deponie zu erwartende, austragbare Mengen relevanter Stoffe größenordnungsmäßig bestimmen /93/.

Die Auslaugrate ist ein Maß für die Schärfe eines Testverfahrens und gibt den unter den gegebenen Bedingungen durch die gewählte Prüflüssigkeit auslaugbaren Anteil des im Ausgangsmaterial enthaltenen Stoffes an. Auch hier werden zweckmäßigerweise die Summen dargestellt (Gleichung 23).

$$\sum_{i=1}^n R = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{c_0} \cdot 100 \quad [\%] \quad (23)$$

R = Auslaugrate [%]

n = Anzahl der Elutionen [-]

A_i = ausgelagte Stofffracht [mg/kg]

c₀ = Konzentrationen im Feststoff vor der Elution [mg/kg]

5.8.2 Testverfahren

Eine detaillierte Beschreibung der Elutionsverfahren ist wegen der großen Anzahl und der oftmals fehlenden Dokumentation nicht möglich. Im folgenden sollen daher nur die wichtigsten Verfahren erwähnt werden:

- DEV S4
- Säulenelution
- Kaskadentest
- SOSUV-Test (Studiegroep Ontwikkeling Standaard Uitlogtesten Verbrandingsresiduen)
- Lysimeterversuche
- Durchströmungsversuche

Die einzelnen Methoden unterscheiden sich im wesentlichen durch die Art der Versuchsdurchführung, durch das Wasser/Feststoffverhältnis sowie die Art und Zusammensetzung des Elutionsmittels (dest. Wasser, angesäuertes Wasser, Zusätze von Pufferlösung etc.).

Das DEV S4-Verfahren (Deutsches Einheitsverfahren) ist nach DIN 38 414, Teil 4 /94/, genormt und wurde ursprünglich für die Untersuchung von Schlämmen herangezogen. Die Eluierbarkeit wird mit deionisiertem Wasser bei einem Feststoff/Wasserverhältnis von 1 : 10 ermittelt. Das untersuchte Material wird mindestens 24 h über Kopf geschüttelt. Nach Abschluß der Elution wird so weit wie möglich dekantiert und durch ein Faltenfilter filtriert. Das Filtrat wird dann analysiert. Obgleich der DEV S4-Test von vielen Seiten kritisiert und in Frage gestellt wird /95,96,67,97/, ist es in Deutschland z. Zt. das einzige Elutionsverfahren, das von den Behörden anerkannt wird. Aufgrund der Ergebnisse des DEV S4 Tests werden - zumindest in Nordrhein-Westfalen - Abfälle derzeit in eine der 6 Deponieklassen eingeordnet. In der Schweiz wird das Verfahren in modifizierter Form angewandt und statt pH-neutralem Wasser CO_2 gesättigtes verwendet (Schweizer Eluat-test) /98/.

Lysimeter sind realistische Modelle einer Deponie. Die Verhältnisse während der Versuchsdurchführung kommen denen einer Deponie sehr nahe. Wegen der langen Laufzeiten von 1 bis 3 Jahren sind Lysimetermeterversuche als Labormethoden ungeeignet; sie können lediglich als Bezugsverfahren bei der Entwicklung praxisnaher und schneller Labor-tests dienen.

Vom Verein Deutscher Zementwerke (VDZ) wurden mit Zement verfestigte und verdichtete Aschen in einer eigens entwickelten Prüfapparatur untersucht. Dabei wird Wasser mit einem Druck von 1 bar beaufschlagt und in laminarer Strömung durch die Probe gepreßt. Das den Prüfkörper durchströmende Wasser enthält die während des Versuches ausgelaugten Schwermetalle. Darüber hinaus kann aus den Abmessungen der Probe, dem Wasservolumen, das die Probe durchströmt hat, aus dem aufgebrachten Durchströmungsdruck und der Zeit, während der durchströmt wurde, der Durchlässigkeitsbeiwert k_f ermittelt werden. Dieser ist ein Maß für die Dichtigkeit des Prüfkörpers. Parallel zu den Durchströmungsversuchen wurden DEV S4 Versuche an Proben, die auf ein Größtkorn von 2 mm bzw. mehreren cm Durchmesser gebrochen wurden, durchgeführt. Es zeigte sich, daß die Auslaugungsrate mit zunehmendem Zementgehalt und zunehmender Erhärtungsdauer abnimmt. Außerdem ergaben die Versuche, daß das Durchströmungsverfahren deutlich niedrigere Auslaugungsraten ergab, als die Auslaugung nach DEV S4 der mit Zement verfestigten und anschließend zerkleinerten Probe. Die Ergebnisse der DEV S4-Versuche können nicht als repräsentativ für das Auslaugungsverhalten der verfestigten Proben angesehen werden /99/.

5.8.3 Bewertung der Testverfahren

Verschiedene Autoren /100/ kommen aufgrund ihrer Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß "Schütteltests zur Beurteilung des Deponieverhaltens von Flug- und Feuerraumaschen gegenüber Wasser nicht ausreichen". In /95/ und /67/ wird darauf hingewiesen, daß Säulenversuche und Schütteltests (und hier insbesondere der DEV S4-Test) "keine Möglichkeiten bieten, die Deponieeigenschaften auch nur näherungsweise zu erfassen und daher nicht empfohlen werden können". Die DIN selbst schränkt die Aussagekraft des Verfahrens durch folgende Bemerkung ein: "Das Verfahren kann allerdings Werte ergeben, die unter Deponiebedingungen nicht oder nur in langen Zeitspannen erreicht werden. Die Schädlichkeit des deponierten Materials ist aus den Analysenwerten des Eluats allein nicht zu ermitteln".

Insbesondere ist es nicht ausreichend, wenn man die Konzentrationen der umweltrelevanten Komponenten im Eluat allein zur Beurteilung heranzieht, unabhängig davon, ob es sich nur um eine Spitze oder um einen langanhaltenden Wert handelt. Überdies ist es nicht gleichgültig, ob diese Konzentrationen in kleinen oder großen Eluatmengen auftreten /97/.

Zahlreiche Autoren kommen zu dem Ergebnis, daß Lysimeter am ehesten geeignet sind, das Deponieverhalten von Kraftwerksreststoffen abzuschätzen. Chemische oder physikalische Umsetzungsvorgänge sowie Mineralneu- und -umbildungen werden erfaßt. Außerdem werden relativ große Probemengen ($1 - 4 \text{ m}^3$) in Behältern mit einer großen Oberfläche untersucht. Für Laboruntersuchungen sind Lysimeter jedoch nicht geeignet (siehe S. 66).

In verschiedenen Arbeiten /92,78/ wird empfohlen, das Auslaugverhalten mit einem Durchströmungsverfahren zu bestimmen. Im Hinblick auf die Forderung "Deponiekörper als Barriere" ist es ohnehin erforderlich, die Durchlässigkeit zu messen und - falls erforderlich - durch geeignete Maßnahmen zu reduzieren.

Beim Durchströmen der Deponie werden die Schadstoffe aus dem Deponat herausgelöst. Da nun die Durchlässigkeit des Abfalls ohnehin bestimmt werden muß, lag der Schluß nahe, die Ermittlung der ausgelaugten Schadstoffe mit der gleichen im Abschnitt 5.7.1 beschriebenen Versuchsanordnung zu bestimmen. Gleichzeitig wird bei der Ermittlung des Auslaugverhaltens in der Triaxialzelle dem Umstand Rechnung getragen, das Deponat in

verdichtetem Zustand zu untersuchen. Zudem sollen verfestigende und die Durchlässigkeit vermindern Reaktionen erfaßt werden.

5.9 Porenradienverteilung

Porosität und Porenradienverteilung sind wichtige Parameter zur Charakterisierung der Durchlässigkeits- und Speichereigenschaften eines Gesteins. In der Erdölgeologie wird die Porositätsmessung vor allem für die Untersuchung von Mutter- und Speichergesteinen herangezogen.

Aber auch für die Deponierung insbesondere verfestigter Abfälle ist die Ermittlung der Porenradienverteilung von Interesse, da Porosität bzw. Durchlässigkeit maßgeblich das Auslaugverhalten des Deponates beeinflussen.

Die Klassifikation von Porenräumen geht von der Gesamtporosität aus. Der Gesamtporenraum wird unterteilt in einen abgeschlossenen Porenraum (Totporosität) und einen Nutzporenraum. Bei den Nutzporen werden wiederum Sackgassenporen und durchströmbare Poren unterschieden.

Totporen sind für Flüssigkeiten unzugänglich, während Sackgassenporen zwar einen Zufluß jedoch keinen Abfluß haben, so daß sie für Strömungsvorgänge nicht zur Verfügung stehen.

Aufgrund ihres Durchmessers werden die Poren in folgende Bereiche unterteilt:

- Submikroporen ($< 0,8 \text{ nm}$)
- Mikroporen ($0,8 - 2 \text{ nm}$)
- Mesoporen ($2 - 50 \text{ nm}$)
- Makroporen ($> 50 \text{ nm}$)

Die Beschreibung von Porensystemen erfolgt im wesentlichen mit folgenden Methoden:

1. Adsorption von Gasen und Dämpfen

- aktivierte Diffusion ($< 0,8 \text{ nm}$)
- Potentialtheorie ($0,8 - 2 \text{ nm}$)

- Kapillarkondensation (< 50 nm)
(Gurvich-Regel, t-Methode)

2. Quecksilber - Porosimetrie (> 3 nm)

Da für Durchströmungsvorgänge lediglich Meso- und Makroporen von Bedeutung sind, wurde zur Bestimmung der Porenradienverteilung die Quecksilbermethode herangezogen.

Die Ermittlung der Porenradienverteilung mit Hilfe der Quecksilber-Kapillardruckmethode geht auf W.R. Purcell (1949) zurück.

Bei diesem Verfahren wird Quecksilber in die Poren einer Probe eingepreßt. Die Nichtbenetzbarkeit zwischen Quecksilber und dem Gestein gestattet es, das kontrolliert unter steigendem Druck in immer kleinere Poren zu pressen und dabei das in die Probe intrudierte Volumen zu messen. Die Kapillardruckkurve stellt dann die Abhängigkeit zwischen Druck und dem eingedrungenen Quecksilbervolumen dar.

Unter der modellhaften Annahme, daß die Gesteinsproben die Gestalt offener Kreiszylinder haben, lassen sich unter Berücksichtigung der materialeigenen Konstanten des Quecksilbers (Oberflächenspannung und Benetzungswinkel), dem Druck p , der auf das Quecksilber ausgeübt wird, und dem Porenradius r der kleinsten gefüllten Pore folgende Beziehungen aufstellen:

$$W_1 = p \cdot \pi \cdot r^2 \cdot l = p \cdot V \text{ [Nm]} \quad (24)$$

$$W_2 = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot l \cdot \gamma \cdot \cos \theta \text{ [Nm]} \quad (25)$$

$$V = \text{Volumen [m}^3\text{]}$$

$$\gamma = \text{Oberflächenspannung [N/m]}$$

$$\theta = \text{Benetzungswinkel [-]}$$

W_1 ist die Arbeit, die aufgewendet werden muß, um das Quecksilber in eine Pore mit dem Radius r zu pressen. W_2 ist die Arbeit, die W_1 entgegengesetzt ist und zur Verformung des Quecksilbers gegen seine Oberflächenspannung und seinen Benetzungswinkel in einer Pore mit dem Radius r führt.

Für jeden Druck gilt :

$$W_1 = W_2 \text{ [Nm]} \quad (26)$$

Daraus folgt:

$$p \cdot r = 2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta \quad (27)$$

Da γ und θ Materialkonstanten des Quecksilbers sind, gilt:

$$p \cdot r = \text{const.} \quad (28)$$

Unter den getroffenen Voraussetzungen ist jedem Porenradius ein Druck zugeordnet, unter dem Quecksilber eindringen kann. Durch das intrudierte Volumen läßt sich der Anteil der Poren unterschiedlicher Porenradien am gesamten Porenraum einer Probe bestimmen.

Da Quecksilber eine nichtbenetzende Flüssigkeit ist, legt es sich zu Beginn der Messung zunächst an die äußere raue Probenoberfläche an. Die Folge ist, daß durch diesen Anlegeeffekt ein scheinbares Porenvolumen vorgetäuscht wird. Um das reine Eindringvolumen zu bestimmen, muß eine Anlegekorrektur vorgenommen werden (nach Rieckmann 1963)

Die Auswertung der Porenradienverteilung erfolgte mit Hilfe eines im Rechenzentrum der KFA installierten Programmes.

In das Auswertediagramm werden auf der Ordinate (linearer Maßstab) das spezifische Porenvolumen ($\mu\text{l/g}$) und auf der Abszisse (logarithmische Einteilung) der Porenradius in nm aufgetragen /101/.

Eingetragen werden:

1. die Rohdaten
2. die Ableitung der Rohdatenkurve
3. die maximale Steigung der Kurve, d.h. der Porenradienbereich mit dem größten Anteil am Gesamtporenvolumen

Für die Untersuchungen wurden Teilproben (plugs) aus dem zu untersuchenden Material erbohrt (siehe Abb. 17).

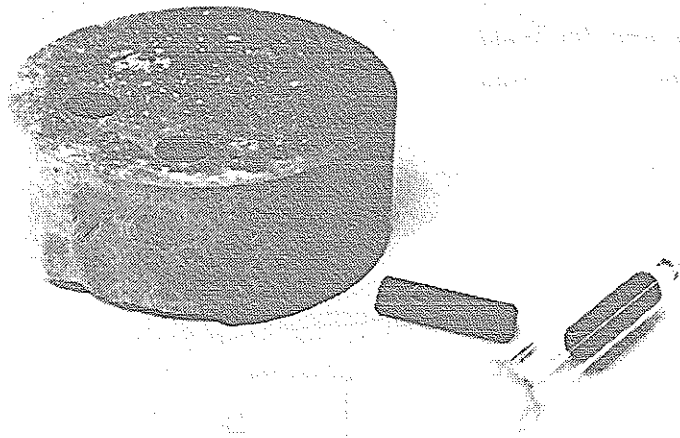


Abb.17: Prüfzelle mit Plug

Bei feinkörnigen Proben (z.B. FLA und WSAFLA) wurden plugs mit einem Durchmesser von 10 mm erbohrt, bei grobem Material (WSAB) wurde ein Durchmesser von 22 mm gewählt. Dies war deshalb erforderlich, um eine möglichst repräsentative Probe zu erhalten. Bei der Wirbelschichtbettasche kam es beim Bohren kleiner Durchmesser und bei Zementgehalten von 10 Gew.-% zu Auswaschungen, so daß keine standfesten und meßbaren Proben gewonnen werden konnten. Dieser Umstand war mit ein Grund, den Bindemittelanteil auf 20 Gew.-% festzulegen.

6. Untersuchte Mischungen

Für die Untersuchungen der Aschen FLA, WSAFLA und WSAB wurden jeweils Mischungen von 80 Gew.-% Asche und 20 Gew.-% Bindemittel (bei VP 1 Gew.-% VP bezogen auf das Aschegewicht) bzw. 40 Gew.-% Asche, 40 Gew.-% REA-Produkt und 20 Gew.-% Bindemittel hergestellt.

6.1 Schmelzkammerflugasche (FLA)

Wegen der ähnlichen Kornverteilungskurven wurde auf eine Proctoroptimierung der FLA-Mischungen verzichtet und der Wassergehalt aus dem an der reinen Asche ermittelten Proctorversuch (19,5 %) übernommen.

In der folgenden Tabelle sind die untersuchten Mischungen dargestellt.

Tabelle 19: Mischungen mit Schmelzkammerflugasche FLA

Mischung	Bezeichnung
FLA unverfestigt	FLA
FLA + TBZ	FLA-TBZ
FLA + TBZ + REA-Abwasser	FLA-TBZ-REA
FLA + PZ 55	FLA-PZ 55
FLA + VP	FLA-VP

6.2 Wirbelschichtflugasche (WSAFLA)

Bei der Wirbelschichtflugasche wurden nur Mischungen mit Tiefbohrzement, angemischt mit dest. Wasser bzw. REA-Abwasser, untersucht (Tabelle 20). Der optimale Wassergehalt wurde im Proctorversuch zu 48,4 % bestimmt.

Tabelle 20: Mischungen mit Wirbelschichtflugasche WSAFLA

Mischung	Bezeichnung
WSAFLA + TBZ	WSAFLA-TBZ
WSAFLA + TBZ + REA-Abwasser	WSAFLA-TBZ-REA

6.3 Wirbelschichtbettasche (WSAB)

Aufgrund der Unterschiede der Kornverteilungen zwischen WSAB, TBZ, PZ 55 sowie REAG und SAV kann hier der Einfluß auf das Verdichtungsverhalten nicht vernachlässigt werden. Da das feinere Bindemittel die Hohlräume der grobkörnigen Wirbelschichtbettasche weitestgehend einnimmt, verbleibt nur ein entsprechend geringerer Porenraum für das Anmischwasser. Ein Überangebot an Wasser führt wegen der Inkompressibilität zum Austritt von Wasser während des Verdichtens.

Auf eine Optimierung wurde wegen der Vielzahl der dafür erforderlichen Versuche verzichtet. Der Wassergehalt wurde vielmehr so eingestellt, daß gerade noch kein Wasser aus der Probe austrat.

Die Mischungen mit der Wirbelschichtbettasche gehen aus Tabelle 21 hervor.

Tabelle 21: Mischungen mit Wirbelschichtbettasche WSAB

Mischung	Bezeichnung
WSAB unverfestigt	WSAB
WSAB + TBZ	WSAB-TBZ
WSAB + TBZ + REA-Abwasser	WSAB-TBZ-REA
WSAB + PZ 55	WSAB-PZ 55
WSAB + VP	WSAB-VP
WSAB + REAG + TBZ	WSAB-REAG-TBZ
WSAB + REAG + TBZ + REA-Abwasser	WSAB-REAG-TBZ-REA
WSAB + REAG + PZ 55	WSAB-REAG-PZ 55
WSAB + SAV + TBZ	WSAB-SAV-TBZ
WSAB + SAV + TBZ + REA-Abwasser	WSAB-SAV-TBZ-REA
WSAB + SAV + PZ 55	WSAB-SAV-PZ 55

6.4 Tuchfilterasche (TFA)

6.4.1 Verfestigung mit Wasserglas/Aluminat

Nach Vorversuchen wurden für diese Arbeit zwei Rezepturen mit Natronwasserglas/

Dynagrout T-Lösung und unvorbehandelter bzw. zuvor ausgewaschener Tuchfilterasche verwendet. In Anlehnung an DEV S4 wurde ein Teil TFA mit zehn Teilen vollentsalztem Wasser ausgewaschen, die entstandene Suspension nach Absitzen dekantiert und durch ein Faltenfilter gegeben. Der nasse Filterkuchen wurde verfestigt.

Je nach Wassergehalt des Filterkuchens mußten noch bis zu 50 g H₂O zugegeben werden /102/.

Die Mischungsrezepturen der mit Wasserglas verfestigten Tuchfilterasche zeigt Tabelle 22.

Tabelle 22: Mischungen mit Tuchfilterasche und Wasserglas

Mischung	Bezeichnung
nicht ausgewaschene TFA (Zielvolumen 1000 ml) 132 g TFA 340 g Wasserglas unverdünnt 300 g 10 %-ige Dynagrout T-Lösung 460 g vollentsalztes H ₂ O	TFA-WG-D
ausgewaschene TFA (Zielvolumen 1000 ml) ca. 490 g nasser Filterrückstand 340 g Wasserglas unverdünnt 370 g 10 %-ige Dynagrout T-Lösung max. 50 g vollentsalztes H ₂ O	TFAA-WG-D

6.4.2 Verfestigung der TFA mit Gips

Untersucht wurden die Verfestigung der unbehandelten TFA sowie der TFA-Auswaschlösung mit Gips/Bims.

In Vorversuchen wurde zunächst der Einfluß der Auswaschlösung bzw. des Bimssteins auf das Versteifungsverhalten untersucht.

Die Bestimmung des Versteifungsbeginns erfolgte nach DIN 1168, Teil 2, mittels Messerschnittmethode /103/. Der verwendete Stuckgips hatte beim Anmischen mit deionisiertem Wasser einen Versteifungsbeginn von ca. 15 Minuten nach Einstreuen. Dies deckt sich gut mit den Angaben des Gipswerkes (siehe auch Tabelle 11 in Abschnitt 4.1.2).

Bei Zugabe der TFA-Auswaschlösung (TFA-L) reduzierte sich der Versteifungsbeginn auf etwa 2 Minuten. Eine solche Mischung ist nicht verarbeitbar und kann so nicht deponiert werden.

Die erhebliche Verkürzung des Versteifungsbeginns ist neben der wasserentziehenden Wirkung des Bims vermutlich auf die hohen Sulfatgehalte (2-3 %), insbesondere Kaliumsulfat, in der Waschlösung zurückzuführen. Kaliumsulfat gilt als ein starker Gipsbeschleuniger. Wegen des großen Radius des K^+ -Ions, wirkt dieses als Kristallisationskeim für die sich bildenden $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - Kristalle /104/.

Um die Verarbeitungszeit zu verlängern, war es daher unumgänglich, die Gips suspension zu verzögern. Als Verzögerer kommen insbesondere Zitronensäure bzw. Weinsäure in Frage. Nachteilig ist jedoch der starke Festigkeitsverlust.

Bei der Suche nach einem geeigneten Verzögerer galt es zudem dem Umstand Rechnung zu tragen, daß das Eluat der Tuchfilterasche stark sauer ist (pH 1,5-2).

Über die Wirkungsweise von Verzögern in verschiedenen pH-Bereichen ist bislang wenig bekannt. In /105/ wurden verschiedene Verzögerer bei unterschiedlichen pH-Werten untersucht und dabei festgestellt, daß die Verzögerungswirkung der Zitronensäure bzw. deren Salze im sauren und alkalischen Bereich sehr stark abnehmen. Weinsäure bzw. Tartrate wirken hingegen vorwiegend ab pH 11.

In Vorversuchen zeigte sich, daß der Verzögerer Retardan P aufgrund seiner großen Verzögerungswirkung bei niedriger Dosierung im sauren pH-Bereich besonders gut geeignet ist.

Retardan P ist ein Produkt auf der Basis abgebauter Proteine und wirkt im Bereich pH 6-12 besonders gut. Chemisch handelt es sich um ein Ca-Salz einer N-Polyoxymethylen-Aminosäure /106/.

Durch Zugabe weniger Tropfen konzentrierter NaOH (40%-ig) wurde, ohne den Wasser-Gips-Wert allzusehr zu verändern, ein pH-Wert in der Waschlösung von etwa 6 eingestellt.

Für die Verfestigung der TFA mit Gips/Bims wurden folgende Rezepturen gewählt (Tab.23).

Tabelle 23: Rezeptur für die Verfestigung der TFA mit Gips/Bims

Mischung	Bezeichnung
792 g Gips 792 g Bims 600 ml TFA-Lösung 9,33 ml NaOH (40 %-ig) 0,396 g Retardan ^{x)} ^{x)} = 0,05 % bezogen auf das Gipsgewicht	TFAL-G
je 425 g TFA, Bims, Gips 500 g H ₂ O	TFA-G

6.4.3 Verfestigung der TFA-Auswaschlösung mit Zement

Als Alternative zur Verfestigung mit Gips/Bims wurde die TFA-Auswaschlösung mit TBZ verfestigt. Aufgrund der hohen Sulfatfrachten in der Lösung (ca. 30000 mg/l) wurde dieser Zementtyp wegen seiner hohen Beständigkeit ausgewählt.

Der "Wasser"-Zement-Wert (W/Z) betrug 0,35, ein in der Zementtechnologie üblicher Wert (Tabelle 24).

Tabelle 24: Rezeptur für die Verfestigung der TFA-Waschlösung mit TBZ

Mischung	Bezeichnung
1000 g TBZ 350 ml TFA-Lösung (W/Z = 0,35)	TFAL-TBZ

6.4.4 Verfestigung der ausgewaschenen TFA mit Zement

Die nach DEV S4 ausgelaugte Tuchfilterasche wurde nach dem Trocknen ebenfalls mit Zement verfestigt. Da durch das Auswaschen ein erheblicher Anteil der Sulfatfrachten entfernt worden war, wurde zur Verfestigung PZ 55 verwendet. Der Zementanteil betrug 50 %, das Wasser/Feststoff-Verhältnis 0,75 (Tabelle 25). In Vorversuchen hatte sich gezeigt, daß Mischungen mit niedrigeren Zementgehalten (z.B. 10 %) bei Wasserlagerung nicht beständig sind.

Tabelle 25: Rezeptur für die Verfestigung der ausgewaschenen TFA mit PZ 55

Mischung	Bezeichnung
50 % TFA ausgewaschen 50 % PZ 55 W/F = 0,75	TFAA-PZ55

7. Versuchsergebnisse

7.1 Voruntersuchungen

7.1.1 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Aschen geht aus Tabelle 26 hervor.

Tabelle 26: Chemische Zusammensetzung der Aschen

	FLA [%]	TFA [%]	WSAB [%]	WSAFLA [%]
Al ₂ O ₃	21,7-24,3	11,5-13,3	16,7	16,4
CaO	2,0-2,1	1,2-1,3	21,7	10,8
CaO _{frei}	-	-	15,5	9,8
Fe ₂ O ₃	5,8-6,0	13,3-14,1	3,7	6,1
SiO ₂	49,6-54,7	24,6-28,9	36,9	53,1
Na ₂ O	0,8-1,1	3,0-3,7	0,45	6,6
MgO	1,2-1,3	0,5-1,3	1,0	0,85
K ₂ O	3,5-3,7	2,0	2,4	2,7
Chlorid	<0,002	<0,01	0,036	<0,002
Nitrat	<0,002	<0,01	<0,002	<0,002
Sulfit	<0,003	<0,01	0,004	0,009
Sulfat	0,08	29,5-35,6	15,4	6,83
Phosphat	0,21-0,25	2,5-6,4	0,05	0,084
C	8,5-8,8	8,5-24,0	0,13	29,2
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
As	263	303-400	37	256
Cd	26	43-44	4,7	10
Cr	285	341-345	126	854
Cu	254	3523-3530	112	146
Mn	423	1609-2199	359	397
Mo	43	232-262	-	95
Ni	219	875-943	93,4	618
P	1857	8507-22828	971	563
Pb	1088	906-2577	23	60
V	311	755-785	168	181
Zn	1335	3381-4369	173	146

Die untersuchten Aschen weisen die von Steinkohlenaschen her bekannte silikatische Zusammensetzung mit den Hauptbestandteilen SiO_2 , Al_2O_3 , CaO und Fe_2O_3 auf. Darüber hinaus sind Beimengungen von Alkalioxiden enthalten.

Die Chlorid-, Nitrat- und Sulfitgehalte sind sehr niedrig bzw. liegen im Bereich der Nachweisgrenze der Ionenchromatographie. WSAB und WSAFLA verfügen über einen hohen Sulfatanteil, der vom Entschwefelungsprozeß herrührt.

Bei der Tuchfilterasche beträgt der SO_4 -Gehalt bis zu 35 %. Es handelt sich vermutlich um SO_3 , das absorptiv an die Kohlepartikel der Asche gebunden ist und bei Feuchtigkeitszutritt (z.B. aus dem Rauchgas) in Schwefelsäure umgewandelt wird. Für diese Annahme spricht auch der stechende Geruch der Asche, der die Atemwege reizt. Aufgrund des beträchtlichen Kohlenstoffgehaltes hat die Asche ein hohes Adsorptionsvermögen ähnlich dem einer Aktivkohle. Das SO_3 wird durch Autoxidation des im Rauchgas enthaltenen SO_2 gebildet, wobei die stahlveredelnden Komponenten (z.B. Vanadium) der Kesseleinbauten katalytisch wirken.

Im Rahmen der Auslaugversuche zeigte sich, daß die Eluate der TFA sauer (pH ca. 1,7) und daher auch mit erheblichen Schwermetallfrachten beladen sind. Neben Sulfat weist die Tuchfilterasche im Vergleich zu den anderen Aschen einen deutlich höheren Phosphatgehalt auf.

Die Wirbelschichtaschen besitzen ebenfalls einen hohen Sulfatgehalt, jedoch ist dieser auf das durch die Kalkzugabe gebildete Calciumsulfat zurückzuführen. Aufgrund des CaO -Überschusses wird das möglicherweise auch bei der WSAFLA gebundene SO_3 in CaSO_4 umgewandelt. Beide Aschen verfügen zudem über beträchtliche Gehalte an nicht durchgereagtem CaO (Freikalk, siehe Abschnitt 7.1.5).

Die Schwermetallgehalte der untersuchten Aschen sind je nach Feuerungsart unterschiedlich. Die niedrigsten Werte weisen die Wirbelschichtaschen auf, wobei die Gehalte der Flugasche im allgemeinen höher sind als die der Bettasche. Bei der Schmelzkammerflugasche reichern sich insbesondere die leichtflüchtigen Elemente wie z.B. Pb und Zn an. Aufgrund der partiellen Verdampfung und anschließenden Rekondensation lagern sich die Spurenelemente bevorzugt an Feinpartikeln an. Besonders deutlich wird dies bei der Tuchfilterasche.

Wegen des hohen Feinstkornanteils und der damit verbundenen großen Oberfläche vermag die Tuchfilterasche besonders hohe Schwermetallfrachten zu binden. Hinzu kommt das bereits erwähnte hohe Adsorptionsvermögen der Kohlepartikel.

Die Auslaugversuche (Abschnitt 7.3.1.4) zeigen, daß von diesen Schwermetallen beträchtliche Mengen bei der Elution mobilisiert werden. Dies bestätigt, daß ein großer Anteil der Schwermetalle nicht matrixgebunden vorliegt, sondern an der Oberfläche der Aschepartikel anhaftet.

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie konnten die in Tabelle 27 dargestellten Phasen identifiziert werden. Die Analyse gestaltete sich wegen des teilweise recht hohen amorphen Anteils in der Asche als schwierig. Die einzelnen Phasen sind geordnet nach der Wahrscheinlichkeit ihres Vorkommens in der Asche.

Tabelle 27: Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie (Aschen)

FLA	TFA	WSAB	WSAFLA
SiO ₂ 0,5(K ₂ O·5 Al ₂ O ₃)	SiO ₂ SiO ₂ ·P ₂ O ₅ K ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ Na(PO ₄) ₃ K ₂ S ₂ O ₇ Fe ₂ O ₃ NaPO ₃	CaSO ₄ SiO ₂ Ca(OH) ₂ Na ₂ Mg(CO ₃) ₂ Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ ·2H ₂ O	CaAl ₂ Si ₆ O ₁₆ ·5H ₂ O CaSO ₄ Na ₁₇ Al ₅ O ₁₆ CaO K ₂ CaMg(SO ₄) ₃ Fe ₂ O ₃

Die chemische Zusammensetzung der Rauchgasreinigungsrückstände geht aus Tabelle 28 hervor.

Der REA-Gips besteht neben geringen Eisenoxid-Beimengungen im wesentlichen aus Calciumsulfat, das in der Form des Dihydrates vorliegt und auch mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden konnte (siehe Tabelle 29). Die SiO₂- und Alkaliegehalte sind auf Flugaschereste zurückzuführen. Die Schwermetallgehalte sind sehr niedrig; es waren nur Spuren von Cu, Mn und Zn nachweisbar.

Tabelle 28: Chemische Zusammensetzung der Rauchgasreinigungsrückstände

	REA-Gips [%]	SAV [%]
Al ₂ O ₃	0,1	0,69
CaO	33,5	51,9
CaO _{frei}	-	9,2
Fe ₂ O ₃	0,14	0,28
SiO ₂	4,40	6,15
Na ₂ O	0,09	0,15
MgO	0,04	0,67
K ₂ O	0,08	0,13
Chlorid	< 0,002	0,58
Nitrat	< 0,002	0,01
Sulfit	< 0,003	29,2
Sulfat	53,6	5,44
Phosphat	-	0,36
C	-	-
	mg/kg	mg/kg
As	-	-
Cd	-	-
Cr	-	-
Cu	48	179
Mn	24	243
Mo	-	-
Ni	-	20
P	-	1240
Pb	-	74
V	-	-
Zn	102	243

Das Sprühdabsorberprodukt besteht aus einem Gemisch aus Calciumsulfat und -sulfit (Calciumsulfat-Halbhydrat) neben im Vergleich zum REA-Gips höheren Flugaschebeimengungen. Darüber hinaus ist im SAV auch nicht ausreagiertes CaO bzw. Ca(OH)_2 enthalten. Der Chloridgehalt liegt mit 0,58 Gew.-% über dem zugelassenen Grenzwert von 0,25 Gew.-%, so daß eine Verwertung in der Gipsindustrie ausscheidet.

Die Schwermetallbeladung des SAV, das aus der Schmelzkammerfeuerung stammt, ist im Vergleich zum REAG (Trockenfeuerung) höher.

Tabelle 29: Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie (REA-Produkte)

REAG	SAV
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ca(OH)_2 CaSO_4 $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Die chemische Zusammensetzung der Bindemittel zeigt Tabelle 30.

Erkennbar ist der deutlich höhere C_3A -Gehalt des PZ55 von 8,6 % gegenüber 2,3 % beim TBZ. Die Anforderungen an die Sulfatbeständigkeit ($\text{C}_3\text{A} < 3$ Gew.-%, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 5$ Gew.-%) werden beim TBZ erfüllt.

Der Stuckgips besteht im wesentlichen aus Halbhydrat. Darüber hinaus konnten röntgenographisch neben Halbhydrat Beimengungen von Anhydrit festgestellt werden. Der Stuckgips enthält zudem ca. 7 % SiO_2 .

Das Produkt VP besteht neben einem geringen Phosphatanteil (laut Röntgenbeugung liegt Aluminiumphosphat vor) im wesentlichen aus Al_2O_3 , SiO_2 und Na_2O . Es handelt sich bei diesem Binder vermutlich um pulverförmiges Wasserglas mit Zusätzen von Natriumaluminat bzw. Aluminiumphosphat als Härter. Röntgenographisch ließen sich neben dem bereits erwähnten AlPO_4 noch die Phasen NaAlO_2 , $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ sowie SiO_2 nachweisen.

Tabelle 30: Chemische Zusammensetzung der Bindemittel

	TBZ	PZ 55	Stuckgips	VP
Al ₂ O ₃	3,96	4,18	0,23	11,5
CaO	64,4	67,43	38,4	0,03
CaO _{frei}	0,4	0,83	-	2,1
Fe ₂ O ₃	4,87	1,45	0,09	0,04
SiO ₂	22,6	22,38	7,3	43,6
Na ₂ O	0,1	n.b.	0,09	21,1
MgO	0,55	0,54	0,35	-
K ₂ O	0,55	n.b.	0,08	0,3
C ₃ S	51,4	61,6	-	-
C ₂ S	26,0	17,7	-	-
C ₃ A	2,3	8,6	-	-
C ₄ AF	14,8	4,4	-	-
Chlorid	-	-	-	-
Nitrat	-	-	-	-
Sulfit	-	-	-	-
Sulfat	2,15	4,13	66,2	0,007
Phosphat	0,103	0,113	-	0,189
As	-	-	-	-
Cd	-	-	-	-
Cr	29	299	-	10
Cu	39	122	103	24
Mn	1043	289	25	-
Mo	-	-	-	-
Ni	-	235	34	-
P	284	549	-	623
Pb	-	-	-	-
V	-	34	-	-
Zn	59	157	132	24

Tabelle 30 läßt erkennen, daß insbesondere die Zemente auch Schwermetalle enthalten, die aus den Ausgangsprodukten, insbesondere aus dem Ton, stammen dürften. Bei den Auslaugversuchen wurden diese Schwermetallfrachten bei der Bilanzierung mit berücksichtigt.

Im Rahmen der chemischen Analyse wurde der chemische Sauerstoffbedarf des REA-Abwassers sowie ausgewählter Reststoffe bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 31 dargestellt.

Tabelle 31: Ergebnisse der CSB-Bestimmung

Produkt	CSB
SAV	52,7 mg O ₂ /g
TFA	440,0 mg O ₂ /g
REA-Abwasser	195,0 mg O ₂ /l

Im Falle des SAV-Produktes wird der CSB durch Sulfit verursacht. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem theoretischem Wert, der bei einem Sulfitgehalt von 29,2 Gew.-% 58,4 mg O₂/g beträgt. Bei der Tuchfilterasche wird der CSB sehr wahrscheinlich durch den Restkohlenstoff verursacht.

Der CSB des REA-Abwassers überschreitet den in der RahmenAbwasserverwaltungsvorschrift gemäß § 7a Wasserhaushaltsgesetz (WHG) angegebenen Grenzwert. Nach Anhang 47 dieser Vorschrift /107/ werden an das Einleiten von Abwasser aus der Rauchgaswäsche von Feuerungsanlagen folgende Anforderungen nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik gestellt (Tab. 32).

Die Grenzwerte sind als Konzentrationen in einer 2-Std.-Mischprobe bzw. einer qualifizierten Stichprobe zu verstehen.

Die Grenzwerte für Sulfat und Sulfit werden eingehalten, während der CSB-Wert deutlich überschritten wird. Der chemische Sauerstoffbedarf rührt offenbar nicht von der Oxidierbarkeit des Sulfits, sondern von den im REA-Abwasser enthaltenen Huminstoffen her (vgl. Abschnitt 3.3).

Tabelle 32: Anforderungen an das Einleiten von REA-Abwasser
(n.b. = nicht bestimmt)

Parameter	Grenzwert REA-Abwasser mg/l bzw. mg O ₂ /l	
Abfiltrierbare Stoffe	30	n.b.
CSB bei Einsatz von:		
- Brannkalk	80 ¹⁾	195
- Kalkstein	150 ¹⁾	-
Sulfat	2000	1250
Sulfit	20	<0,05
Fluorid	30	n.b.

¹⁾ Nach Abzug der mit dem Einsatzwasser zugeführten CSB-Vorbelastung.

7.1.2 Freikalk

In der Schmelzkammerflugasche FLA sowie in der Tuchfilterasche konnte kein Freikalk nachgewiesen werden. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, da diese Aschen aus Feuerungen stammen, bei denen dem Brennstoff kein Kalk zugegeben wird. Auch der REA-Gips enthält kein freies CaO. WSAB und WSAFLA weisen hingegen recht hohe Werte auf (siehe Tabelle 33).

Tabelle 33: Ergebnisse der Freikalkbestimmung

Reststoff	Freikalkgehalt
WSAB	15,5 %
WSAFLA	9,8 %
VP	2,1 %
SAV	9,2 %

Wegen der hohen Freikalkgehalte scheidet eine Verwertung als Betonzusatzstoff aus. Dagegen spricht auch der hohe Glühverlust der Wirbelschichtflugasche (siehe Abschnitt 7.1.5).

Bei der Wirbelschichtbettasche kommt es aufgrund des hohen Freikalkgehaltes zu starken Treiberscheinungen. Das Ausmaß dieses Kalktreibens zeigt Abb. 18. Die mit Wasser angemischten, verdichteten und einige Wochen im Feuchteschrank aufbewahrten Proben wiesen mehrere 2-3 mm breite Risse auf. Der Durchmesser hatte um 2 mm, die Höhe um bis zu 7 mm zugenommen. Da die Proben bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von mehr als 98 % lagerten, können Austrocknungsvorgänge als Ursache für die Rißbildung ausgeschlossen werden. Vielmehr findet durch Einwirken von Feuchtigkeit eine allmähliche Hydratation des CaO zu Ca(OH)_2 statt, wobei eine Volumenzunahme auf das 1,5-fache eintritt, wie die Dichten zeigen: CaO $3,40 \text{ g/cm}^3$, Ca(OH)_2 $2,23 \text{ g/cm}^3$. Diese Volumenvergrößerung führt bei Freikalkgehalten von mehr als 2 % zu Sprengwirkungen und damit zu Gefügeschädigungen.

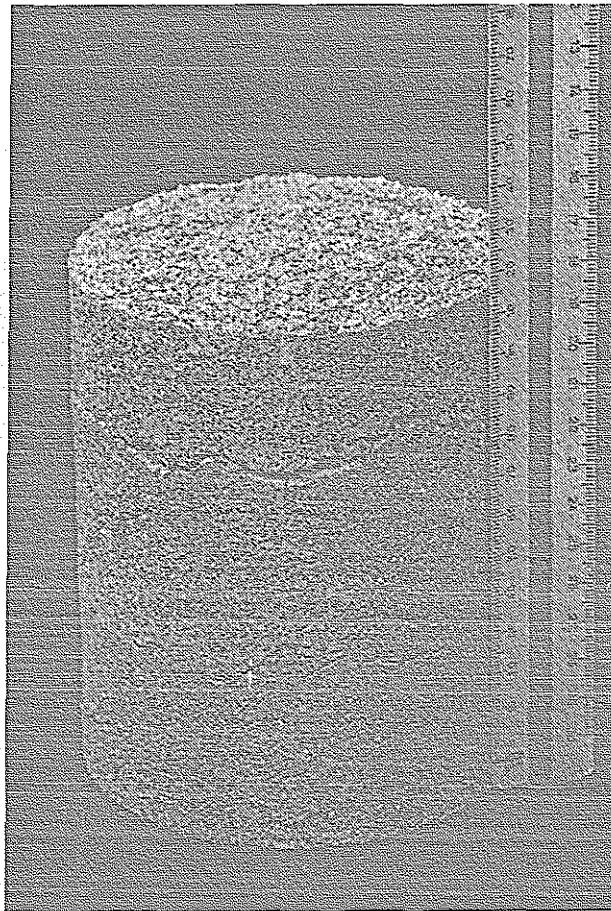


Abb. 18: Treibrisse bei der Wirbelschichtbettasche

7.1.3 Wassergehalt

Die Wassergehalte der verschiedenen Aschen, REA-Produkte und Bindemittel gehen aus Tabelle 34 hervor. Es zeigt sich, daß die Wahl der Trocknungstemperatur von großer Bedeutung im Hinblick auf die Aussagekraft der Ergebnisse ist. Insbesondere bei kristallwasserhaltigen Materialien könnte eine zu hohe Temperatur zu Fehlinterpretationen führen. Dies wird besonders deutlich beim REA-Gips, der über eine freie Feuchte von ca. 6 % verfügt, während eine Trocknung bei 106 °C einen Wassergehalt von fast 33 % vortäuscht. Ähnlich hohe Abweichungen treten bei Stuckgips (HH), SAV und VP auf. Auch bei den Bindemitteln TBZ und PZ 55 sowie bei der Bettasche WSAB sind die gemessenen Wassergehalte auf das Austreiben des Kristallwassers zurückzuführen.

Tabelle 34: Wassergehalte in Gew.-% bei verschiedenen Temperaturen (n.b. = nicht bestimmt, HH = Halbhydrat)

Produkt	40 °C	106 °C
FLA	-	< 0,05
WSAB	-	2,99
WSAFLA	-	0,67
TFA I	n.b.	7,39
TFA II	n.b.	4,15
TFA III	n.b.	0,68
REAG	6,10	32,90
SAV	0,35	2,80
TBZ	-	0,39
PZ 55	-	0,08
VP	-	6,24
HH	0,60	5,66
Bims	n.b.	21,10

Die Schmelzkammerflugasche kann als nahezu trocken angesehen werden. Die Tuchfilterasche weist offenbar hygroskopische Eigenschaften auf. Wegen ihrer geringen Schüttdichte wurden für die verschiedenen Untersuchungen größere Mengen eingesetzt, so daß

insgesamt 3 Chargen zum Einsatz kamen, die unterschiedlich lange lagerten. Die Charge mit der längsten Lagerungszeit (Charge I bzw. TFA I) weist den höchsten Wassergehalt auf, während der Wassergehalt der Charge III (TFA III) mit etwa 0,7 % als gering anzusehen ist.

7.1.4 Dichte

Die Ergebnisse der Dichtebestimmung sind in Tabelle 35 dargestellt.

Tabelle 35: Ergebnisse der Dichtebestimmung

Produkt	Korndichte [g/cm^3]	Schüttdichte [g/cm^3]
FLA	2,44	0,99
WSAB	2,56	n.b.
WSAFLA	2,15	n.b.
TFA	2,52	0,31
REAG _{feucht}	2,17	n.b.
REAG _{trocken}	2,31	n.b.
SAV	2,24	0,62
HH	2,63	0,76
TBZ	3,19	1,16
PZ 55	3,14	n.b.
VP	1,66	n.b.

n.b. = nicht bestimmt

Die höchsten Dichtewerte ergaben sich bei den Zementen (TBZ $3,19 \text{ g}/\text{cm}^3$ bzw. PZ55 $3,14 \text{ g}/\text{cm}^3$), während die Dichte der Aschen zwischen $2,15$ und $2,56 \text{ g}/\text{cm}^3$ lag. Der niedrige Wert der Wirbelschichtflugasche ist mit dem hohen Anteil an unverbranntem Kohlenstoff zu erklären (Abschnitt 7.1.5). TFA und SAV weisen eine niedrige Schüttdichte auf. Dies deutet auf voluminöse Produkte mit einem hohen Porenanteil hin. Beim SAV-Produkt betrug die Schüttdichte $0,62 \text{ g}/\text{cm}^3$ im Vergleich zur Korndichte von $2,24 \text{ g}/\text{cm}^3$. Bei der Tuchfilterasche war der Unterschied noch signifikanter. Die Schüttdichte betrug nur $0,31 \text{ g}/\text{cm}^3$, die Korndichte jedoch $2,52 \text{ g}/\text{cm}^3$. Bei der Abscheidung im Tuchfilter werden der Asche offenbar "Strukturen aufgeprägt", die zu einer Art Brückenbildung führen. Die

erheblichen Dichteunterschiede bereiteten beim Anmischen, insbesondere bei der TFA, große Schwierigkeiten. Die in trockenem Zustand ein großes Volumen einnehmende Tuchfilterasche fiel bei Wasserzugabe in sich zusammen. An diesem Material ließ sich zudem die Proctordichte nicht bestimmen (Abschnitt 7.3).

7.1.5 Glühverlust

In Tabelle 36 sind neben den ermittelten Werten für die Glühverlust auch die Kohlenstoffgehalte aufgeführt.

Tabelle 36: Ergebnisse der Glühverlust-Bestimmung

	Glühverlust [%]	org. Kohlenstoff [%]
FLA	9,9	8,8
TFA	36,1	8,5 - 24,0
WSAB	2,9	0,1
WSAFLA	39,4	29,2
REAG	21,3	-
SAV	14,6	-

Es zeigt sich, daß lediglich die Bettasche einen Glühverlust von weniger als 5 Gew.-% aufweist, so daß ein Kriterium für eine Verwertung erfüllt ist. Bei dieser Asche treten aber wegen ihres hohen Freikalkgehaltes Probleme mit der Raumbeständigkeit auf (siehe Abschnitt 7.1.2), so daß eine Verwertung als Baustoff im Hochbau nicht möglich ist.

Bei der Schmelzkammerflugasche beruht der Glühverlust im wesentlichen auf dem Gehalt an unverbranntem Kohlenstoff, während bei der Tuchfilterasche TFA offenbar noch andere thermische Zersetzungsprozesse (z.B. Verflüchtigung von SO_3 oder H_2SO_4) eine Rolle spielen.

Den höchsten Glühverlust mit 39,4 % hat die Wirbelschichtflugasche bei einem C-Gehalt von 29,2 %. Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop mit anschließender EDX-Analyse bestätigten die hohen Kohlenstoffgehalte. Wegen der erheblichen Gehalte an un-

verbrannten Kohlepartikeln, die sich bei Wasserzugabe wie ein Schwamm verhalten, besitzen TFA und WSAFLA ein hohes Wasserbindevermögen. Dadurch wird die Frostbeständigkeit dieser Aschen sehr stark beeinträchtigt, so daß eine Verwertung als Straßenbaumaterial nicht möglich ist.

Die Glühverluste der REA-Produkte REAG und SAV sind in erster Linie auf das Austreiben des kristallin gebundenen Wassers zurückzuführen (siehe Kap. 3.4 und 5.1.1.8).

7.1.6 Spezifische Oberfläche

In Tabelle 37 sind die Ergebnisse der BET-Bestimmung aufgeführt.

Bei einigen Produkten - insbesondere bei den Zementen - wurde zusätzlich die spez. Oberfläche nach Blaine ermittelt.

Tabelle 37: Spezifische Oberfläche [cm^2/g]

Produkt	BET	Blaine
FLA	15600-18000	3700
WSAB	n.b.	n.b.
WSAFLA	368500	n.b.
TFA	33800	18800
TBZ	8500	3070
PZ 55	12900	5030
HH	24700	n.b.
VP	5700	n.b.
REAG	2600	n.b.
SAV	49600	n.b.

n.b. = nicht bestimmt bzw. nicht bestimmbar

Es zeigt sich, daß die Mahlfeinheit des PZ 55 deutlich höher ist als die des TBZ. Dies erklärt die höhere Druckfestigkeit des erstgenannten Zementtyps bei gleichem W/Z (Wasser-Zement-Wert).

Besonders deutlich sind die relativ hohen spezifischen Oberflächen bei TFA, WSAFLA bzw. SAV. Dies deutet darauf hin, daß diese Materialien einen hohen Wasseranspruch haben. Insbesondere die Wirbelschichtflugasche WSAFLA hat wegen des hohen Kohlenstoffgehaltes eine besonders hohe innere Oberfläche ähnlich der einer Aktivkohle. Bei Wassergabe verhalten sich die Kohlepartikel wie ein Schwamm.

7.2 Korngrößenverteilung

Abb. 19 zeigt die Kornverteilungskurven der untersuchten Aschen. Die fast deckungsgleichen Kurvenverläufe für FLA und WSAFLA liegen im Bereich des Schluffes und weisen geringe Feinsandanteile auf.

Die wesentlich feinere Tuchfilterasche ist hinsichtlich der Kornverteilung mit einem Feinschluff vergleichbar und weist einen erheblichen Feinstkornanteil ($< 0.002 \text{ mm}$) von ca. 20 % auf.

Die Wirbelschichtbettasche zeigt eine vollkommen andere Kornverteilung als die aus der gleichen Feuerung stammende Flugasche WSAFLA und ist vergleichbar mit einem Grobsand mit einem Feinkiesanteil von ca. 15. %.

Die Kornverteilungskurven der verwendeten Bindemittel sind in Abb. 20 dargestellt. Deutlich wird der Unterschied zwischen dem feiner aufgemahlenen PZ 55 und dem Tiefbohrzement TBZ.

Abb. 21 zeigt die Kornverteilungskurven der untersuchten REA-Produkte SAV und REAG. Das SprühadSORberprodukt weist gegenüber dem REA-Gips eine deutlich höhere Feinheit auf. Dies erklärt auch den aufgrund der größeren Oberfläche höheren Wasseranspruch des SAV (Abschnitt 7.1.6 und 7.3).

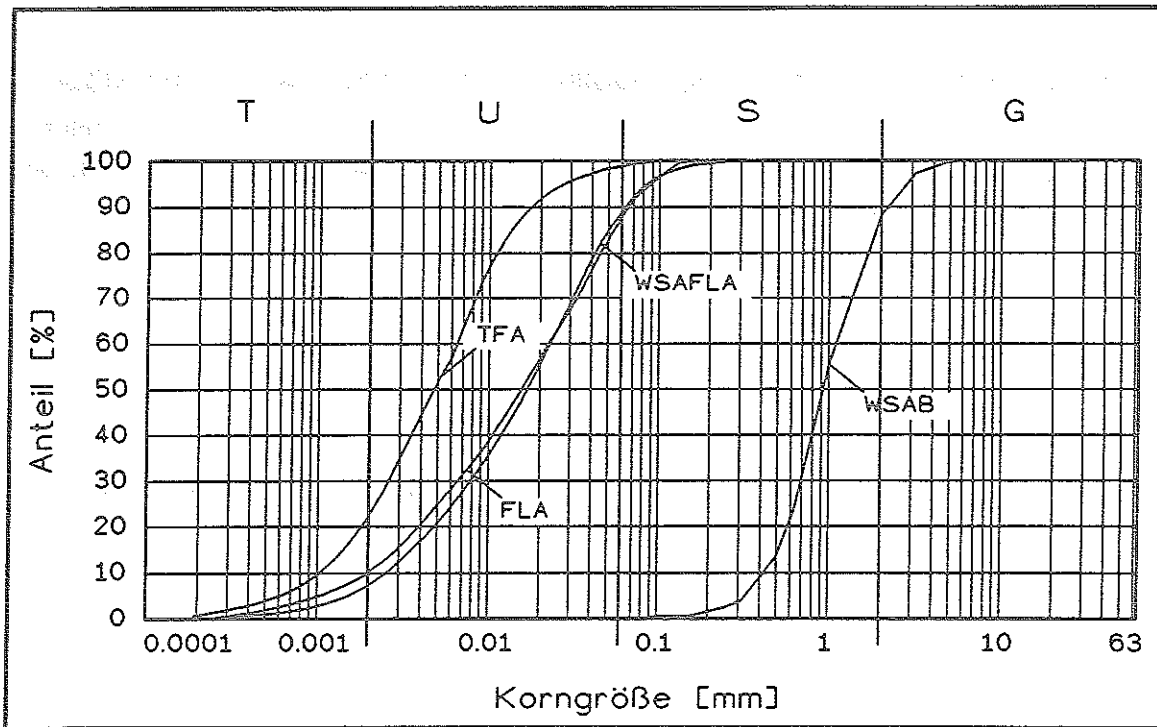


Abb. 19: Kornverteilungskurven der Aschen

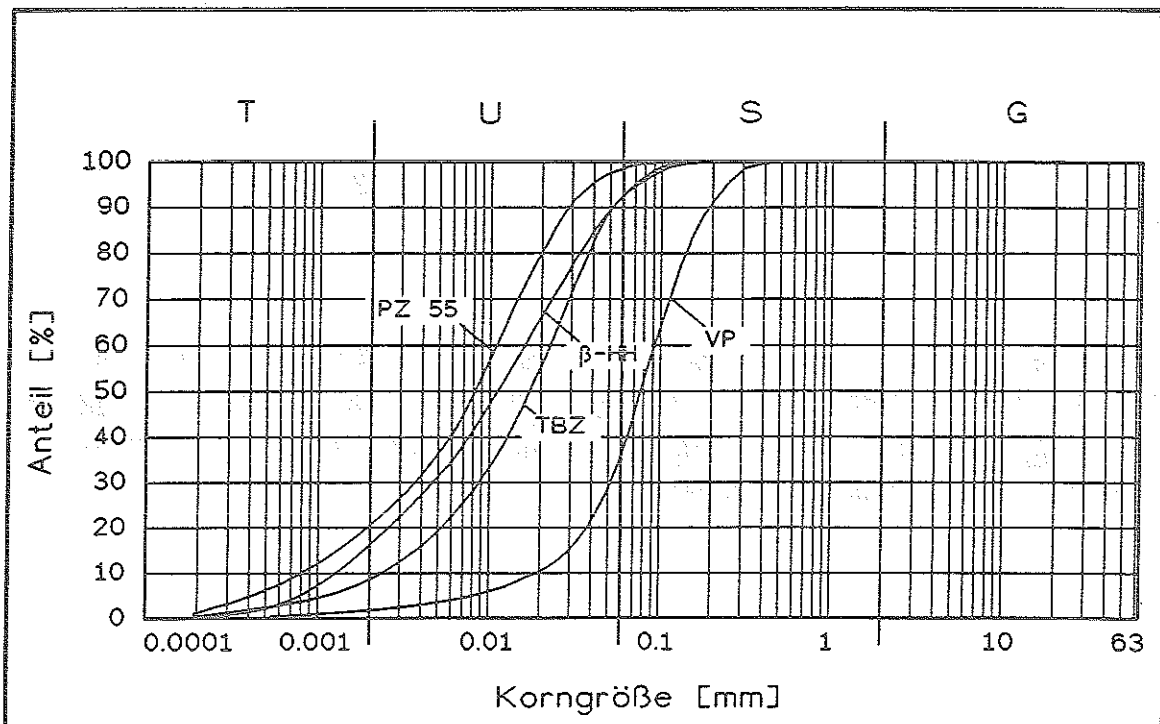


Abb. 20: Kornverteilungskurven der Bindemittel

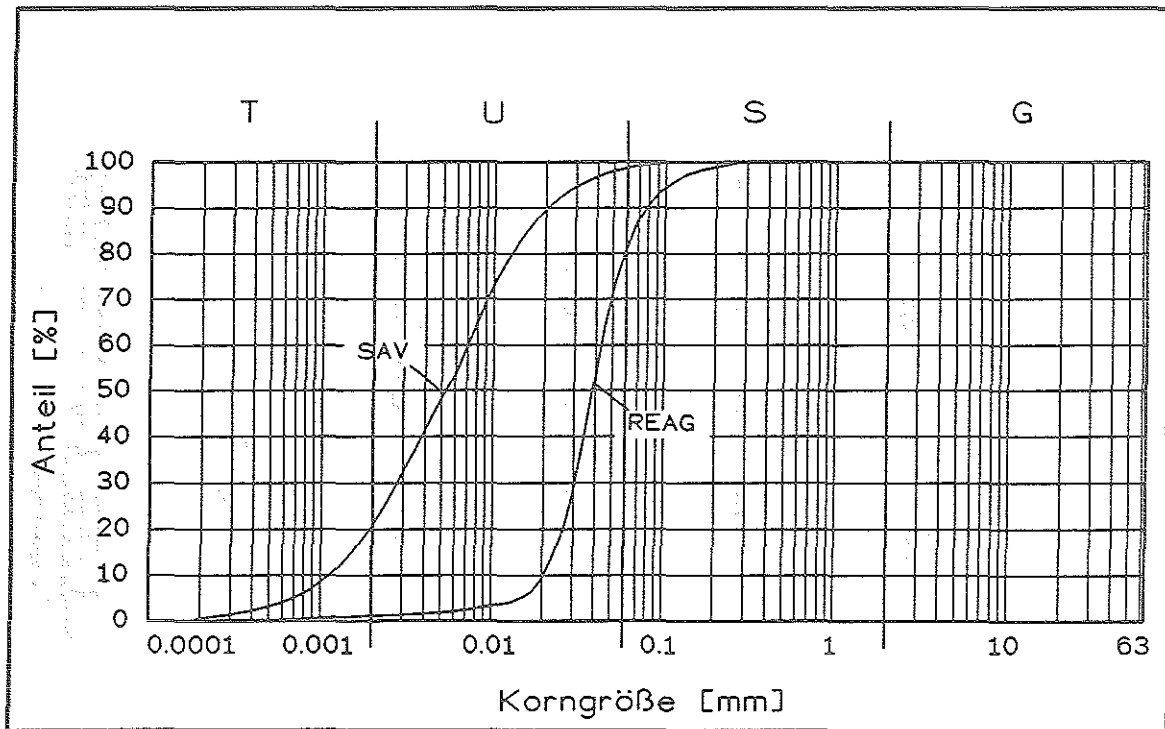


Abb. 21: Kornverteilungskurven der REA-Produkte

Bei den Mischungen FLA-TBZ, FLA-PZ55, WSAFLA-TBZ und WSAFLA-PZ55 wird durch den geringen Bindemittelzusatz die Kornverteilungskurve der Mischung nicht wesentlich verändert, so daß auf zusätzliche aufwendige Proctorversuche zur Ermittlung des optimalen Wassergehaltes verzichtet wurde. Für diese Mischungsrezepturen wurde daher der Wassergehalt der jeweiligen reinen Asche übernommen. In Abb. 22 ist beispielhaft die Kornverteilung der Mischung FLA-TBZ dargestellt.

Die Wirbelschichtbettasche ist mit einem Ungleichförmigkeitsgrad von 2,63 bei einem Krümmungsgrad von ca. 1 als sehr enggestuft zu bezeichnen (Tab. 38). Dies erklärt auch ihre schlechte Verdichtbarkeit (Abschnitt 7.3).

Durch Zugabe von feinkörnigem Zement bzw. REAG oder SAV und Zement erhält man Mischungen, die sich aufgrund ihrer weitgestuften Kornverteilung (Abb. 23 - 25) wesentlich besser verdichten lassen. Dies zeigen auch die deutlich höheren Ungleichförmigkeitsgrade. Aufgrund der besseren Verdichtung ist zu erwarten, daß die aus diesen Gemischen hergestellten Proctorkörper auch eine geringere Durchlässigkeit haben als Proben aus unbehandelter Asche (siehe Abschnitt 7.6).

Die Zugabe von Zement zur FLA bzw. WSAFLA führt nur zu unbedeutenden Änderungen des Ungleichförmigkeits- bzw. Krümmungsgrades.

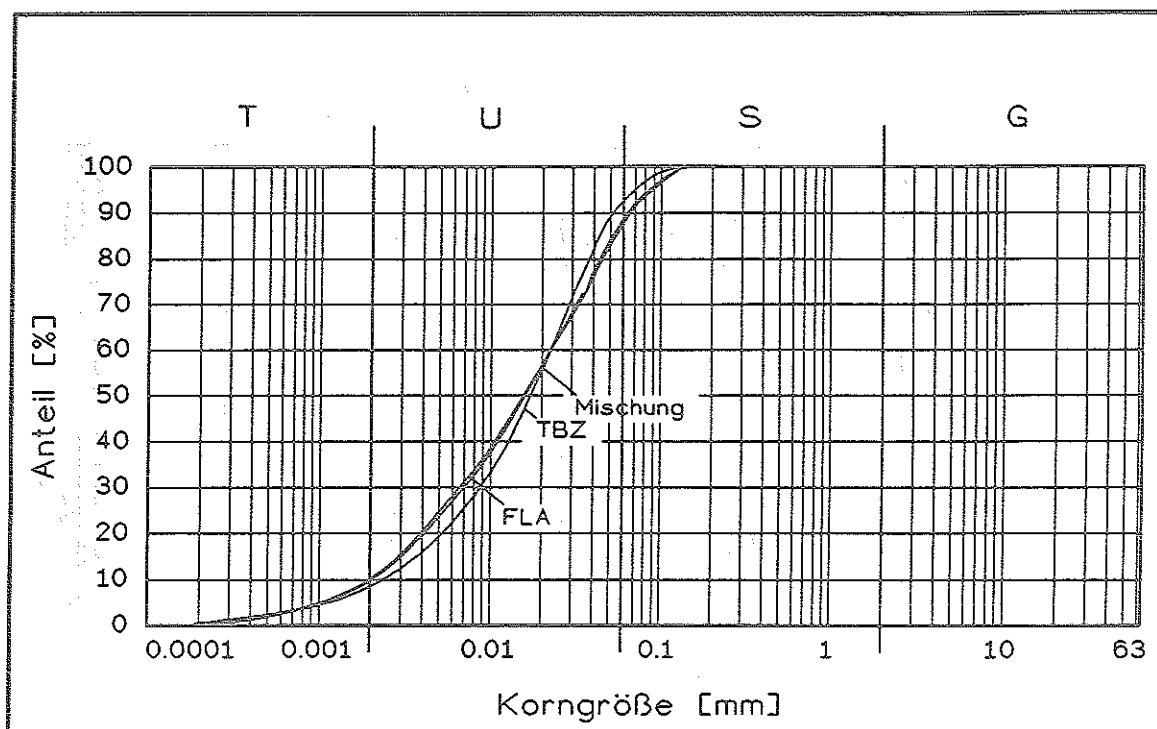


Abb. 22: Kornverteilungskurve FLA-TBZ

Tabelle 38: Kornverteilungsparameter der untersuchten Produkte und Mischungen

Probe	d_{60} [μm]	d_{10} [μm]	d_{30} [μm]	U [-]	C_c [-]
FLA	22,55	1,98	6,64	11,38	0,98
WSAFLA	23,00	2,50	7,96	9,00	1,10
WSAB	1140	432	704	2,63	1,01
TFA	6,51	1,03	2,60	6,31	1,01
TBZ	22,69	2,38	8,76	9,53	1,42
PZ55	10,96	0,80	3,67	13,54	1,52
HH	16,03	1,28	4,66	12,49	1,05
VP	92,73	19,27	51,83	4,81	1,50
REAG	43,23	20,54	30,48	2,11	1,05
SAV	7,09	1,13	2,77	6,24	0,95
FLA-TBZ	22,58	2,03	7,06	11,07	1,08
FLA-PZ55	19,07	1,61	5,85	11,78	1,11
WSAFLA-TBZ	22,92	2,52	8,12	9,08	1,14
WSAFLA-PZ55	19,85	2,02	6,77	9,82	1,14
WSAB-TBZ	936,95	17,18	480,84	54,51	14,35
WSAB-PZ55	936,95	8,24	480,84	113,62	29,92
WSAB-REAG-TBZ	192,44	13,44	33,26	14,31	0,42
WSAB-REAG-PZ55	192,37	7,13	30,27	26,98	0,66
WSAB-SAV-TBZ	110,11	1,97	7,43	55,77	0,25
WSAB-SAV-PZ55	98,53	1,61	6,15	60,88	0,23

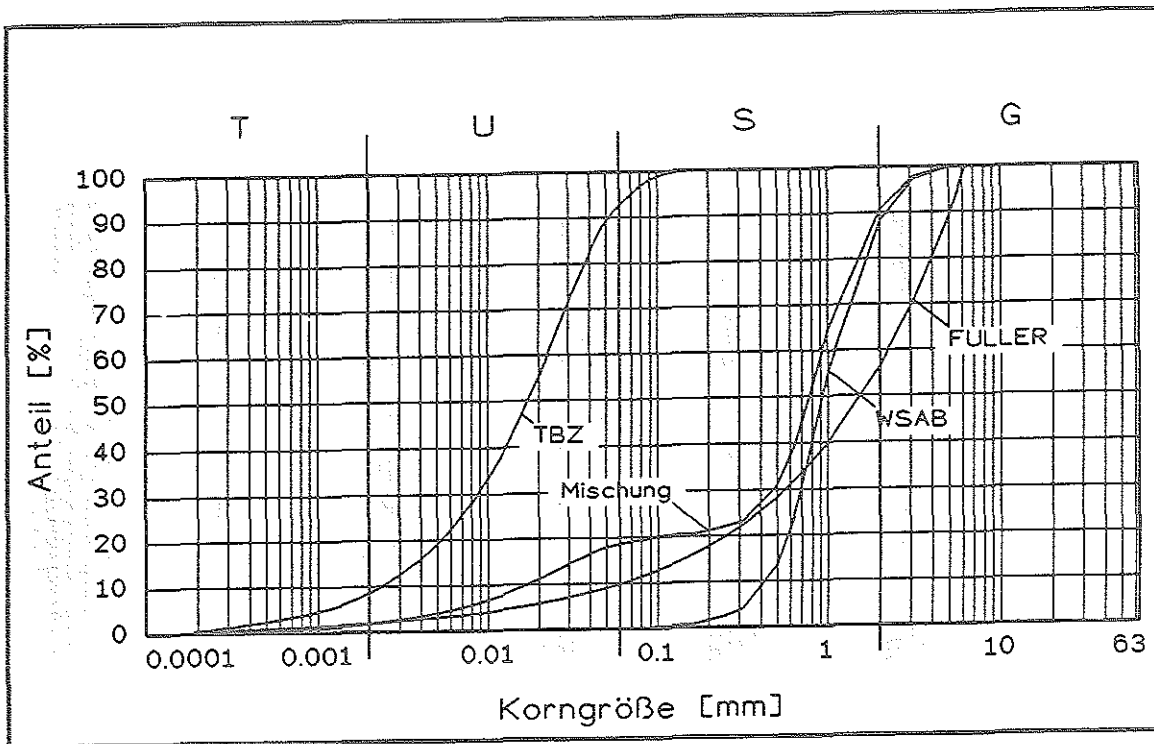


Abb. 23: Kornverteilungskurve der Mischung WSAB-TBZ

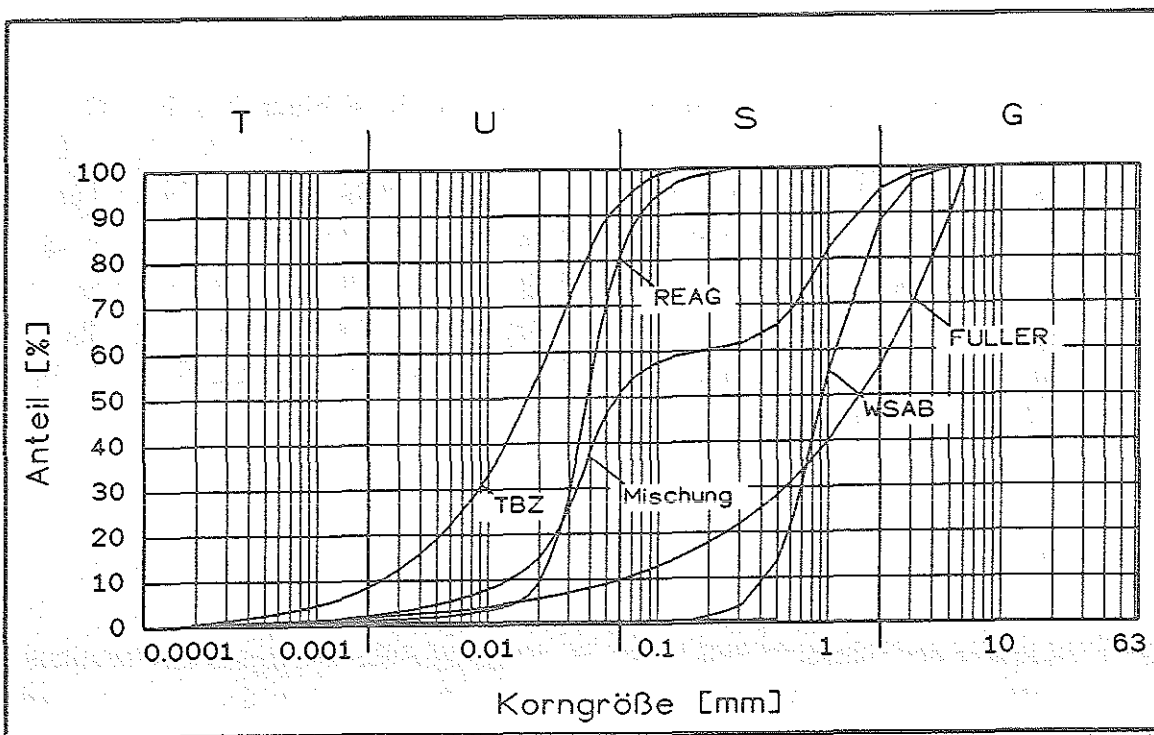


Abb. 24: Kornverteilungskurve der Mischung WSAB-REAG-TBZ

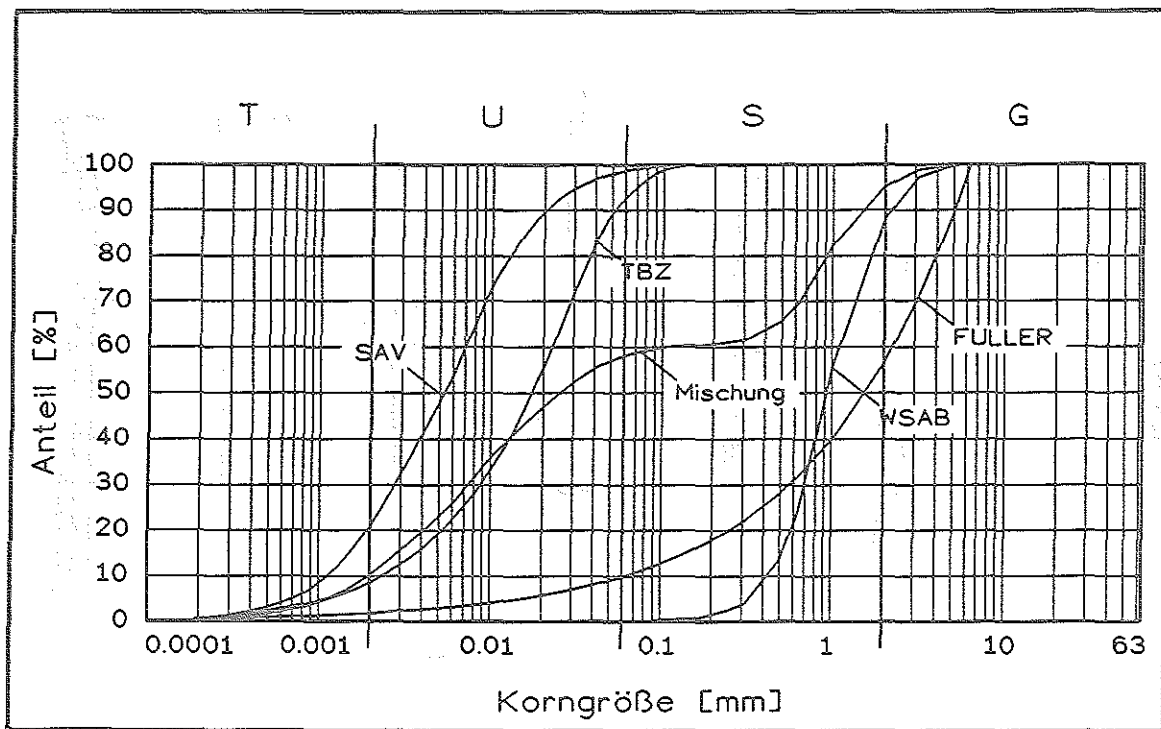


Abb: 25: Kornverteilungskurve der Mischung WSAB-SAV-TBZ

Die für WSAB gewählten Mischungsrezepturen lassen sich hinsichtlich ihrer Kornverteilung durchaus noch optimieren; dies war jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit. Als Ergebnis kann aber festgestellt werden, daß durch Zugabe von feinkörnigem Material eine weitgestufte Kornverteilung der Mischung erzielt werden kann. Die Fullerkurve ist wegen der splittigen, kantigen Kornform der Wirbelschichtbettasche WSAB nicht dazu geeignet, Mischungen mit optimalen Verdichtungseigenschaften darzustellen und zu beschreiben. Es finden sich vielmehr abweichend von der Fuller-Verteilung Mischungen mit deutlich höheren Ungleichförmigkeitsgraden.

7.3 Proctordichte

Die Proctorkurve der Schmelzkammerflugasche ist in der Abb. 26 dargestellt. Bei einem optimalen Wassergehalt von 19,5 % wird eine Trockendichte von $1,46 \text{ g/cm}^3$ erreicht, die bei den zementhaltigen Mischungen (FLA-TBZ, FLA-PZ55) wegen der deutlich höheren Dichte des Zementes geringfügig auf Werte von $1,48\text{-}1,49 \text{ g/cm}^3$ ansteigt.

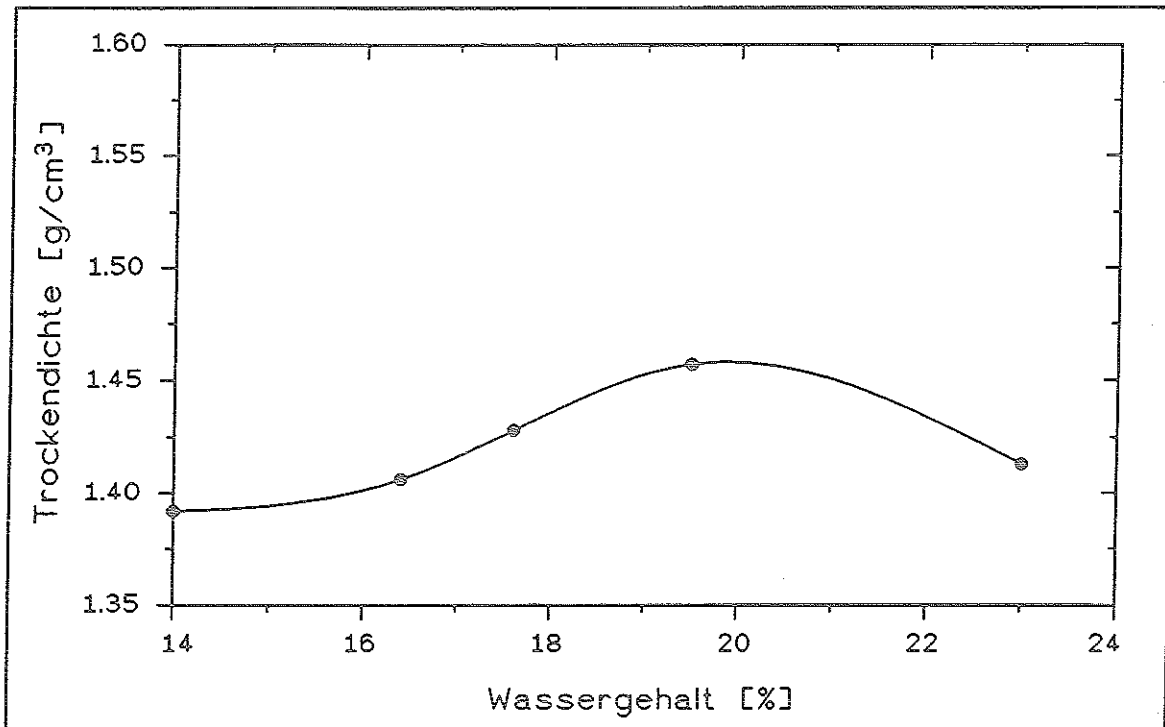


Abb. 26: Proctorkurve FLA

Abb. 27 zeigt die Proctorkurve der WSAB. Die Wirbelschichtbettasche lässt sich nur sehr schwer verdichten. Die maximal erreichbare Trockendichte beträgt $1,29 \text{ g/cm}^3$ bei einem Wassergehalt von 26 %. Der Sättigungsgrad liegt deutlich unter 80 %.

Die Zugabe von Zement, REAG bzw. SAV zur WSAB führt zu Mischungen, die sich deutlich besser verdichten lassen als die reine Bettasche. Der optimale Wassergehalt (z.B. 17,5 % bei der Mischung WSAB-TBZ, Tabelle 39) nimmt wegen des niedrigeren Porenanteils deutlich ab. Bei höheren Wassergehalten kommt es zum Austritt von Wasser; wegen der Inkompressibilität des Wassers lässt sich der Verdichtungsgrad nicht weiter steigern.

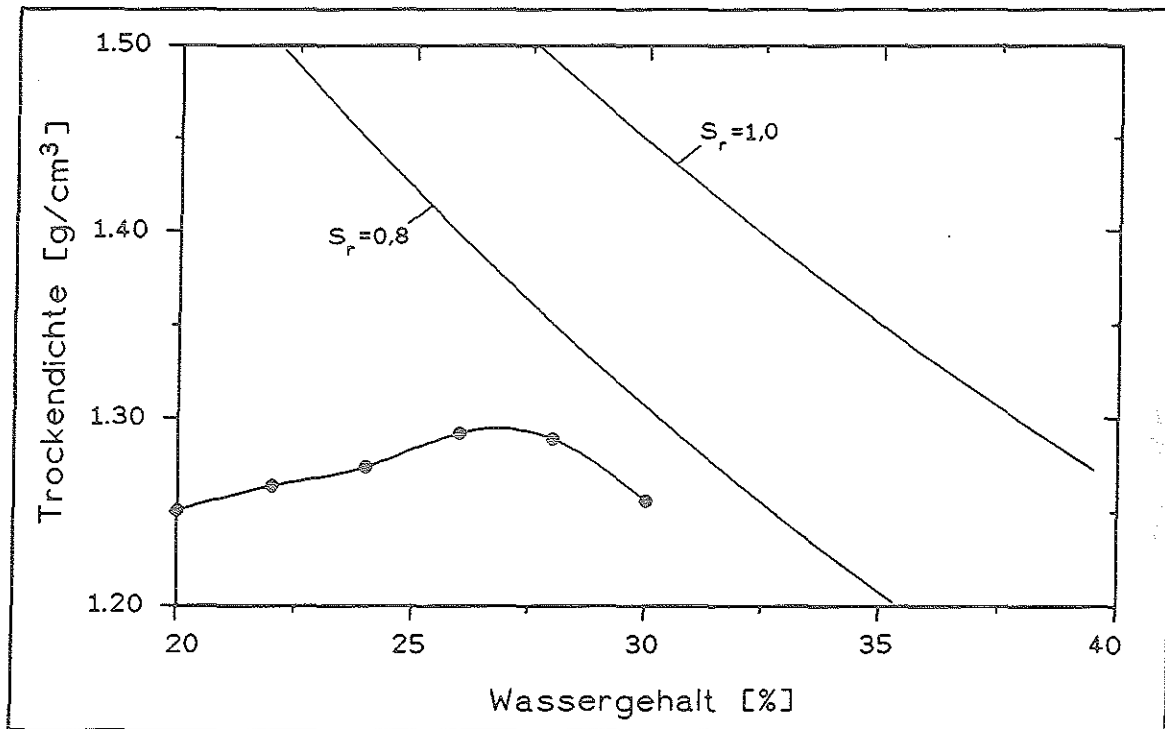


Abb. 27: Proctorkurve WSAB

Tabelle 39: Änderung des Wassergehaltes in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischung

Mischung	Trockendichte [g/cm ³]	Wassergehalt [%]
WSAB	1,29	26,0
WSAB-TBZ	1,68	17,5
WSAB-REAG-TBZ	1,66	15,0
WSAB-SAV-TBZ	1,33	25,0

Die Verdichtungskurve der Wirbelschichtflugasche geht aus Abbildung 28 hervor. Wegen des hohen Kohlenstoffanteils hat die Asche ein hohes Wasserbindevermögen und verhält sich wie ein Schwamm. Der optimale Wassergehalt liegt bei 48,4 %. Charakteristisch für Aschen mit hohen Kohlenstoffgehalten ist die niedrige Trockendichte; sie liegt bei der WSAFLA bei 0,93 g/cm³.

Wegen der ähnlichen Kornverteilungskurven von WSAFLA, TBZ und PZ55 (Abschnitt

7.2) bzw. wegen der geringen Bindemittelanteile wurde auf eine Proctoroptimierung der Mischungen verzichtet.

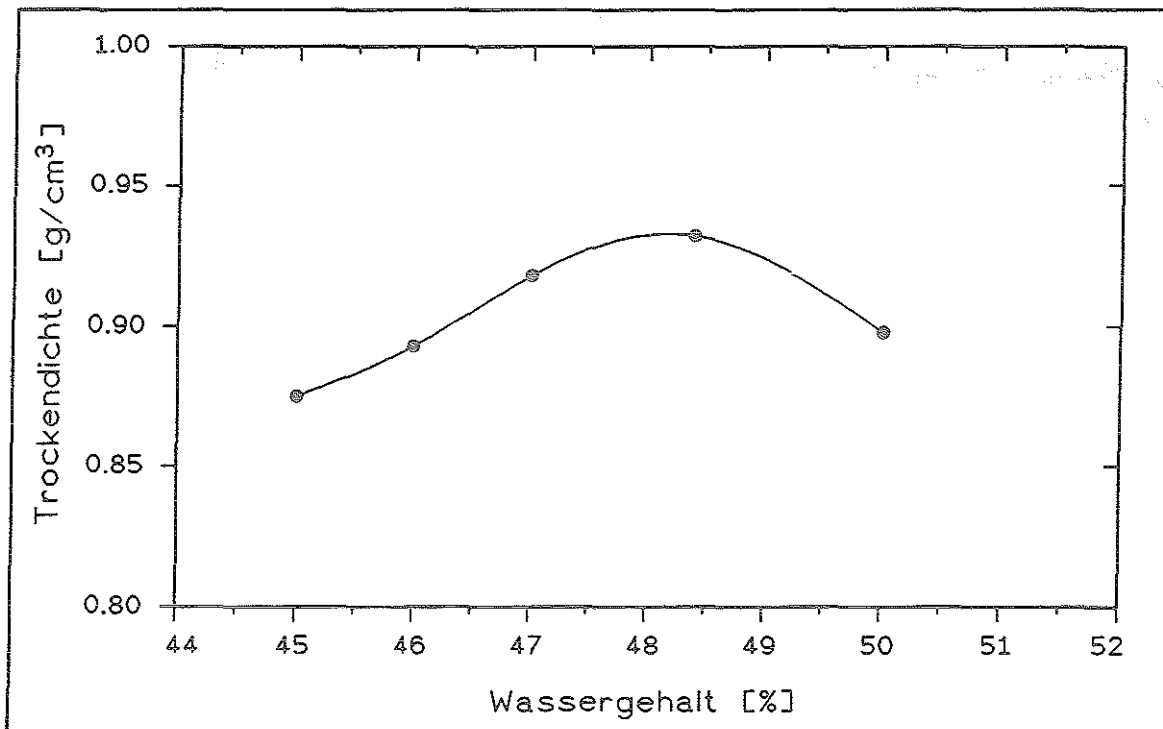


Abb. 28: Proctorkurve WSAFLA

Bei der Tuchfilterasche war die Ermittlung der Proctordichte und des optimalen Wassergehaltes wegen der spezifischen Eigenschaften der Asche (insbesondere Feinheit und Wasserbindevermögen) nicht möglich. Eine geringe Wasserzugabe führte zunächst zu einer erheblichen Volumenreduktion; die Asche fiel in sich zusammen. Bei weiterer Wasserzugabe ergab sich eine zähe, plastische Masse mit starken Kohäsionseigenschaften, die sich nicht mehr verdichten ließ. Die starke Volumenreduktion ist vermutlich in der brückenartigen Struktur begründet, die der Asche im Gewebefilter aufgeprägt wird und die bei geringer Wasserzugabe bereits weitestgehend zerstört wird. Bei weiterer Wasserzugabe ergibt sich aus den sehr feinen Aschepartikeln eine hochviskose Masse.

Es kann festgestellt werden, daß eine bodenmechanische Charakterisierung der Tuchfilterasche aufgrund ihrer Materialeigenschaften nicht möglich ist. Sieht man von den eluierbaren Schwermetallen ab (siehe Abschnitt 7.7.1.4), scheidet dadurch eine Verwertung z.B.

im Straßenbau aus. Darüber hinaus läßt sich die Tuchfilterasche aber auch nicht hohlraumarm in eine Deponie einbauen, wie in Abschnitt 9.6.4.1, Punkt e der TA Abfall gefordert wird; die TFA muß vielmehr zunächst vorbehandelt werden.

Die Proctorkurven für die beiden Rauchgasreinigungsrückstände REAG und SAV sind in den Abbildungen 29 und 30 dargestellt. Beim REA-Gips wird das Proctoroptimum bei einem Wassergehalt von 20,3 % und einer Trockendichte von $1,39 \text{ g/cm}^3$ erreicht.

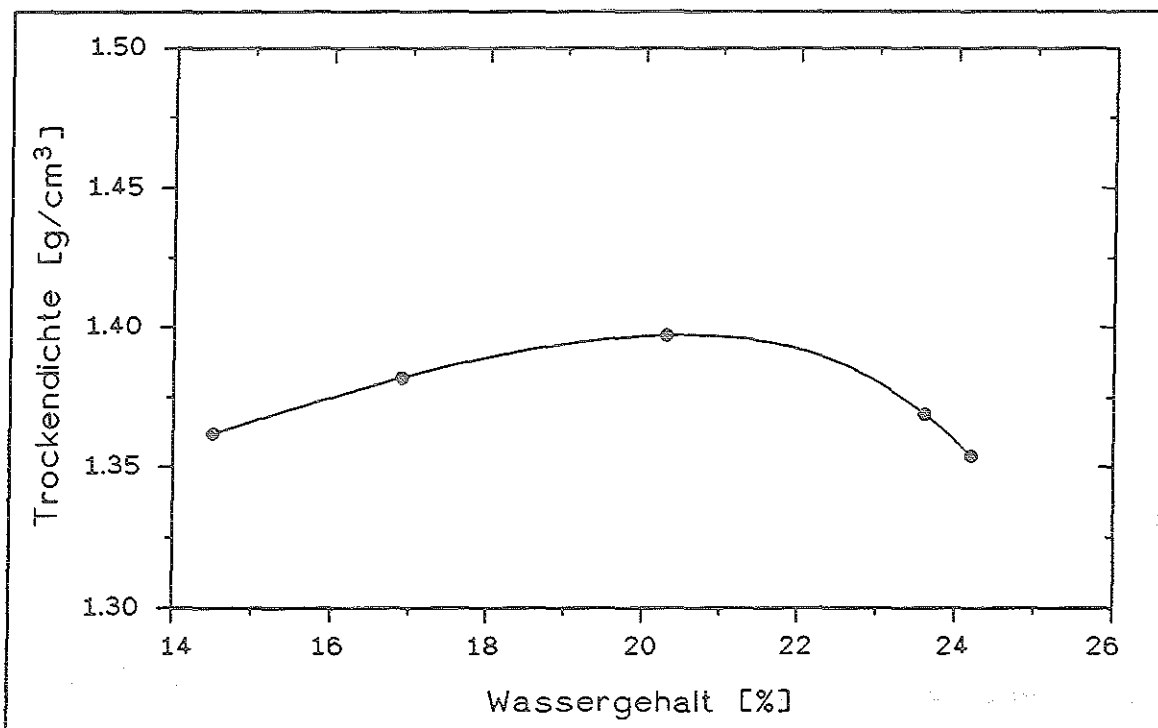


Abb. 29: Proctorkurve REAG

Der Wasseranspruch des SAV ist wegen der Feinheit deutlich höher. Das Proctoroptimum liegt bei einem Wassergehalt von 40,3 % und einer Trockendichte von ca. $1,18 \text{ g/cm}^3$. In Abb. 30 sind zusätzlich die Sättigungskurven für einen Sättigungsgrad S_r von 0,8 bzw. 1,0 eingetragen. Es wird deutlich, daß der Anteil luftgefüllter Poren im verdichteten Material sehr gering ist.

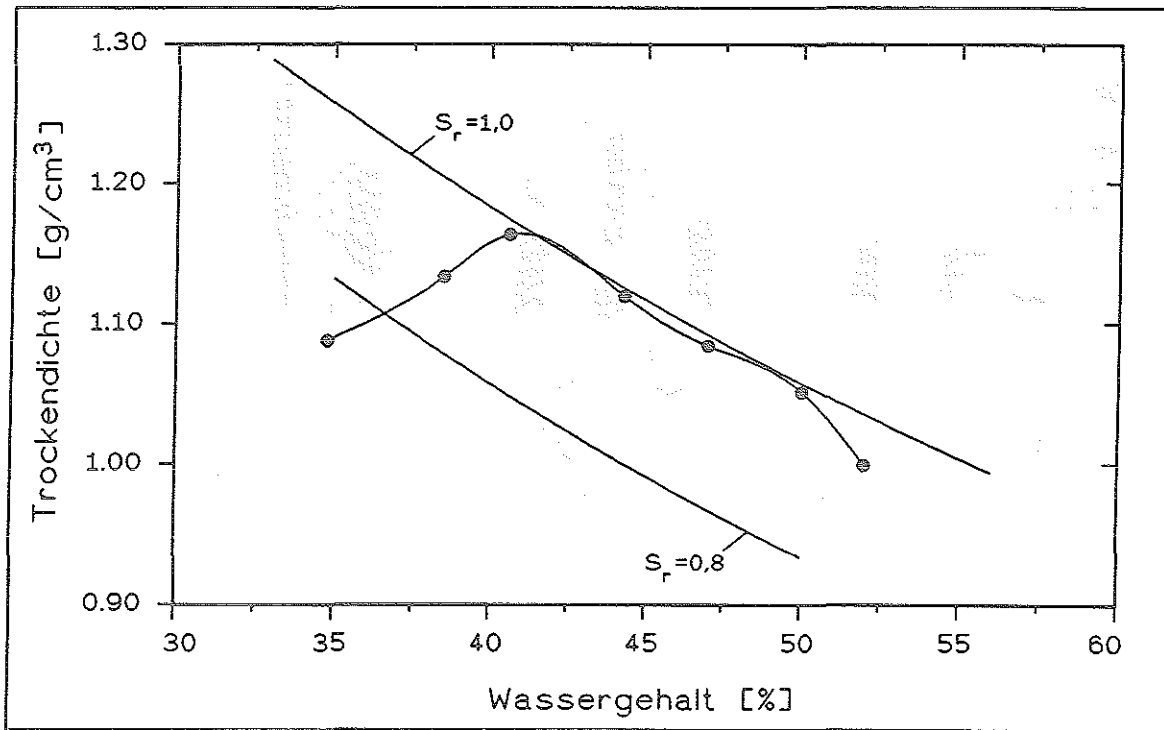


Abb. 30: Proctorkurve SAV

7.4 Einaxiale Druckfestigkeit

Bei der Bestimmung der einaxialen Druckfestigkeiten wurde zunächst die Festigkeitsentwicklung des reinen Zementes ohne Aschezugabe in Abhängigkeit von der Aushärtezeit ermittelt (Abb. 31). Dabei galt es auch den Einfluß des REA-Abwassers auf die Entwicklung der Druckfestigkeit zu untersuchen.

Die Druckfestigkeit steigt mit zunehmender Aushärtezeit an. Der Wasser/Zement-Wert (W/Z), d.h. die zugegebene Menge an Wasser bzw. Flüssigkeit bezogen auf das Zementgewicht wirkt sich ebenso auf die Druckfestigkeit aus (siehe TBZ mit W/Z=0,4 und W/Z=0,35 nach einer Aushärtezeit von 1 Tag). Aufgrund der höheren Mahlfeinheit liegen die Festigkeiten des PZ 55 höher als die des TBZ.

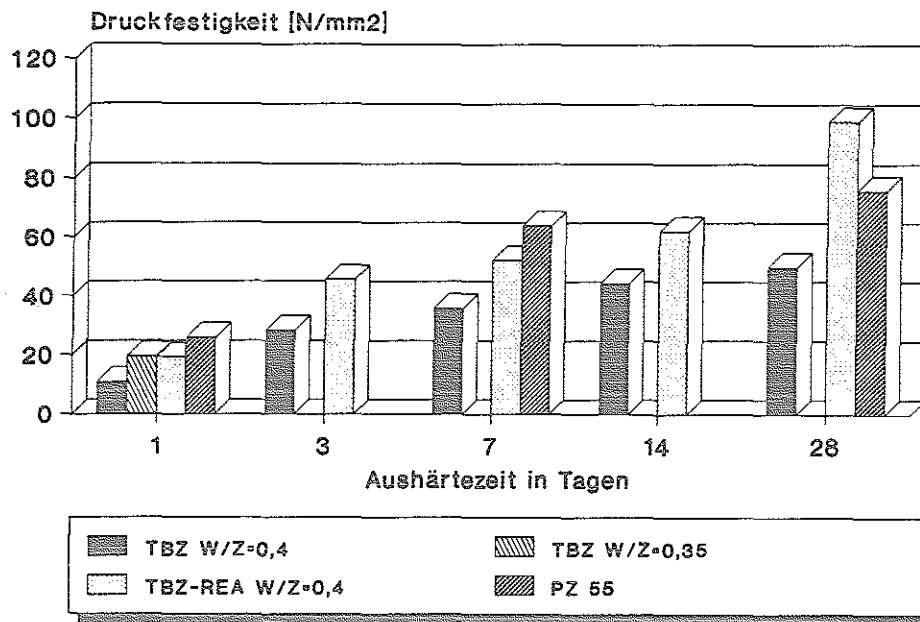


Abb. 31: Festigkeitsentwicklung verschiedener Zementsuspensionen

Durch Verwendung von REA-Abwasser kann die Druckfestigkeit des TBZ deutlich gesteigert werden. Bei gleicher Rezeptur ($W/Z=0,4$) weist der mit REA-Abwasser angerührte TBZ nach eintägiger Aushärtezeit fast doppelt so hohe Druckfestigkeiten auf wie der mit vollentsalztem Wasser angemischte Zement. Die festigkeitssteigernde Wirkung des REA-Abwassers hält mit fortschreitender Aushärtezeit an. Nach 28 tägiger Lagerung liegt die Druckfestigkeit des mit REA-Abwasser angemischten TBZ sogar höher als die des PZ 55. Dieser positive Effekt wurde zum Anlaß genommen, die Druckfestigkeitsentwicklung auch an Mischungen mit Asche bzw. REA-Produkten zu untersuchen. Auch bei diesen Proben bewirkte die Verwendung von REA-Abwasser eine mehr oder weniger starke Steigerung der Druckfestigkeit. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 32 - 36 dargestellt.

Die Druckfestigkeit nimmt auch hier mit fortschreitender Aushärtezeit zu. Die Druckfestigkeiten nach 1-tägiger Aushärtung liegen zwischen $3,1$ und $3,7 \text{ N/mm}^2$ und überschreiten deutlich die für eine Befahrbarkeit des Deponates einzuhaltenen Werte. Auch die für eine Verwertung als Versatzbaustoff im Steinkohlenbergbau einzuhaltenen noch strengeren Anforderungen ($2,5 \text{ N/mm}^2$) werden bereits nach 24 h Aushärtezeit erfüllt. Die Zugabe von REA-Abwasser anstatt vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) führt zu einer Festigkeitssteigerung von $16,1 \%$.

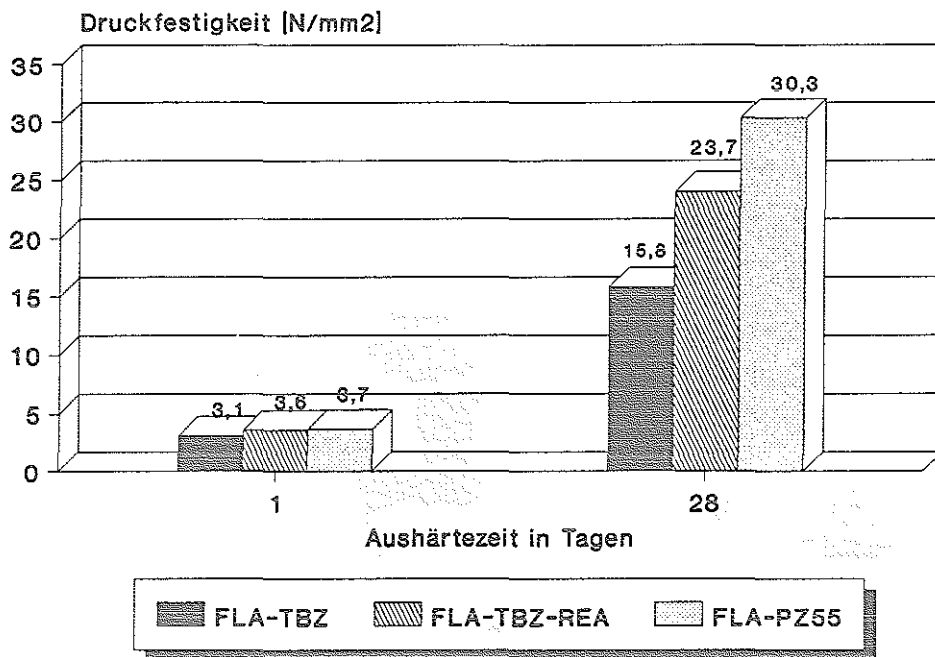


Abb. 32: Festigkeitsentwicklung der verfestigten FLA

Nach 28-tägiger Aushärtung kommt die höhere Mahlfeinheit des PZ 55 und die dadurch bedingte schnellere Hydratation jedoch stärker zum Tragen. Dies äußert sich in einer im Vergleich zum TBZ höheren Druckfestigkeit. Dennoch bewirkt die Zugabe von REA-Abwasser eine um ca. 28 % höhere Druckfestigkeit gegenüber der mit VE-Wasser (VE = vollentsalzt) angesetzten TBZ-Mischung.

Bei der Wirbelschichtflugasche erreichen die mit REA-Abwasser angerührten Mischungen die höchsten Druckfestigkeiten (Abb. 33), die sogar höher liegen als die Festigkeiten der PZ 55-haltigen Mischungen. Die Festigkeitsteigerungen durch die Zugabe von REA-Abwasser betragen 14,3 % (nach 1 Tag) bzw. 16,7 % (nach 28 Tagen).

Bei der Wirbelschichtbettasche beträgt die Festigkeitszunahme durch Zugabe von REA-Abwasser 10,3 % nach 1-tägiger Aushärtung bzw. 22,2 % nach einer Aushärtezeit von 28 Tagen. Während die mit PZ 55 angerührten Proben anfänglich mit 12,4 N/mm² die höchsten Werte liefern, weisen die mit REA-Abwasser angesetzten Mischungen nach 28 Tagen deutlich höhere Festigkeiten auf (Abb. 34).

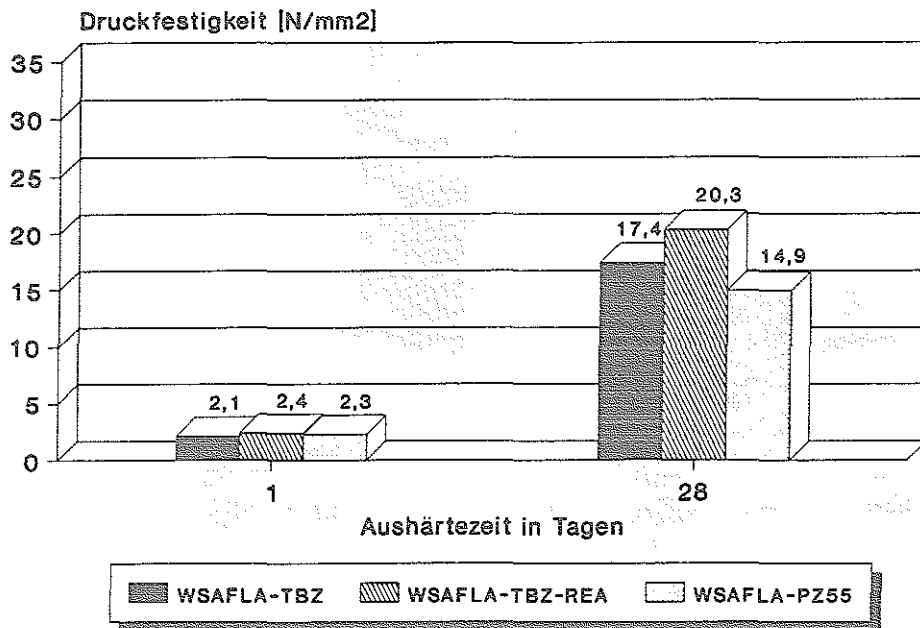


Abb. 33: Festigkeitsentwicklung der verfestigten WSAFLA

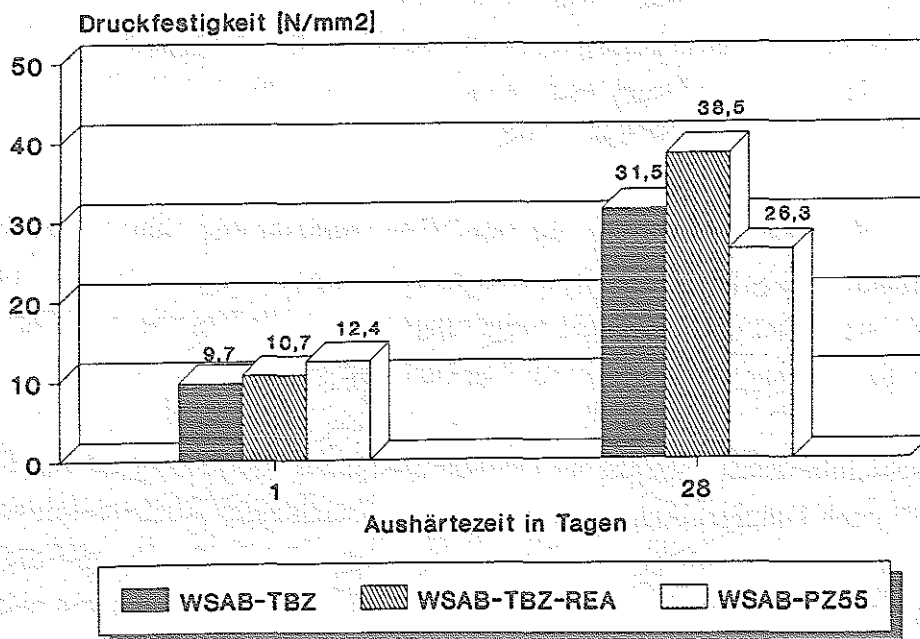


Abb. 34: Festigkeitsentwicklung der verfestigten WSAB

Bei den Mischungen, bei denen 50% der Wirbelschichttasche durch REA-Gips ersetzt sind, ergeben sich im Vergleich zu den Proben ohne REA-Gips bei Kurzzeitlagerung nur geringfügig niedrigere Festigkeiten. Bei den 28 Tage gelagerten Proben wird der Festigkeitsunterschied deutlicher. Hier liegen die Druckfestigkeiten der Proben mit REA-Gips um bis zu 50 % niedriger (Abb. 34 und 35). Gleichwohl ist die Festigkeitssteigerung durch Zugabe von REA-Abwasser auch hier zu beobachten (Abb. 35).

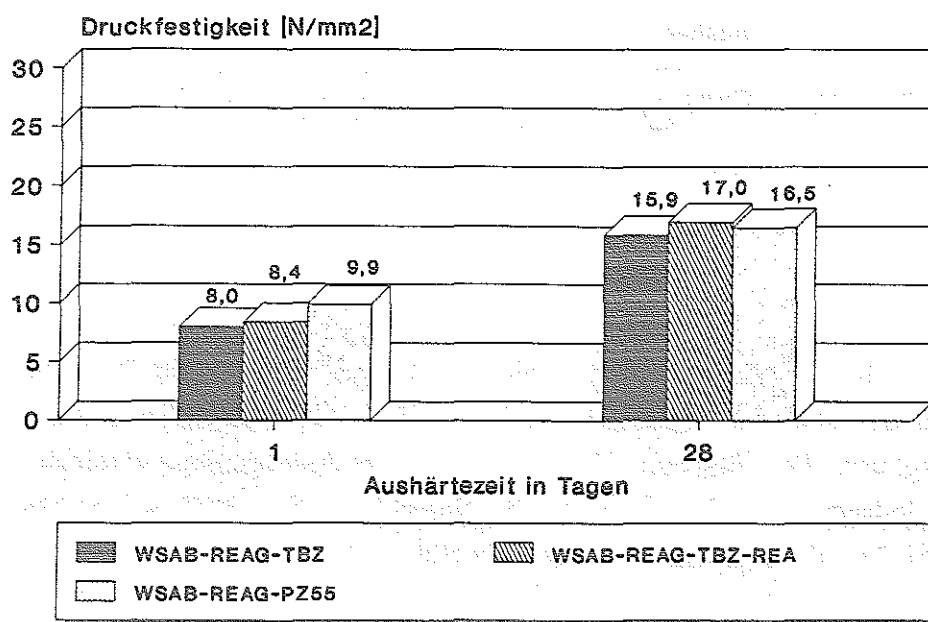


Abb. 35: Festigkeitsentwicklung verfestigter WSAB-REAG-Gemische

Die Festigkeitsentwicklung der SAV-haltigen Mischungen ist in Abb. 36 dargestellt. Deutlich wird die erhebliche Abnahme der Frühfestigkeit; die Festigkeiten sind dennoch so hoch, daß eine Befahrbarkeit des Deponiekörpers gewährleistet ist.

Nach 28-tägiger Aushärtung werden nur etwa 25 % der Druckfestigkeit gemessen, die die Mischungen ohne SAV erzielen (Abb. 34 und 36).

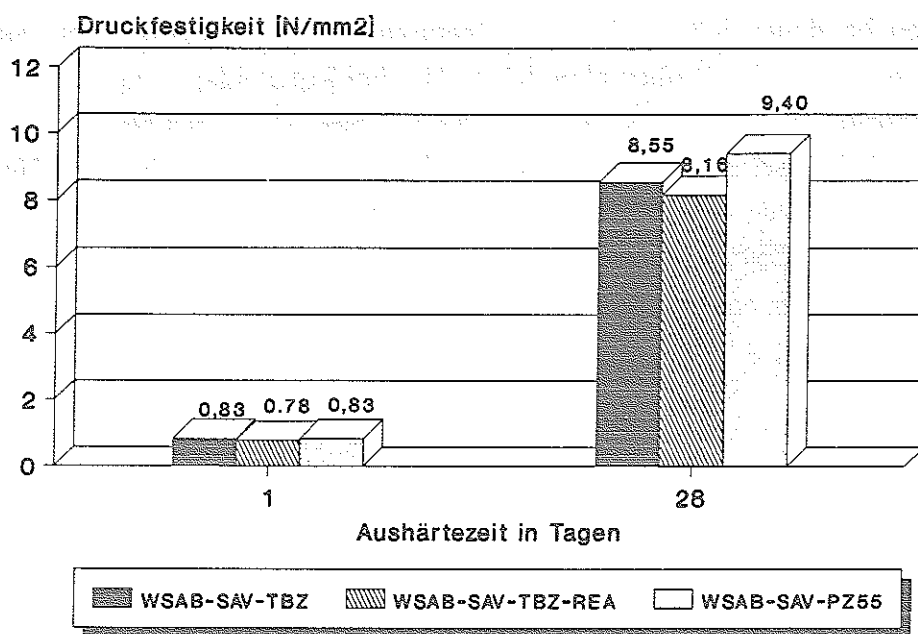


Abb. 36: Festigkeitsentwicklung verfestigter WSAB-SAV-Gemische

Erwähnt werden sollte, daß der für eine optimale Verdichtung erforderliche Wassergehalt in der Regel niedriger ist als die Wassermenge, die für eine vollständige Hydratation des Zementes benötigt wird. Dies führt u.U. dazu, daß die in der Anfangsphase erreichbare Druckfestigkeit niedriger ist als dies bei einem für eine vollständige Hydratation erforderlichen Wassergehalt der Fall wäre. Andererseits zeigt sich am Beispiel der Mischung WSAB-TBZ, daß durch die Verdichtung und das Aneinanderrücken der Teilchen die Druckfestigkeit erhöht wird (Abb. 37).

Die geringen Druckfestigkeiten bei der WSAFLA sind vermutlich in dem hohen organischen Anteil begründet. Bei dem eingestellten Wassergehalt von 48,4 % sollte eigentlich eine vollständige Hydratation möglich sein. Der hohe Kohlenstoffgehalt behindert jedoch die Hydratation des Zementes und das Aneinanderrücken der Asche- bzw. Bindemittelpartikel und damit die Ausbildung einer festigkeitsbildenden Struktur.

Während - wie in der Literatur /108,109/ beschrieben - ein Glühverlust von weniger als 9 Gew.-% das Festigkeitsverhalten von Asche-Zement-Gemischen nicht wesentlich beeinflusst, führen höhere Glühverluste offenbar zu erheblichen Festigkeitseinbußen.

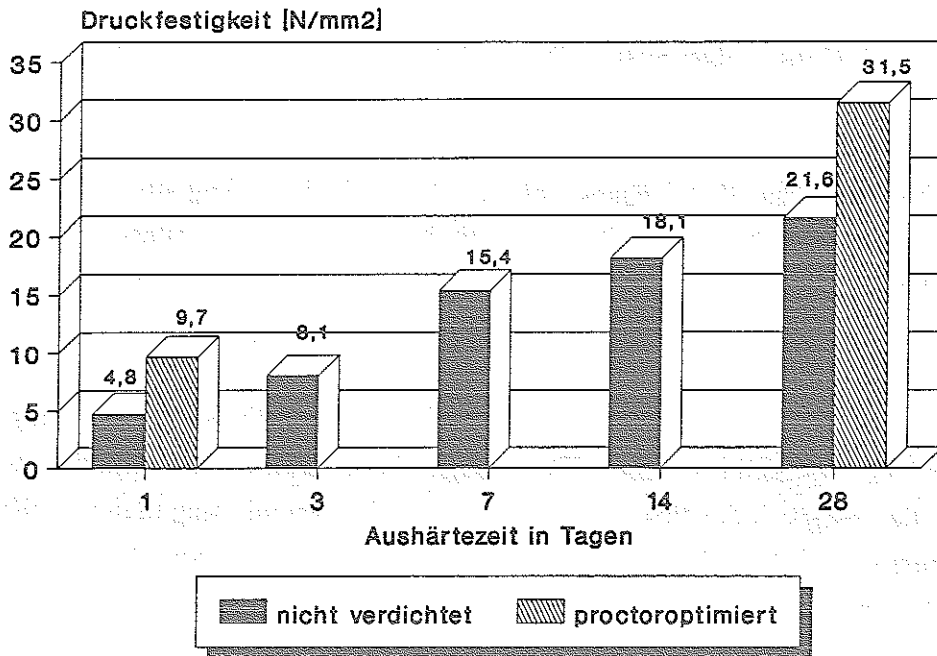


Abb. 37: Einfluß der Verdichtung auf die Festigkeitsentwicklung am Beispiel der Mischung WSAB-TBZ

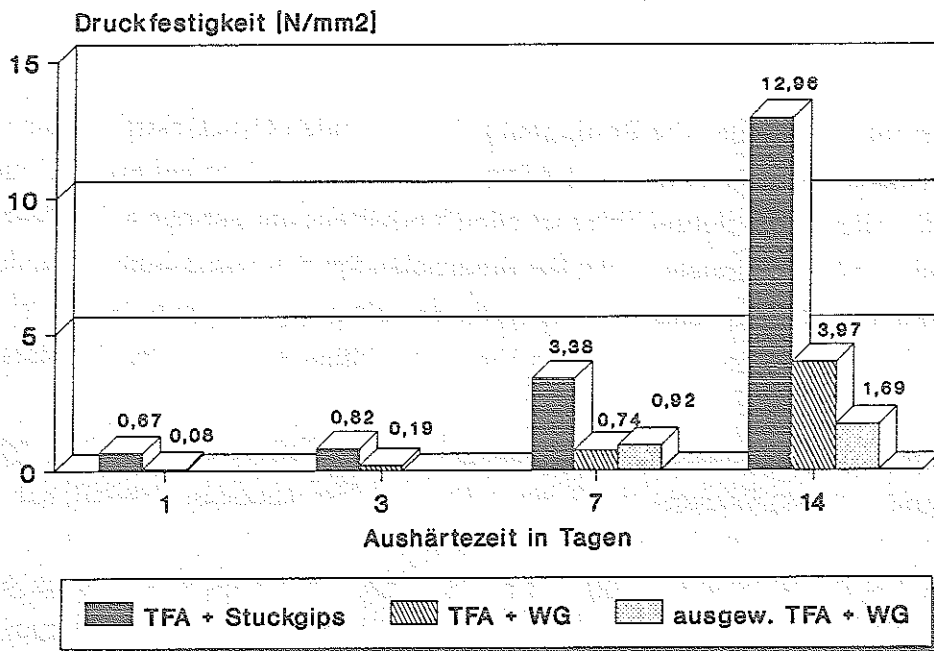


Abb. 38: Entwicklung der Druckfestigkeit der verfestigten TFA

Die Festigkeitsentwicklung einiger ausgewählter TFA-Mischungen geht aus Abb. 38 hervor.

Die mit Stuckgips verfestigte TFA-Lösung weist bereits nach einem Tag ausreichende Festigkeiten auf, die mit fortschreitender Aushärtezeit deutlich ansteigen. Wegen des schlechten Auslaugverhaltens in der Triaxialzelle wurde diese Rezeptur jedoch nicht weiter untersucht.

Die Frühfestigkeiten der mit Wasserglas verfestigten Tuchfilterasche sind sehr gering. Die ausgewaschene TFA läßt sich erst nach 7 Tagen entformen. Mit fortschreitender Wasserabgabe nimmt die Festigkeit der Proben jedoch zu. Für die Deponierung bedeutet dies, daß die Deponate zunächst trocknen müssen und erst dann in den Deponiekörper eingebaut werden können.

Auf eine Bestimmung der Druckfestigkeiten der Mischungen TFAA-PZ 55 bzw. TFAL-TBZ wurde verzichtet, da das Auswaschen, Trocknen und anschließende Verarbeiten größerer Mengen Tuchfilterasche sich im Labor als zeitaufwendig darstellte. Die beim Bohren der plugs für die Porenradienverteilung registrierten Eindringwiderstände lassen aber auf eine relativ hohe Druckfestigkeit der zementverfestigten Tuchfilterasche schließen.

Es kann festgestellt werden, daß die Bestimmung der einaxialen Druckfestigkeit zur Beurteilung der mechanischen Eigenschaften des Deponates, insbesondere bei hydraulisch aushärtenden Materialien, die aufgrund ihres spröden Verhaltens nur geringe axiale Verformungen aufweisen, völlig ausreichend ist. Bei dreiaxialen Spannungszuständen, die dem realen Zustand in der Deponie entsprechen, ist die Druckfestigkeit wegen der "Stützwirkung" durch den Seitendruck noch um ein Vielfaches höher als bei einaxialer Belastung.

Bei der Belastung tritt das Versagen der Probe bei Überschreiten der Scherspannung, die ihr Maximum unter einem Winkel von 45° gegenüber der Horizontalen erreicht, auf.

Während des Versuches kommt es daher mit zunehmender Belastung zu seitlichen Abplatzungen, die den Proben bei Erreichen des Bruchzustandes ein kegelförmiges Aussehen verleihen. Besonders deutlich wurde dies bei den zylindrischen Proben mit einem Durchmesser von 100 mm. In Abb. 39 ist ein Prüfkörper aus zementverfestigter Wirbelschichtbettasche nach erfolgtem Bruch dargestellt.

Im Idealfall nimmt die Probe die Gestalt zweier mit der Spitze zueinander gerichteter Kegel an.

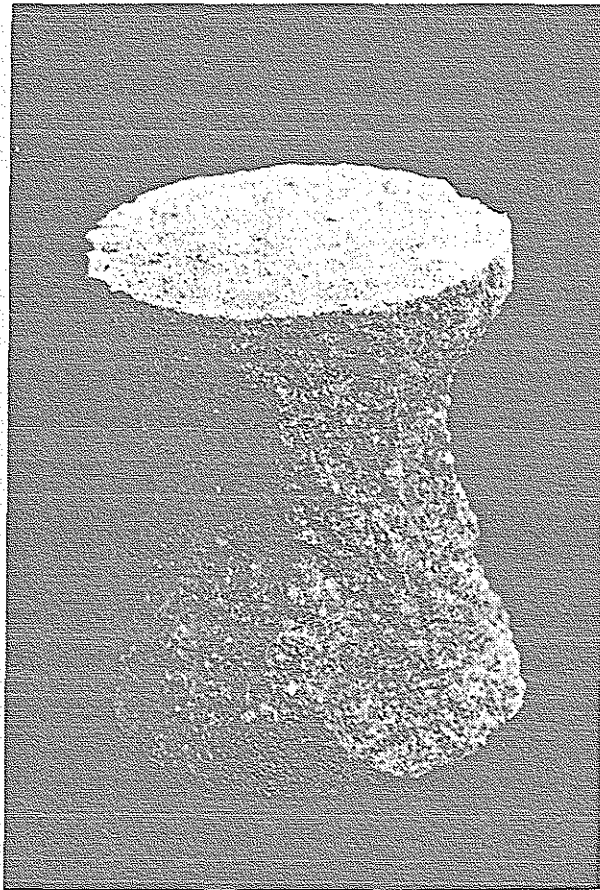


Abb. 39: Bruchkegel bei einer zylindrischen Probe aus zementverfestigter Wirbelschichtbettasche

Zusammenfassend ist festzustellen, daß durch die Zugabe von REA-Abwasser die mechanischen Eigenschaften bei unveränderter Rezeptur erheblich verbessert werden. Durch Zugabe von feinstkörnigem Material (wie z.B. REA-Gips oder SAV-Produkt) kann die axiale Verformbarkeit der verfestigten Wirbelschichtbettasche deutlich reduziert werden (Tab. 40). Dies ist bei Einsatz als Versatzmaterial im Bergbau von Bedeutung.

Tabelle 40: Axiale Verformung bei verschiedenen WSAB-Mischungen

Mischung	Verformung [mm]	Verformung [%]
WSAB-TBZ	0,68	0,57
WSAB-REAG-TBZ	0,48	0,40
WSAB-SAV-TBZ	0,18	0,15

Die Ergebnisse der Druckfestigkeitsmessungen zeigen, daß die zementverfestigte Bettasche bzw. die Mischung aus Bettasche und REA-Gips als spättragende Baustoffe im Untertagebergbau eingesetzt werden können. Aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften können die verfestigten Mischungen mit FLA, WSAFLA, SAV und u.U. auch TFA als Versatzmaterialien im Bergbau eingesetzt werden, sofern die Ergebnisse der Durchlässigkeitsmessungen und der Auslauguntersuchungen nicht dagegen sprechen.

7.5 Scherfestigkeit

Für die Bestimmung der Scherparameter Reibungswinkel und Kohäsion wurde der anlagenfeuchte REA-Gips (Wassergehalt ca. 6 Gew.-%) verwendet. Aus dem Material wurden 4 Proben mit gleichem Verdichtungsgrad hergestellt und bei verschiedenen Seitendrücken $\sigma_3 = 50, 100, 200$ und 500 kN/m^2 untersucht. Die Ergebnisse des Scherversuches sind in Abb. 40 dargestellt.

Der REA-Gips weist eine Kohäsion von ca. 50 kN/m^2 auf, die aber, wie bei der Schmelzkammerflugasche, vermutlich nur temporär auftritt und beim Austrocknen verschwindet.

Das Material ist bis zu einem gewissen Grade plastisch; mit zunehmender Belastung kommt es zu einer "tonnenförmigen" Deformation und Ausbauchung des ursprünglich zylindrischen Prüfkörpers (siehe Abb. 41). Die Ursache für diese begrenzte Deformation ist beim REA-Gips in der Schichtstruktur des Calcium-Dihydrates zu sehen, bei der Pakete aus jeweils einem Calciumsulfat-Netz, beiderseits von H_2O -Zwischenschichten begleitet, aufeinanderfolgen. Wegen dieses Aufbaues besitzt der Gipskristall relativ dicht besetzte Netzebenen, die als Gleitflächen für eine mechanische Translation dienen können. Dies erklärt das plastische Verhalten des Gipses /110/.

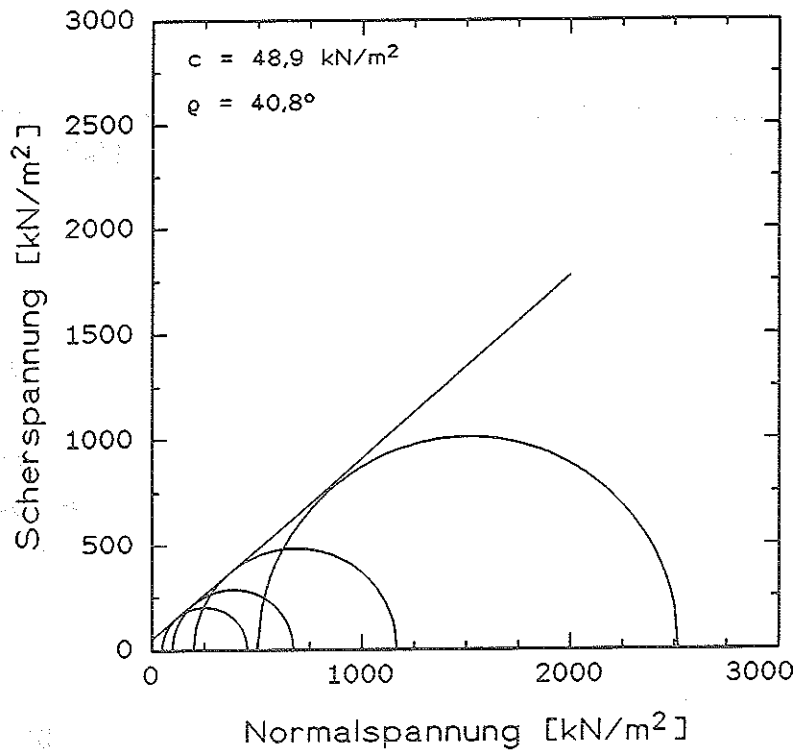


Abb. 40: Ergebnisse des dreiaxialen Scherversuches

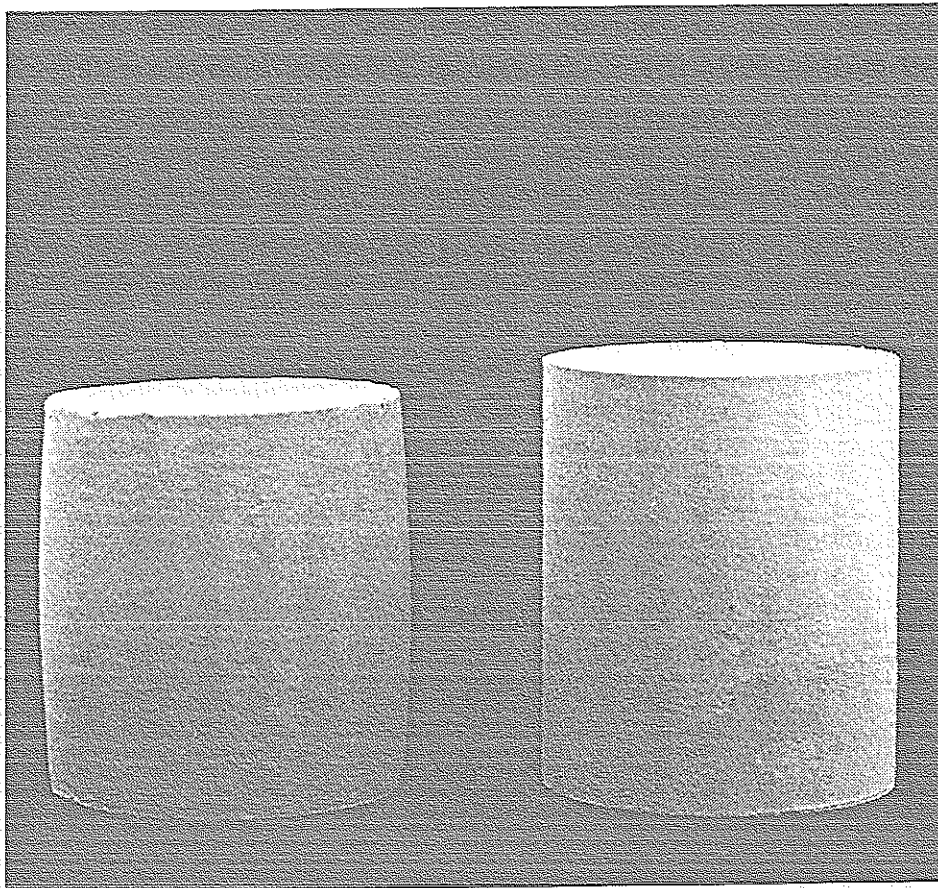


Abb. 41: Plastische Verformung der Probe während des Abscherens

Andererseits weist der Gips infolge des Ineinandergreifens und Verzahnens der einzelnen Gipskristalle eine relativ hohe innere Reibung auf. Der Reibungswinkel beträgt $40,8^\circ$. Zum Vergleich sind in der nachfolgenden Tabelle (Tabelle 41) einige übliche Werte von natürlichen Materialien dargestellt.

Tabelle 41: Bodenmechanische Parameter des REA-Gipses im Vergleich zu natürlichen Böden

Bodenart	Reibungswinkel [°]	Kohäsion [kN/m ²]
Kies ohne Sand	37,5	-
Sand	30-35	-
Ton	17,5-25	10-100
Schluff	27,5	10-50
REA-Gips	40,8	50

Es kann festgestellt werden, daß der REA-Gips aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften für den Einsatz im Straßen- bzw. Dammbau geeignet ist.

7.6 Wasserdurchlässigkeit

Die Durchlässigkeiten der unverfestigten Schmelzkammerflugasche sowie verschiedener Mischungen gehen aus Abb. 42 hervor.

Der k_f -Wert der unverfestigten Asche liegt bei $8 \cdot 10^{-8}$ m/s. Dies deckt sich gut mit Werten aus der Literatur /80,81/, die bei $9,5 \cdot 10^{-8}$ m/s liegen. Das Material ist demnach als schwach durchlässig einzustufen.

Durch die Zugabe des Bindemittels VP wird der Durchlässigkeitsbeiwert nicht herabgesetzt. Hingegen verschlechtert sich das Auslagerverhalten (insbesondere bei Arsen, Abschnitt 7.7.2.1). Eine Festigkeitssteigerung konnte nicht festgestellt werden; die Prüfkörper zerfielen bereits bei geringer Druckbelastung. Daher wurde auf weitere Versuche mit VP verzichtet.

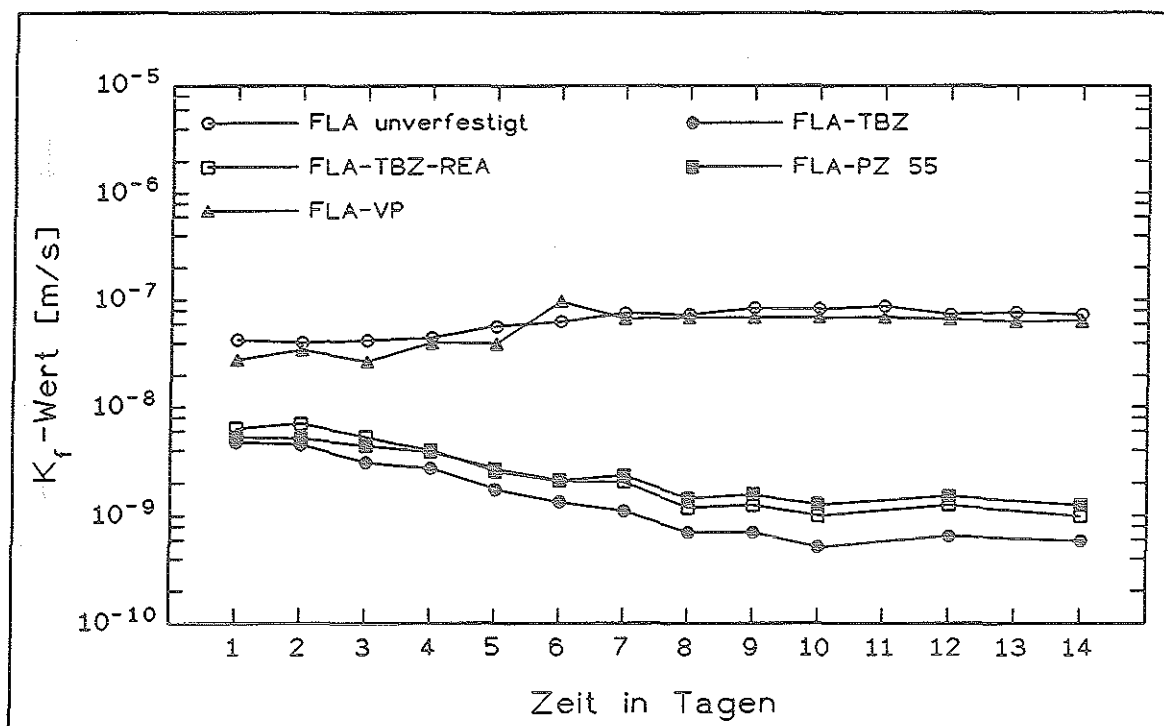


Abb. 42: Entwicklung des Durchlässigkeitsbeiwertes bei FLA und verschiedenen Mischungen

Die Zugabe von Zement führt bereits bei eintägiger Aushärtung und anschließender Durchströmung zu einer Abnahme des Durchlässigkeitsbeiwertes um eine Zehnerpotenz. Mit fortschreitender Versuchsdauer nimmt der k_f -Wert noch weiter ab und liegt nach 14-tägiger Durchströmung bei etwa $6 \cdot 10^{-10}$ m/s und damit um zwei Zehnerpotenzen niedriger als der der unverfestigten Flugasche. Die erzielten Durchlässigkeitsbeiwerte sind damit fast vergleichbar mit Werten, die für Deponiebasisabdichtungen gefordert werden.

Noch signifikanter sind die Ergebnisse bei der Wirbelschichtflugasche (Abb. 43). Hier sinkt der K_f -Wert der Mischung WSAFLA-TBZ von anfänglich $2 \cdot 10^{-8}$ m/s auf $5 \cdot 10^{-10}$ m/s nach 14-tägiger Durchströmung. Auffallend ist, daß die Mischung, die statt mit vollentsalztem Wasser mit REA-Abwasser angemischt wurde, deutlich geringere K_f -Werte aufweist, die nach 14 Tagen bei $2,5 \cdot 10^{-10}$ m/s liegen.

Auch bei der Bettasche führt eine Zementzugabe zu deutlich niedrigeren Durchlässigkeitsbeiwerten (Abb. 44). Während der K_f -Wert der reinen WSAB bis zu $8 \cdot 10^{-6}$ m/s beträgt, liegen die Durchlässigkeitsbeiwerte der mit TBZ verfestigten Asche anfänglich bei etwa $4 \cdot 10^{-9}$ m/s und sinken mit fortschreitender Versuchsdauer weiter ab. Offen blieb die Frage, warum die Durchlässigkeit der Mischung WSAB-PZ 55 zwar niedriger als die der unbehandelten Asche, aber doch deutlich höher als die der Mischungen mit TBZ ist.

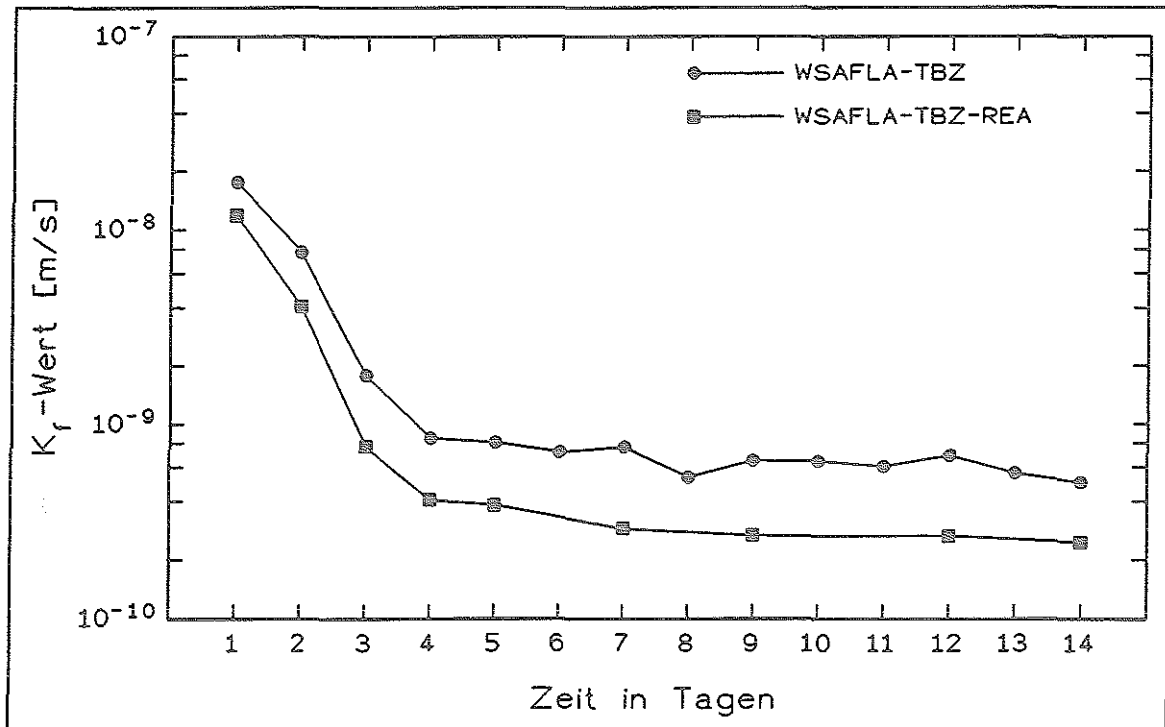


Abb. 43: Entwicklung des Durchlässigkeitsbeiwertes bei zementverfestigter WSAFLA

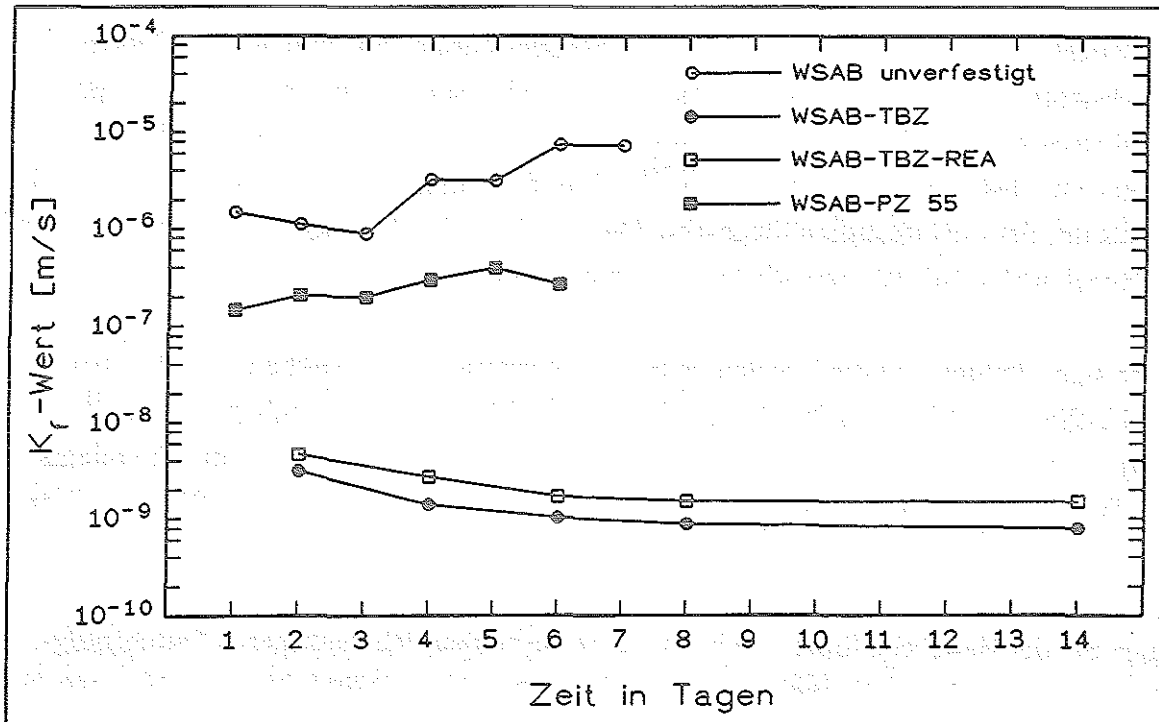


Abb. 44: Entwicklung des Durchlässigkeitsbeiwertes bei zementverfestigter WSAB (ohne REA-Produkte)

Von den REA-Produkt-haltigen Mischungen wurden nur die Rezepturen, die REA-Abwasser enthalten (WSAB-REAG-TBZ-REA und WSAB-SAV-TBZ-REA), untersucht. Die Ergebnisse für eine Versuchsdauer bis zu 7 Tagen sind in Abb. 45 dargestellt. Auch bei diesen Mischungen ist eine deutliche Abnahme des Durchlässigkeitsbeiwertes zu beobachten, der bis zu zwei Zehnerpotenzen niedriger als der der unverfestigten WSAB ist.

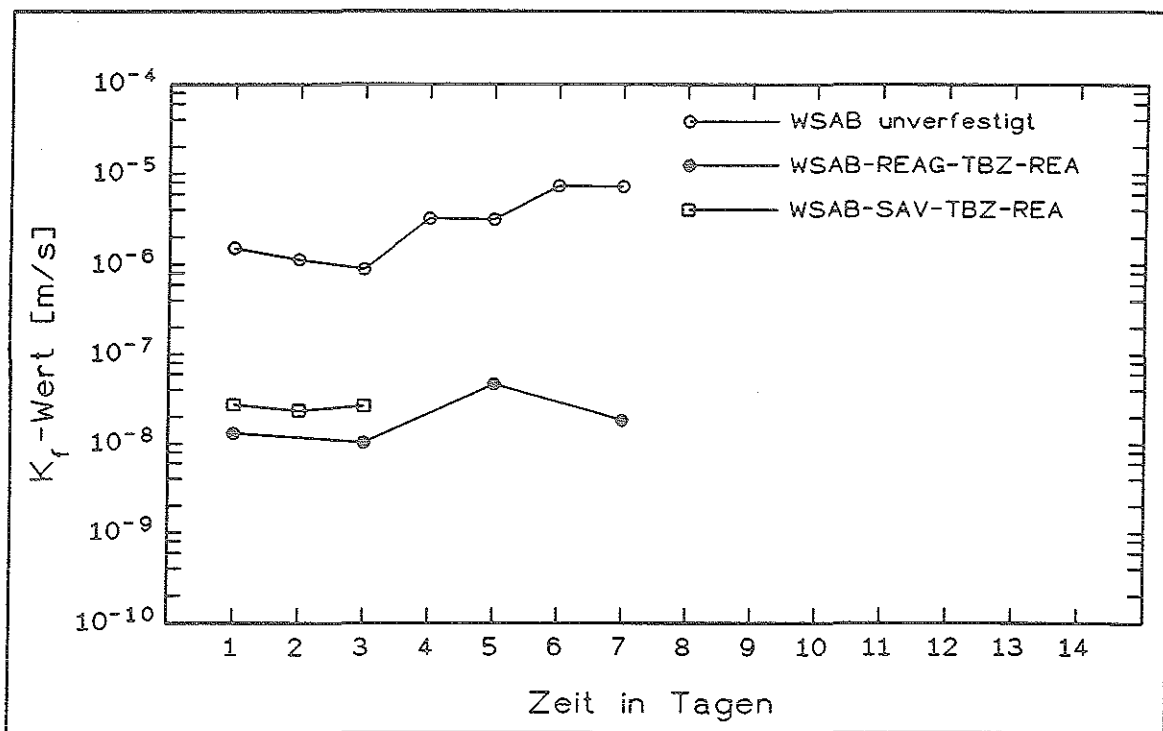


Abb. 45: Entwicklung des Durchlässigkeitsbeiwertes bei zementverfestigter WSAB (REA-Produkt-haltig)

Die Ergebnisse der k_f -Wert-Bestimmung der ausgewaschenen und anschließend verfestigten Tuchfilterasche bzw. der verfestigten Auswaschlösung sind in Abb. 46 dargestellt. Der Durchlässigkeitsbeiwert der Probe TFAA-PZ55 beträgt nach eintägiger Aushärtezeit $1,3 \cdot 10^{-9}$ m/s und sinkt nach einer Versuchsdauer von 6 Tagen auf $8,5 \cdot 10^{-10}$ m/s ab. Bei der Mischung TFAL-TBZ war die Durchlässigkeit so gering, daß der hydraulische Gradient auf $i=100$ erhöht wurde. Trotzdem konnte erst nach 7 Tagen Eluat aufgefangen werden. Der ermittelte Durchlässigkeitsbeiwert beträgt $8,7 \cdot 10^{-11}$ m/s und sinkt nach 9 Tagen Versuchsdauer auf $7,4 \cdot 10^{-11}$ m/s ab. Die Ergebnisse aller k_f -Werte der verfestigten Tuchfilterasche sind in Tab. 42 dargestellt.

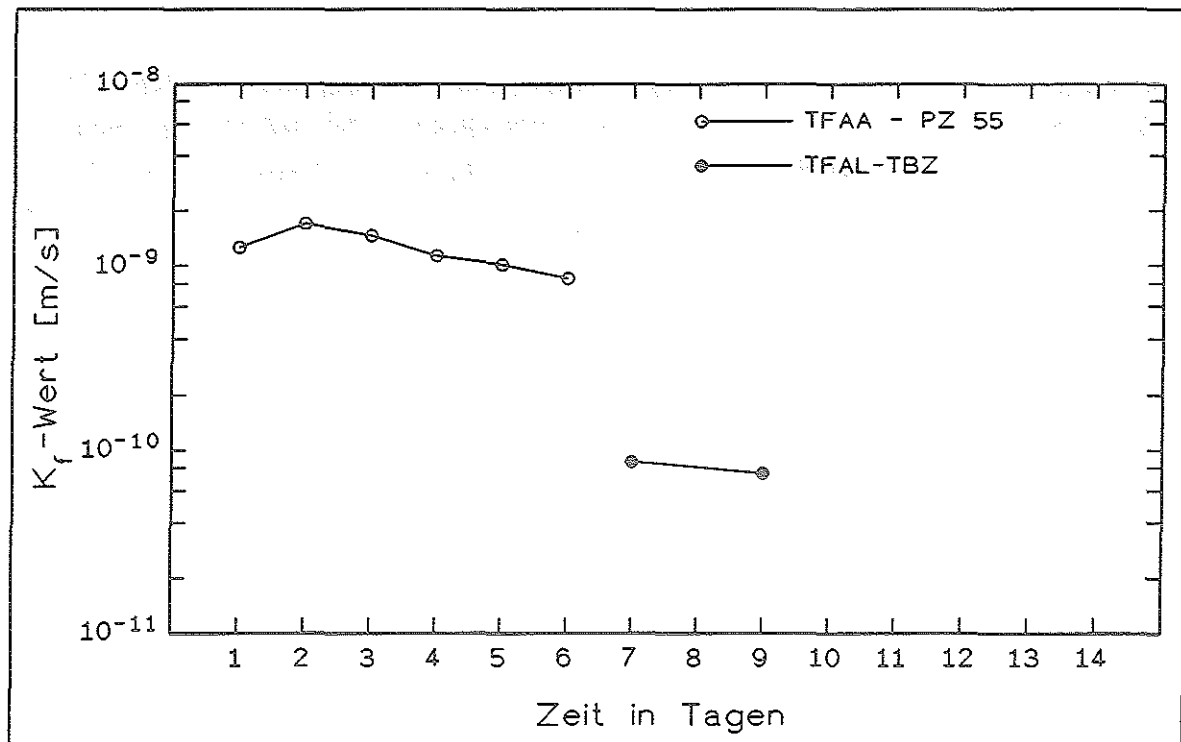


Abb. 46: Entwicklung des Durchlässigkeitsbeiwertes bei zementverfestigter TFA

Tabelle 42: K_f -Werte der verfestigten Tuchfilterasche

Probe	K_f -Wert [m/s]
TFA-G	$2,55 \cdot 10^{-9}$
TFA-WG-D	$9,16 \cdot 10^{-9}$
TFAA-WG-D	$1,64 \cdot 10^{-9}$
TFAA-PZ55	$1,3 \cdot 10^{-9}$ $8,5 \cdot 10^{-10}$
TFAL-TBZ	$8,7 \cdot 10^{-11}$ $7,4 \cdot 10^{-11}$

Alle Proben sind sehr undurchlässig. Die niedrigsten k_f -Werte weist die mit Zement verfestigte TFA-Waschlösung auf. Die Werte liegen bereits nach eintägiger Aushärtung um etwa eine Zehnerpotenz niedriger als die für die Basisabdichtung einer Deponie nach TA Abfall geforderten Durchlässigkeitsbeiwerte. Im Vergleich dazu sind die Durchlässigkeiten der mit Wasserglas/Härter verfestigten Proben höher und liegen etwa eine Zehnerpotenz über dem Wert der TA Abfall. Dies ist insbesondere auf den im Vergleich zum Zement wesentlich niedrigeren Bindemittelanteil zurückzuführen.

7.7 Untersuchungen zum Auslaugverhalten

7.7.1 Elution nach DEV S4

7.7.1.1 Schmelzkammerflugasche

Der Verlauf der Konzentrationen einiger Hauptelemente ist in Abb. 47 dargestellt.

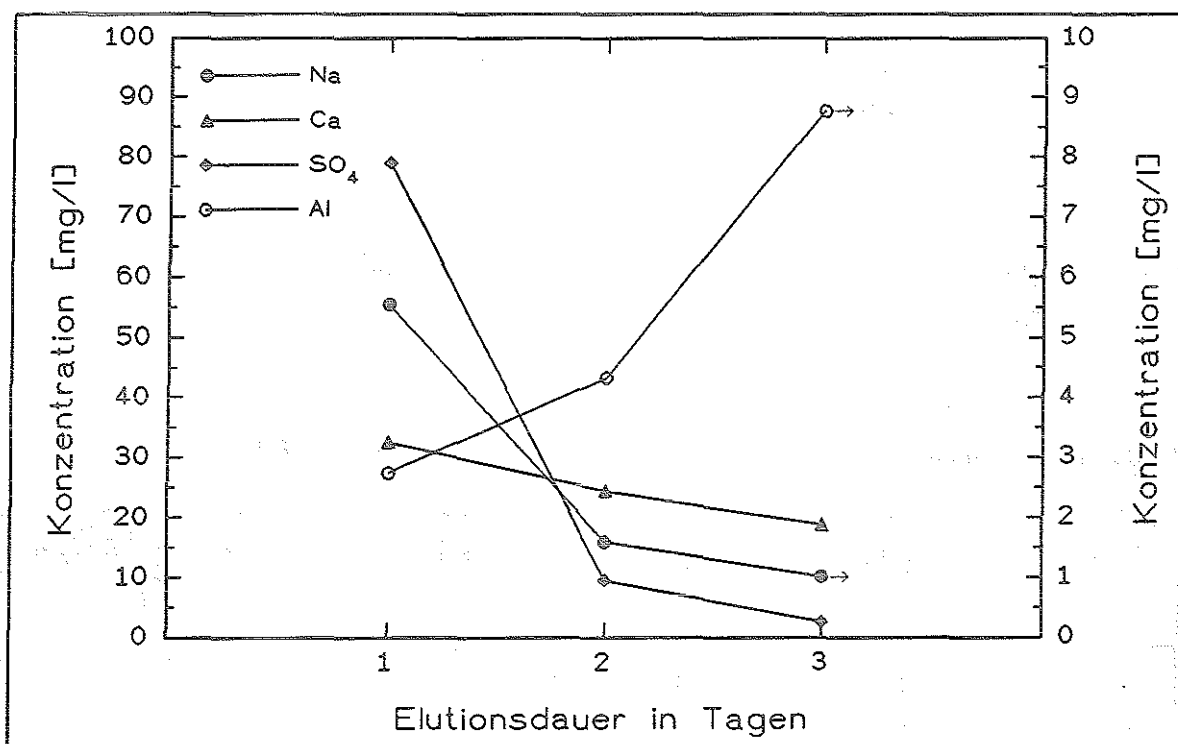


Abb. 47: Konzentrationen der Hauptelemente im DEV S4-Eluat der FLA

Die Konzentrationen nehmen mit der Anzahl der Elutionen ab. Eine Ausnahme bildet Aluminium, das aufgrund seiner amphoteren Eigenschaften auch im basischen Bereich recht gut löslich ist.

Für einige Elemente, insbesondere für Alkalien bzw. Erdalkalien sehen die Deponieklassen keine Grenzwerte vor. Legt man die in der Trinkwasserverordnung(TVO) /111/ aufgeführten Grenzwerte zugrunde, so werden mit Ausnahme des Aluminiums alle Werte eingehalten (Tabelle 43).

Tabelle 43: Konzentrationen der Hauptelemente im DEV S4-Eluat der FLA

Element	1.Tag mg/l	2.Tag mg/l	3.Tag mg/l	Grenzwert TVO mg/l
Na	5,55	1,59	1,01	150
Ca	32,55	24,43	18,80	400
SO ₄	79,03	9,50	2,57	240
Al	2,74	4,33	8,77	0,2

Von den Schwermetallen werden insbesondere Molybdän sowie die auf der Oberfläche der Aschepartikel kondensierten Elemente Arsen und Selen eluiert (Abb. 48).

Tabelle 44: Schwermetallkonzentrationen im DEV S4-Eluat der FLA

Element	1.Tag mg/l	2.Tag mg/l	3.Tag mg/l	Deponieklasse 2 mg/l
As	1,62	3,61	2,49	0,1
Mo	1,94	0,41	0,11	-
Se	1,60	0,66	0,30	0,05

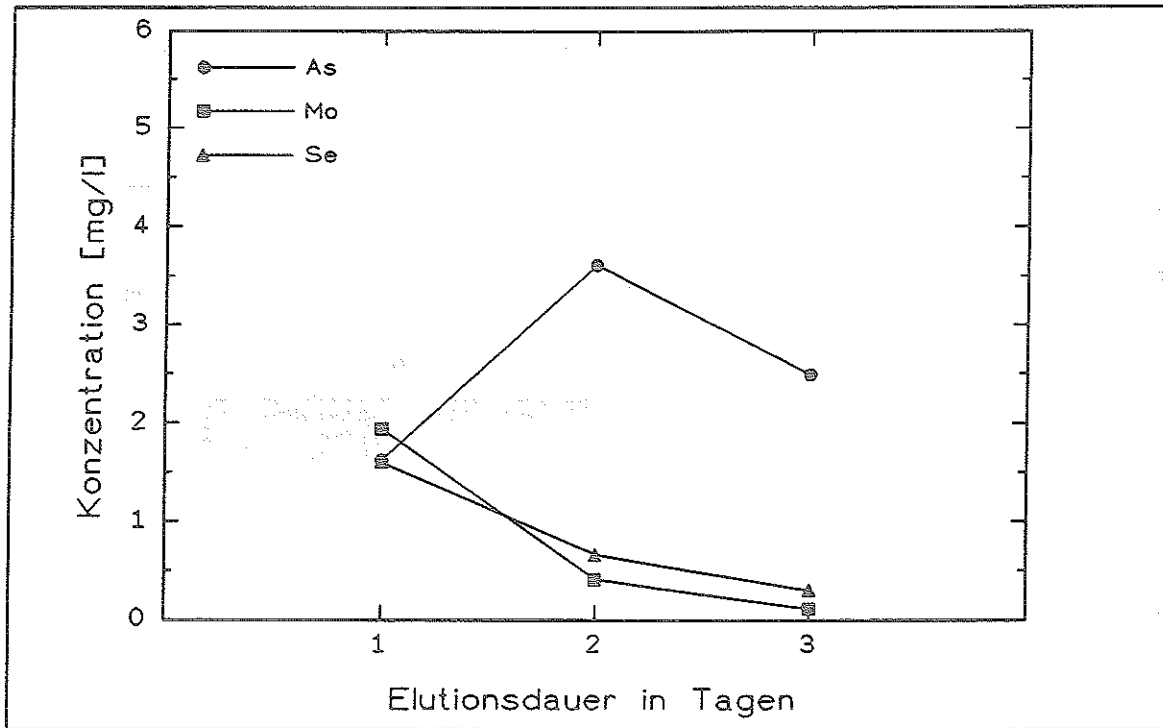


Abb. 48: Schwermetallkonzentrationen im DEV S4-Eluat der FLA

Die Grenzwerte der Deponieklasse 2 werden für As und Se deutlich überschritten (Tabelle 44).

Die Leitfähigkeit des Eluates liegt deutlich unter dem Grenzwert der Deponieklasse 2, der pH-Wert mit 10,53 innerhalb des vorgegebenen Bereiches (Abb. 49).

Von den Hauptkomponenten werden insbesondere die als Sulfate vorliegenden Alkalien bzw. Erdalkalien in nennenswerter Menge eluiert. Nach 3-facher Elution ist nahezu das gesamte lösliche Sulfat - ca. 23 % des gesamten SO_4 -Inventars - eluiert (Abb. 50 und Tab. 45).

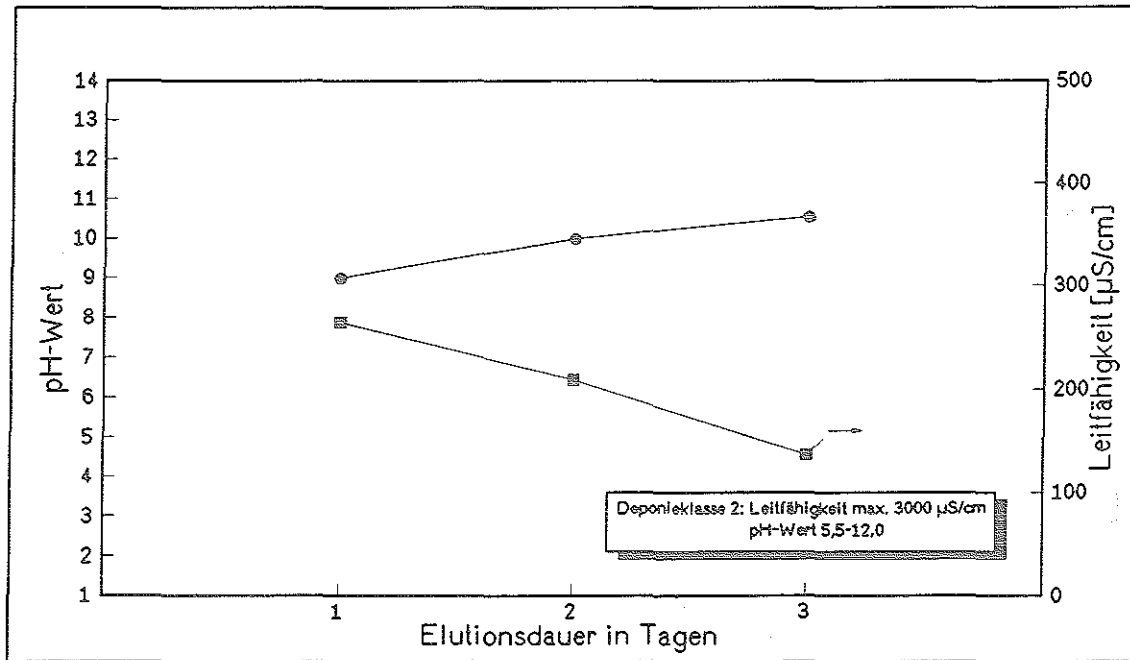


Abb 49: Leitfähigkeit und pH-Wert des FLA-Eluates

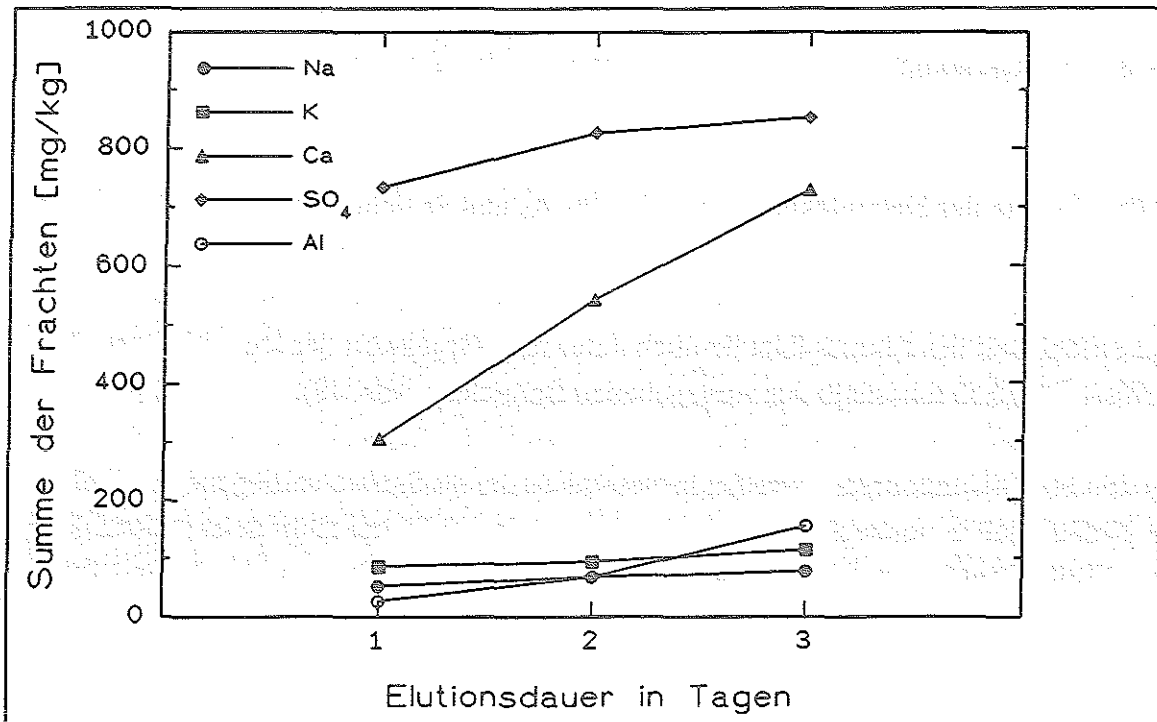


Abb. 50: Ausgelagte Frachten der FLA-Hauptelemente

Tabelle 45: Ausgelaugte Frachten und Auslaugraten der FLA-Hauptelemente

Element	1.Tag		2.Tag		3.Tag	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
Na	51,60	0,66	67,00	0,86	77,00	0,99
K	84,70	0,29	93,20	0,32	113,40	0,39
Ca	304,70	2,16	543,50	3,86	728,60	5,17
SO ₄	773,70	19,96	826,69	22,49	851,91	23,18
Al	25,40	0,02	67,70	0,06	154,20	0,13

Von den Elementen Selen und Molybdän werden nach 3-facher Elution insgesamt ca. 24 mg/kg, beim Arsen sogar ca. 75 mg/kg eluiert (Abb. 51).

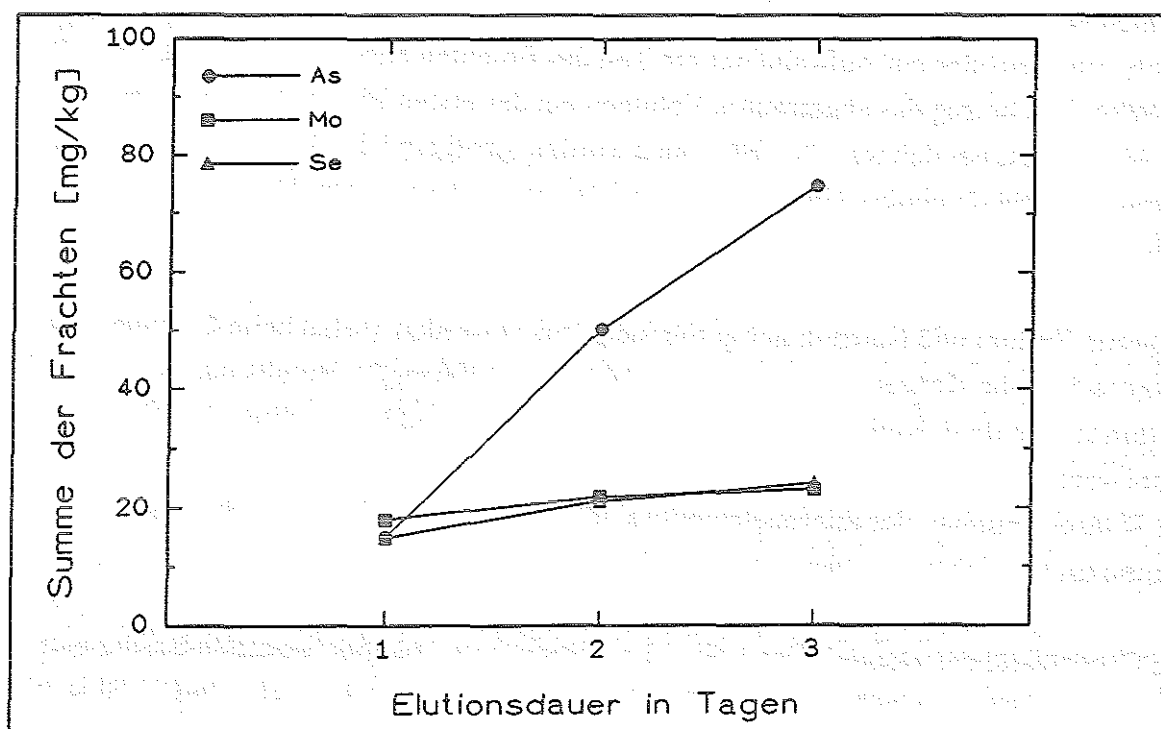


Abb. 51: Ausgelaugte Frachten der FLA-Spurenelemente

Bezogen auf das in der Asche enthaltene Schwermetallinventar werden beim Arsen nach 3 Tagen ca. 28 %, beim Molybdän sogar ca. 62 % eluiert (Tab. 46).

Tabelle 46: Ausgelaugte Frachten und Auslaugraten der FLA-Spurenelemente

Element	1.Tag		2.Tag		3.Tag	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
As	15,10	5,65	50,30	18,93	74,80	28,14
Mo	18,00	48,16	22,00	58,91	23,10	61,82
Se	14,90	-	21,30	-	24,20	-

7.7.1.2 Wirbelschichtflugasche

Bei der Elution der Wirbelschichtflugasche zeigte sich - wie bei der Tuchfilterasche - ein Nachteil des DEV S4 - Verfahrens. Wegen des hohen Wasserbindevermögens der Asche konnte mit vertretbarem Aufwand nur ein Teil des Eluenten abgetrennt werden. Im Falle der WSAFLA betrug das abgetrennte Volumen bei der ersten Elution nur zwischen 700 und 730 ml, erst bei den weiteren Elutionen wurden annähernd 1000 ml erreicht. Die Konzentrationsverläufe einiger Haupt- bzw. Spurenelemente sind in den Abb. 52 und 53 dargestellt.

Während Kalium und Natrium nur geringfügig eluiert werden, treten beim Calcium bzw. Sulfat recht hohe Konzentrationen auf (ca. 1600 bzw. 1400 mg/l). Bereits nach der zweiten Elution sinken diese Konzentrationen jedoch deutlich ab und liegen unterhalb der TVO-Grenzwerte.

Die Konzentrationen der Spurenelemente sind sehr gering und liegen nach mehrmaliger Elution im Bereich der Nachweisgrenze (Abb. 53).

Die Grenzwerte der Deponieklasse 2 für Leitfähigkeit und pH-Wert werden bei der ersten Elution überschritten, nehmen dann aber deutlich ab (Abb. 54). Die erhöhte Leitfähigkeit ist vornehmlich auf die gelösten Alkali- und Erdalkalisulfate (insbesondere Calciumsulfat) zurückzuführen. Der hohe pH-Wert des Eluates beruht auf der Bildung von stark basischem Ca(OH)_2 , das aus dem in der Asche enthaltenen nicht ausreagierten CaO stammt.

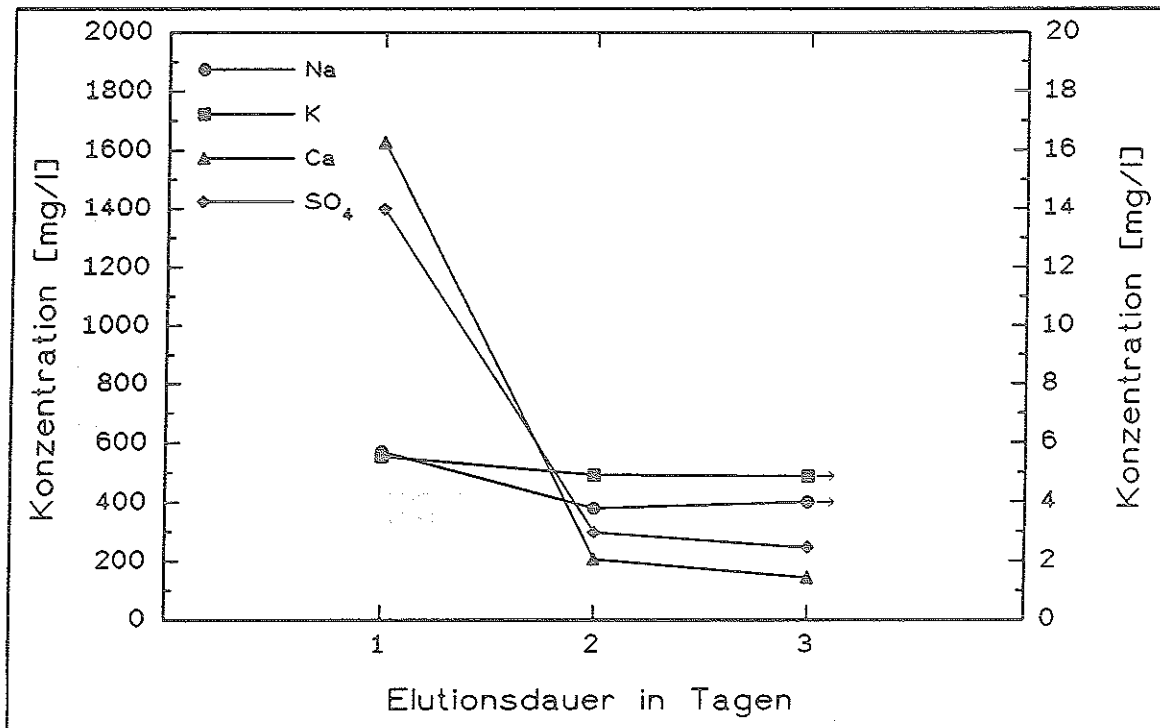


Abb. 52: Konzentrationen der Hauptelemente im DEV S4-Eluat der WSAFLA

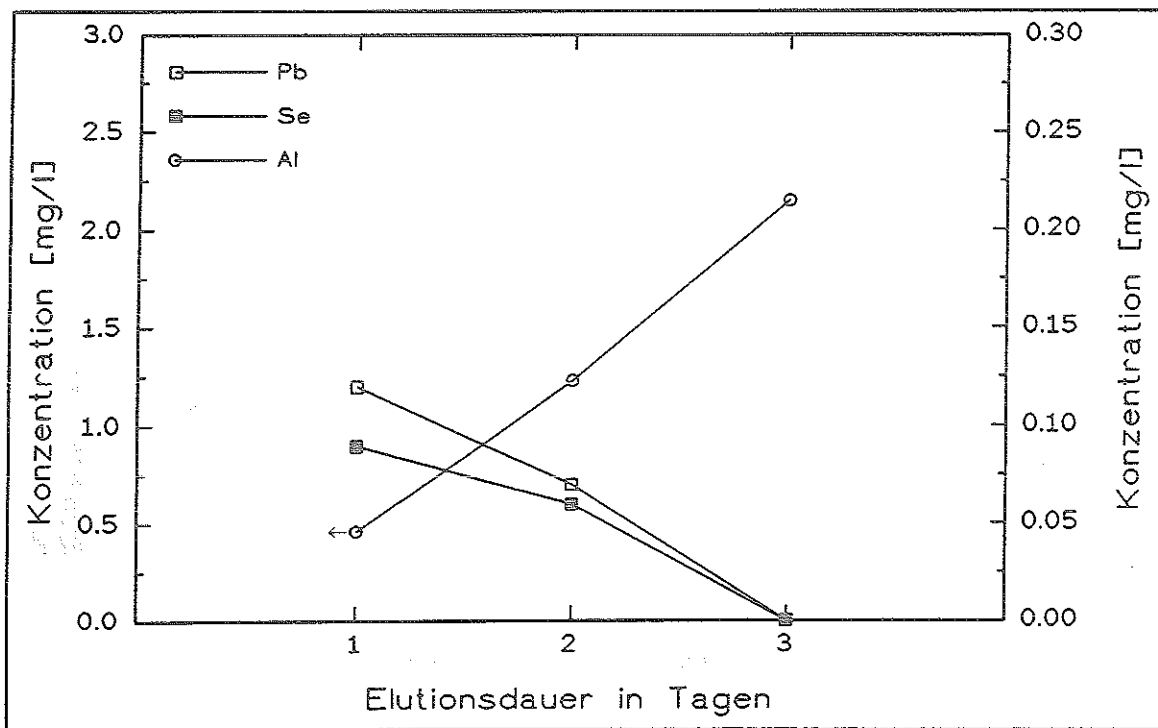


Abb. 53: Schwermetallkonzentrationen im DEV S4-Eluat der WSAFLA

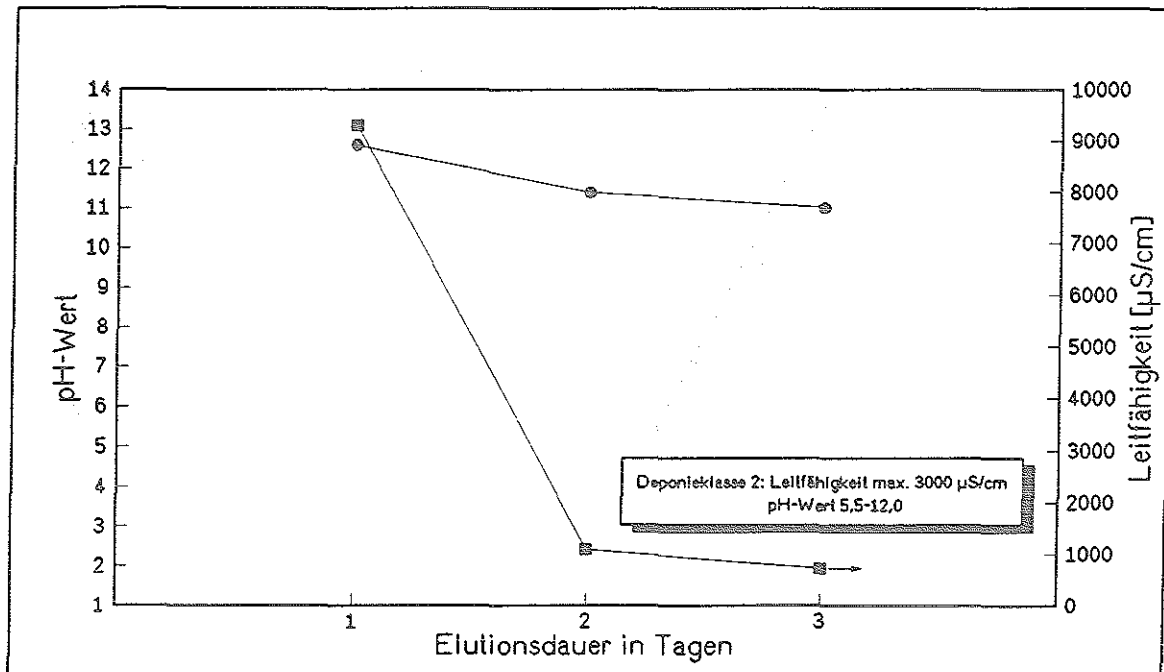


Abb. 54: Leitfähigkeit und pH-Wert des WSAFLA-Eluates

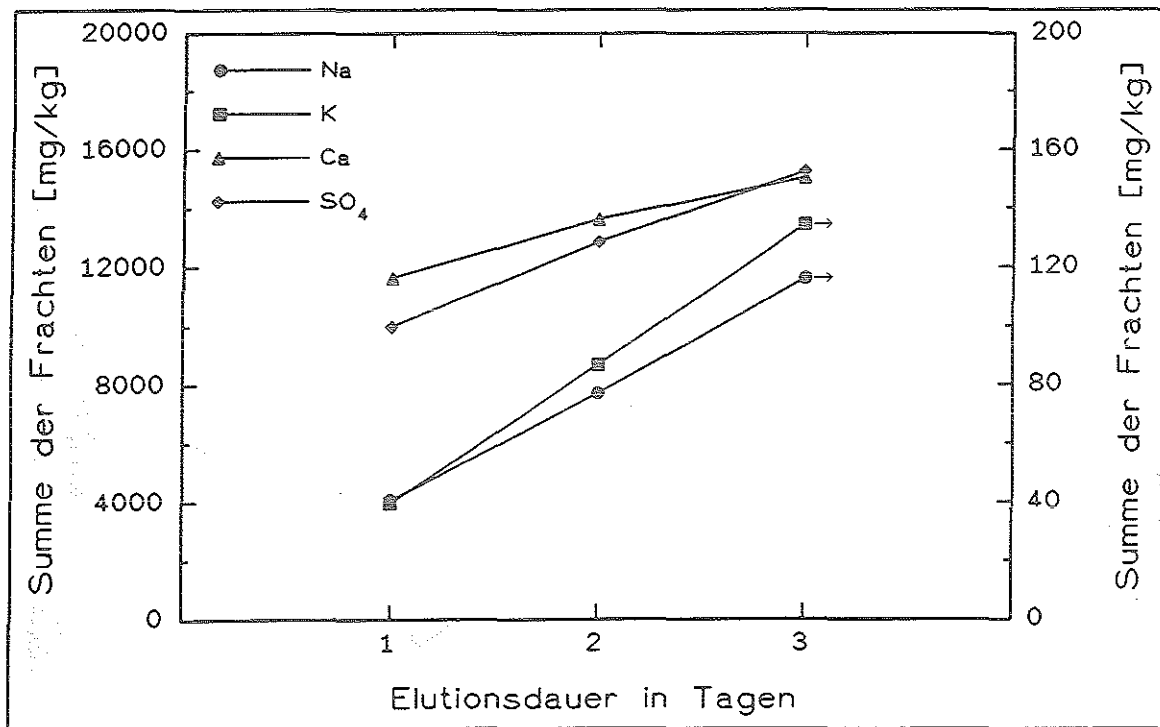


Abb. 55: Ausgelaugte Frachten der WSAFLA-Hauptelemente

Die ausgelaugten Frachten einiger Hauptelemente sind in Abb. 55 und Tab. 47 dargestellt. Im wesentlichen werden Calcium und Sulfat ausgelaugt (jeweils ca. 15000 mg/kg Asche nach 3-facher Elution). Dies entspricht jeweils etwa 20 % der in der Asche enthaltenen Menge (Tab. 47). Die Auslaugung der Alkalimetalle ist etwa um den Faktor 100 niedriger und beträgt weniger als 1 % des Gesamtinventars.

Tabelle 47: Ausgelaugte Frachten und Auslaugraten der WSAFLA-Hauptelemente

Element	1.Tag		2.Tag		3.Tag	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
Na	40,80	0,08	77,20	0,16	116,20	0,24
K	39,70	0,18	86,90	0,39	134,40	0,61
Ca	11634,30	15,06	13617,10	17,62	15020,60	19,44
SO ₄	9986,83	14,60	12853,61	18,80	15251,53	22,30

Von den Spurenelementen werden nur die Elemente As, Mo, P und V geringfügig eluiert (Abb. 56); die ausgelaugten Mengen der anderen Elemente liegen unter 1 mg/kg Asche.

Tabelle 48: Ausgelaugte Frachten und Auslaugraten der WSAFLA-Spurenelemente

Element	1.Tag		2.Tag		3.Tag	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
Al	3,30	0,00	15,10	0,02	36,10	0,04
As	0,60	0,23	1,10	0,42	1,90	0,72
Mo	3,00	3,10	4,30	4,46	5,40	5,64
P	1,40	0,09	3,10	0,20	4,00	0,25
V	0,60	0,35	2,40	1,34	3,90	2,12

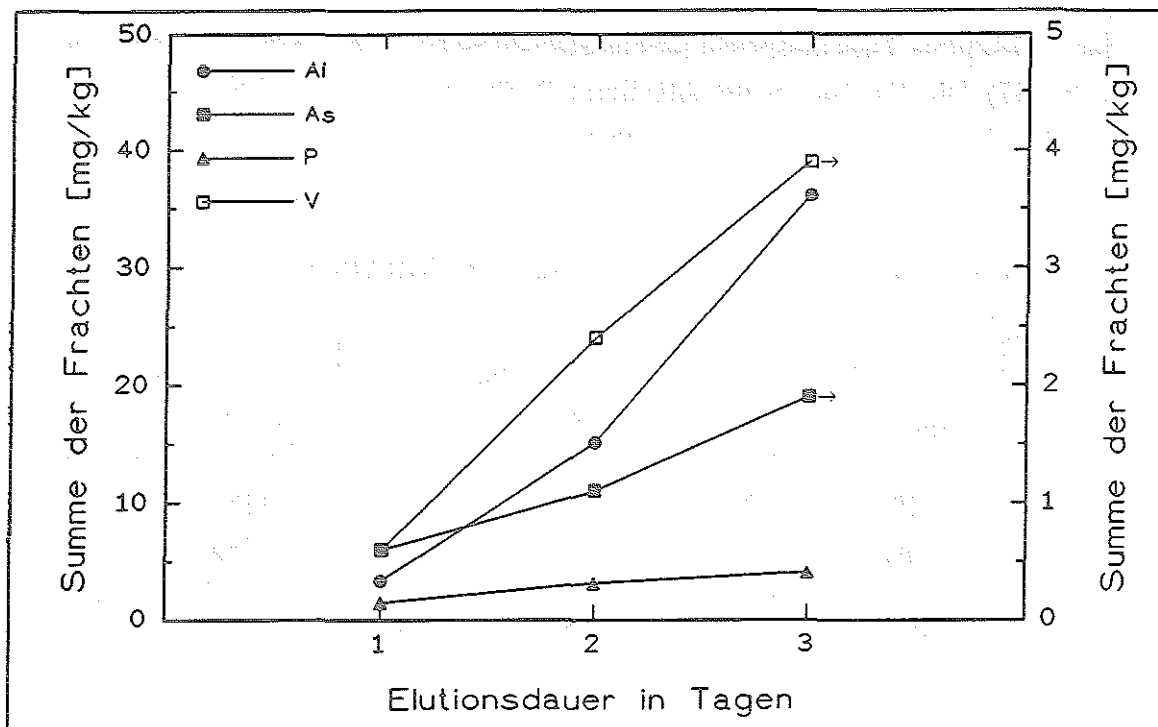


Abb. 56: Ausgelaugte Frachten der WSAFLA-Spurenelemente

7.7.1.3 Wirbelschichtbettasche

Bei der Wirbelschichtbettasche zeichnet sich ein anderes Bild wie bei der Flugasche ab. Die Ca- und insbesondere die SO_4 -Konzentrationen sind trotz des höheren Sulfatanteils der Asche (11,3 % gegenüber 6,8 % bei der WSAFLA) deutlich niedriger, nehmen bei weiterer Elution jedoch zu (Abb. 57).

Die Schwermetallkonzentrationen liegen unterhalb der Grenzwerte der Deponieklasse 2 bzw. im Bereich der Nachweisgrenze.

Das Eluat der Wirbelschichtbettasche ist wie das der Flugasche basisch (Abb. 58) und überschreitet geringfügig den Grenzwert der Deponieklasse 2. Im Gegensatz zur Wirbelschichtflugasche, bei der die hohe Leitfähigkeit bedingt durch die sinkenden Ca- und Sulfatkonzentrationen rasch abnimmt, werden bei der Bettasche zwar niedrigere Werte erreicht, die aber nahezu konstant bleiben.

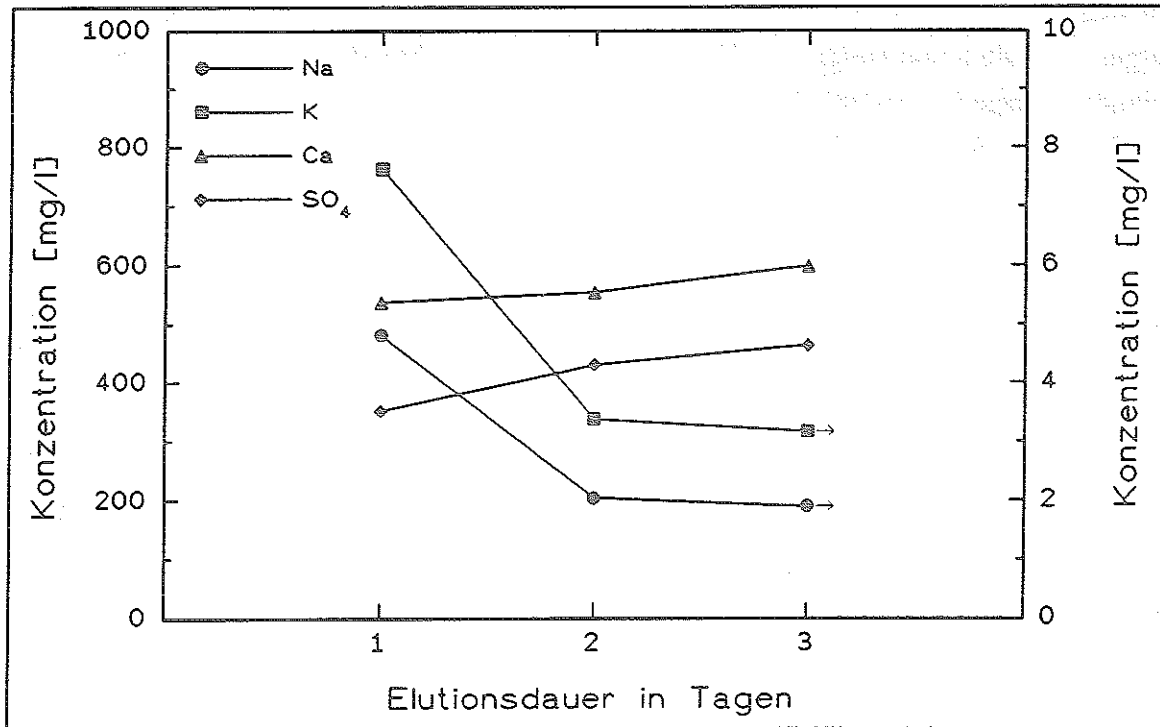


Abb. 57: Konzentrationen der Hauptelemente im DEV S4- Eluat der WSAB

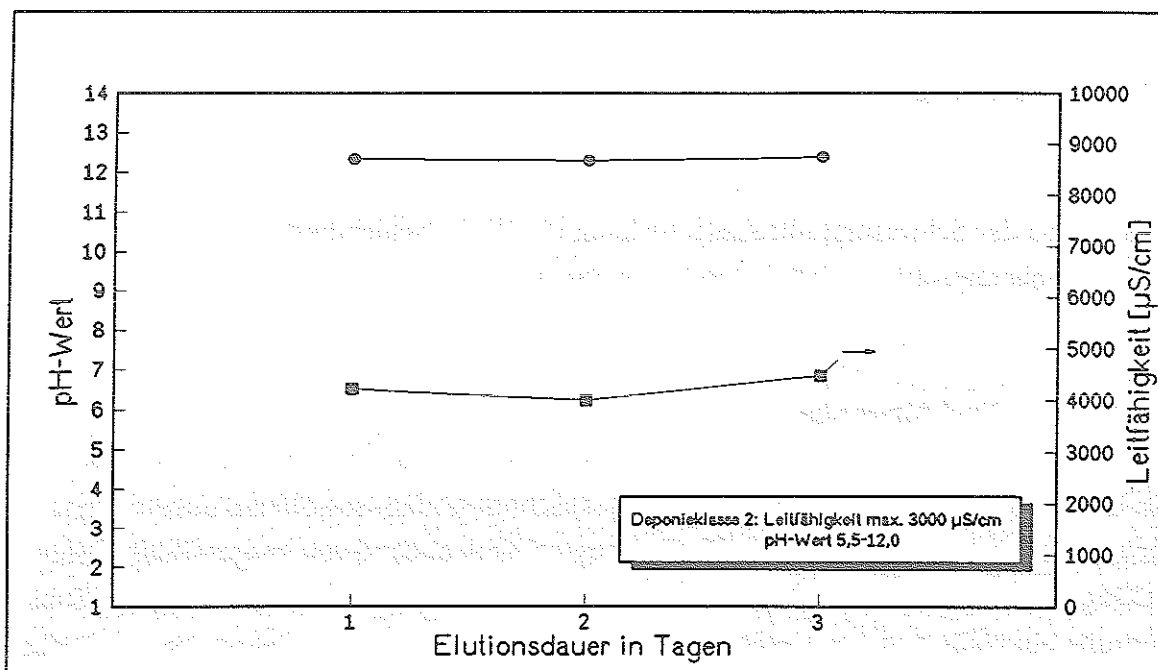


Abb. 58: Leitfähigkeit und pH-Wert des WSAB-Eluates

Die ausgelaugten Frachten der Haupt- bzw. Spurenelemente sind in den Abb. 59 und 60 dargestellt. Die linear steigenden Verläufe deuten darauf hin, daß die berechnete ausgelaugte Menge im wesentlichen bestimmt wird durch die abzutrennende Eluatmenge, da die Konzentrationen abnehmen.

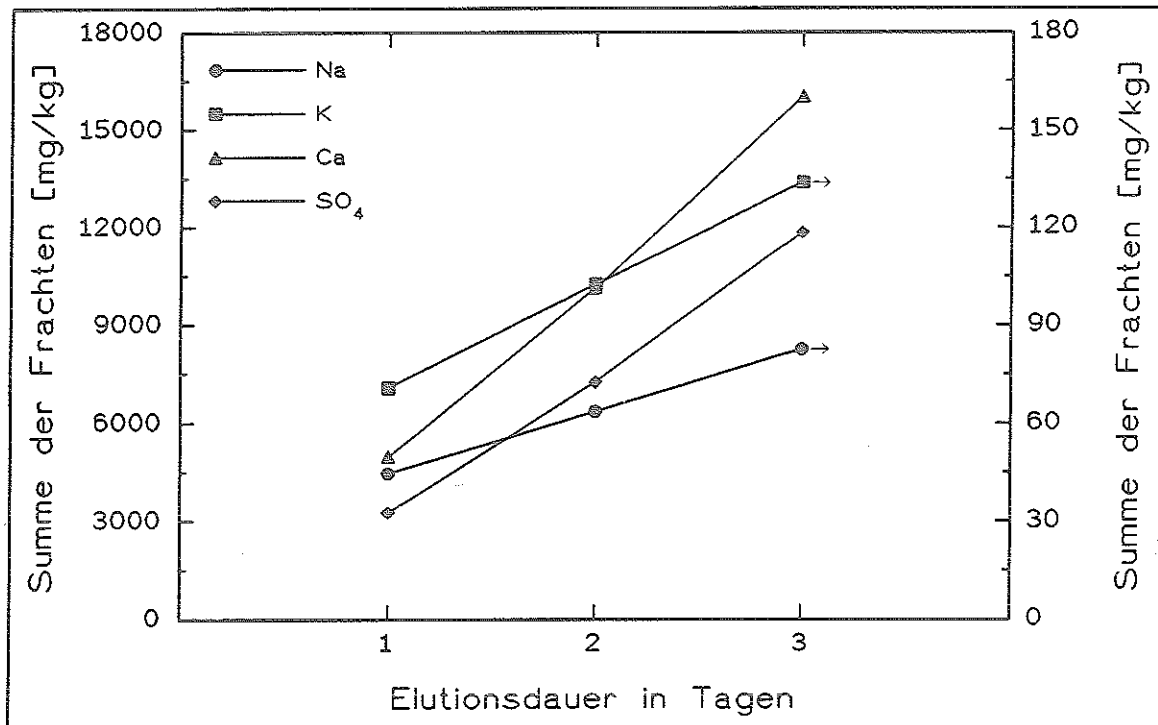


Abb. 59: Ausgelaugte Frachten der WSAB-Hauptelemente

Hinsichtlich der Schwermetallfreisetzung kann die Wirbelschichtbettasche ebenso wie die Flugasche als unproblematisch betrachtet werden.

7.7.1.4 Tuchfilterasche

Die Beschreibung der Ergebnisse in diesem Abschnitt umfaßt sowohl die unverfestigte Asche als auch den Vergleich mit der verfestigten TFA anhand von ausgewählten Proben. Im Gegensatz zu den beiden Wirbelschichtaschen zeigt die Tuchfilterasche aus der Rostfeuerung ein völlig anderes Verhalten. Bei der Elution der unbehandelten Asche entsteht ein grünes Eluat, das stark sauer ist (Abb. 61).

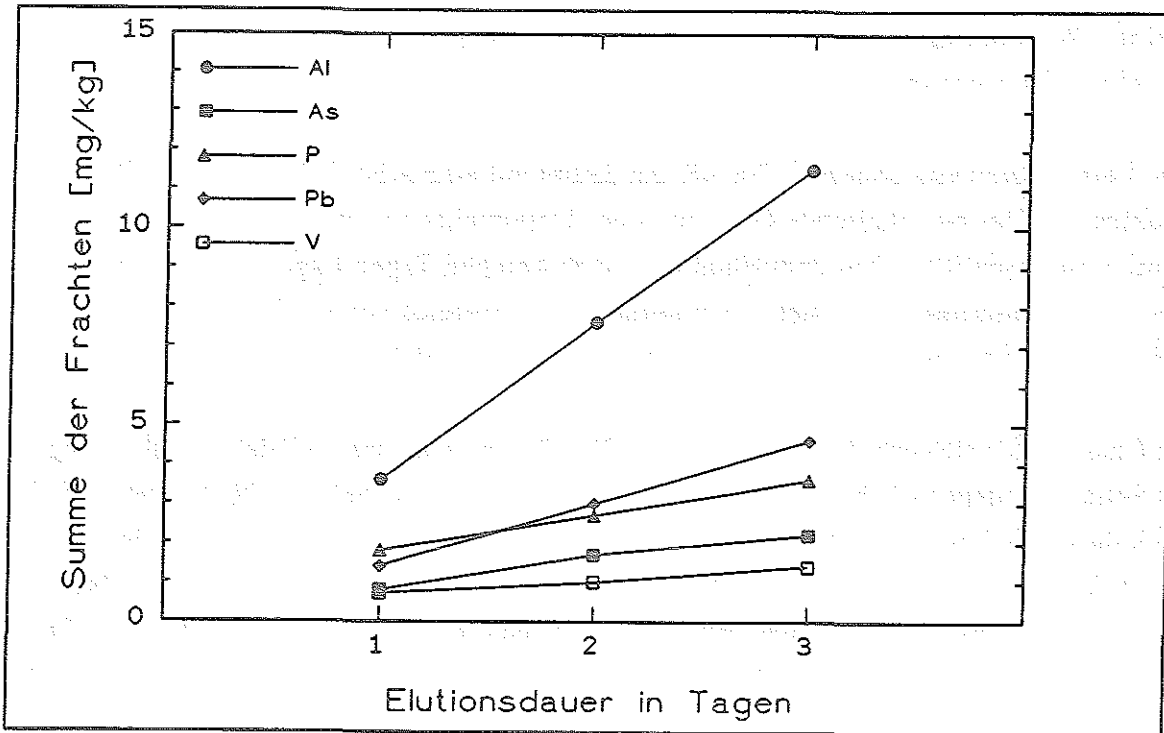


Abb. 60: Ausgelaugte Frachten der WSAB-Spurenelemente

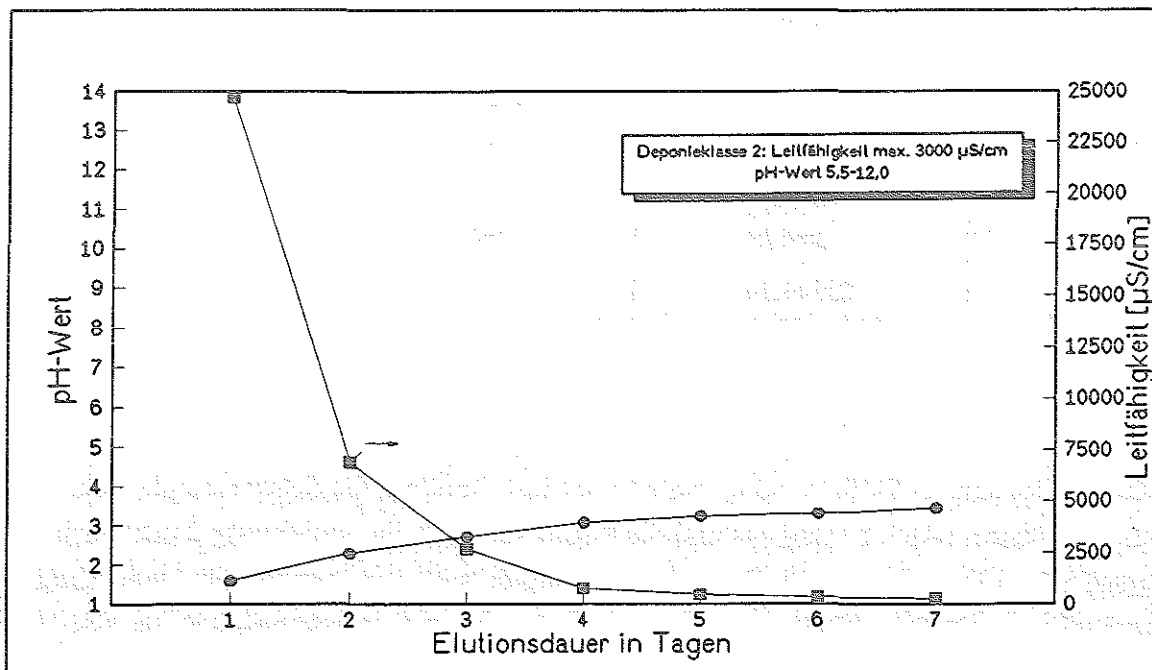


Abb. 61: Leitfähigkeit und pH-Wert des TFA-Eluates

Der pH-Wert beträgt bei der ersten Elution ca. 1,7 und erreicht selbst bei 7-facher Elution nur einen Wert von ca. 3.

Die Leitfähigkeit von nahezu 25000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ deutet auf eine erhebliche Beladung des Eluates hin. Der einzuhaltende Grenzwert der Deponieklasse 2 wird erst nach 4-facher Elution unterschritten. Aus dem Eluat fällt nach wenigen Tagen Lagerung eine grau-braune Substanz aus. Untersuchungen unter dem Rasterelektronenmikroskop ergaben, daß es sich hierbei um schwerlösliches Eisenphosphat handelt.

Im Eluat finden sich erhebliche Mengen an Na-, K- und Ca-Ionen wieder, die überwiegend als Sulfate vorliegen (Abb. 62 und Tab. 49). Der hohe Sulfatgehalt (ca. 20-30 g/l) wird aber auch durch die bei Wasserzugabe gebildete Schwefelsäure verursacht. Diese verleiht dem Eluat den sauren Charakter. Ionenchromatographische Untersuchungen belegen, daß Schwefelige Säure nicht im Eluat enthalten ist. Auch die Chlorid- und Nitratgehalte liegen im ppm-Bereich. Die hohen Sulfatkonzentrationen nehmen nach 2-facher Elution stark ab.

Tabelle 49: Konzentrationen der Hauptelemente im DEV S4-Eluat der TFA

Element	1.Tag mg/l	Grenzwert TVO mg/l
Na	2362,50	150
K	1255,55	12
Ca	666,65	400
SO ₄	20724,14	240

Aufgrund der sauren Bedingungen werden aber insbesondere die Schwermetalle sehr leicht mobilisiert (Abb. 63 und 64) und die Grenzwerte der Deponieklasse 2 erheblich überschritten (Tab. 50), so daß die Asche als besonders überwachungsbedürftiger Abfall einzustufen ist. Darüber hinaus werden auch die Grenzwerte des Anhangs D der TA Abfall deutlich überschritten, so daß eine oberirdische Ablagerung ohne Vorbehandlung nicht zulässig ist.

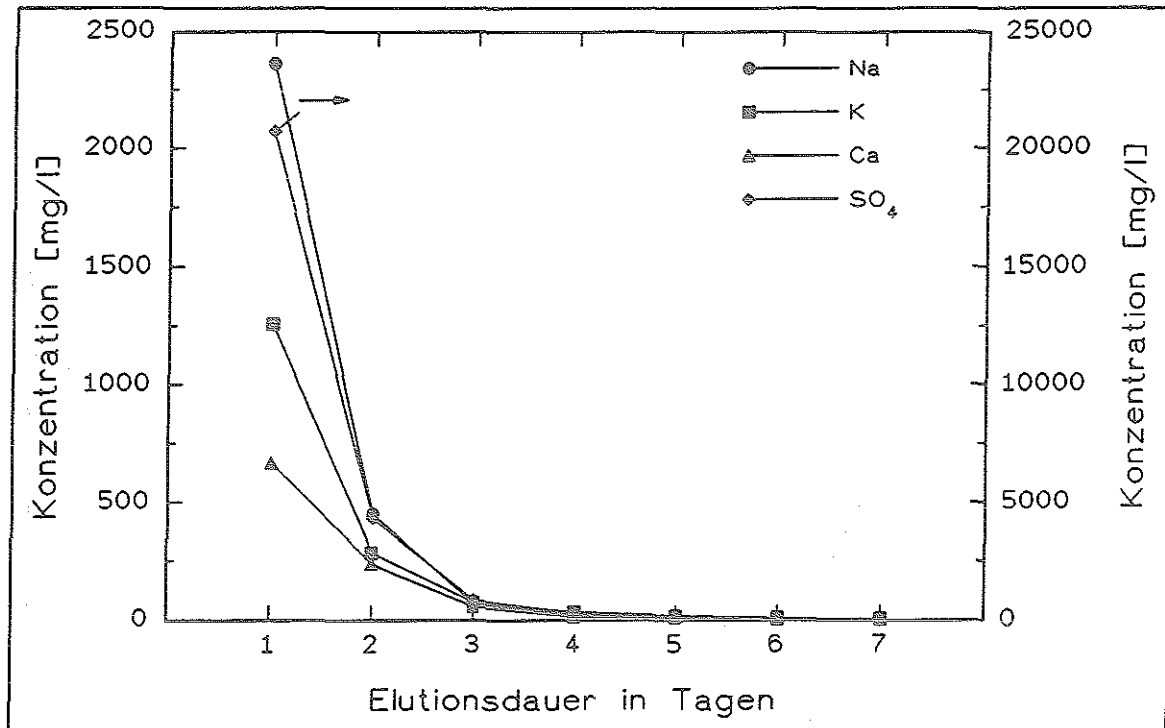


Abb. 62: Konzentrationen der Hauptelemente im DEV S4-Eluat der TFA

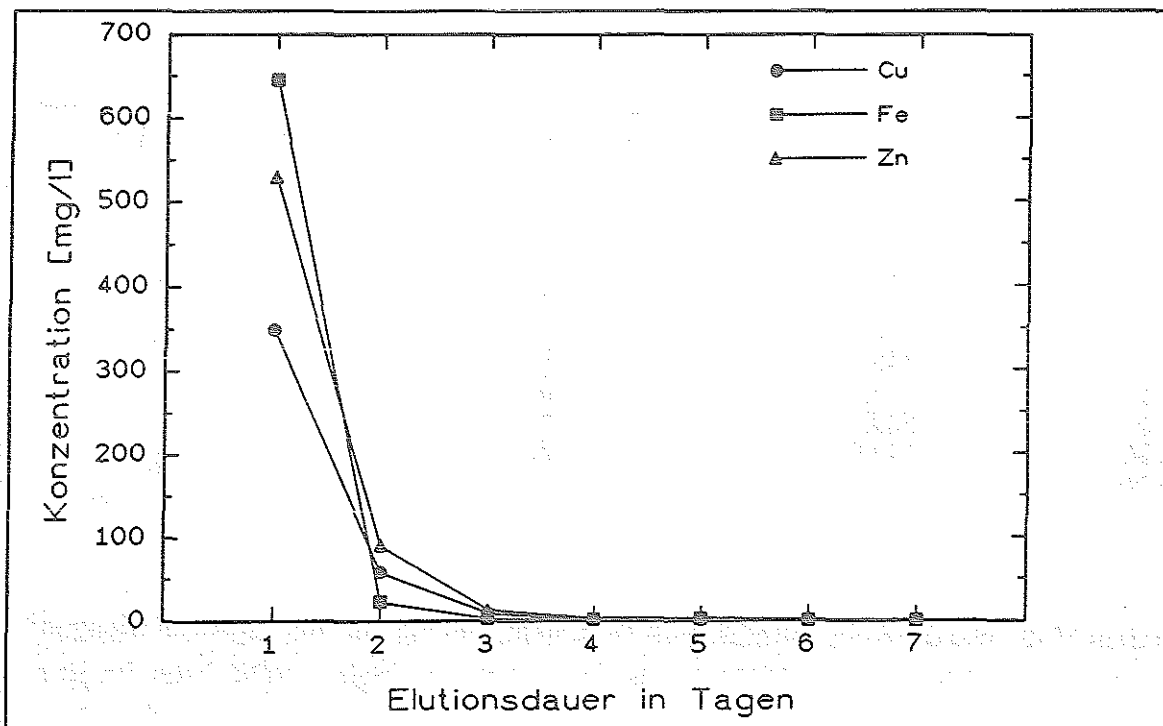


Abb. 63: Konzentrationen der Elemente Cu, Fe und Zn

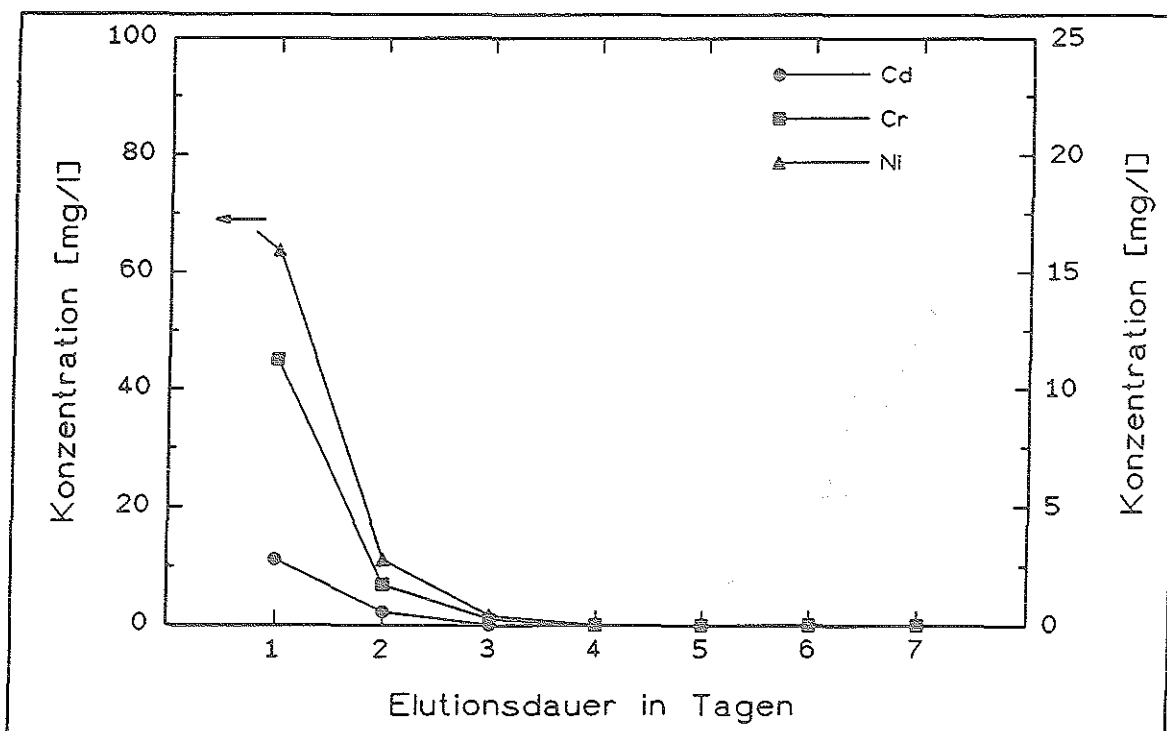


Abb. 64: Konzentrationen der Elemente Cd, Cr und Ni

Tabelle 50: Schwermetallkonzentrationen im DEV S4-Eluat der TFA
*) nur Chrom VI

Element	1.Tag [mg/l]	Deponieklasse 2 [mg/l]	Anhang D TA Abfall [mg/l]
As	11,76	0,1	1,0
Cd	2,79	0,05	0,5 ^{*)}
Cr	11,26	1,0	0,5 ^{*)}
Cu	348,65	1,0	10,0
Pb	7,53	0,5	2,0
Zn	529,20	5,0	10,0
Fe	644,95	2,0	-
Ni	63,65	0,5	2,0

In dem Maße wie die Konzentrationen sinken, nehmen auch die auslaugbaren Mengen mit der Anzahl der Elutionen ab. Während die Auslaugung zu Beginn am höchsten ist, ist bei weiterer Elution nur noch ein geringfügiger Anstieg zu verzeichnen. Ab der dritten Elution bleibt die Summe der eluierten Frachten nahezu konstant. Dies trifft sowohl für die Haupt- als auch für die Spurenelemente zu (Abb. 65 - 67).

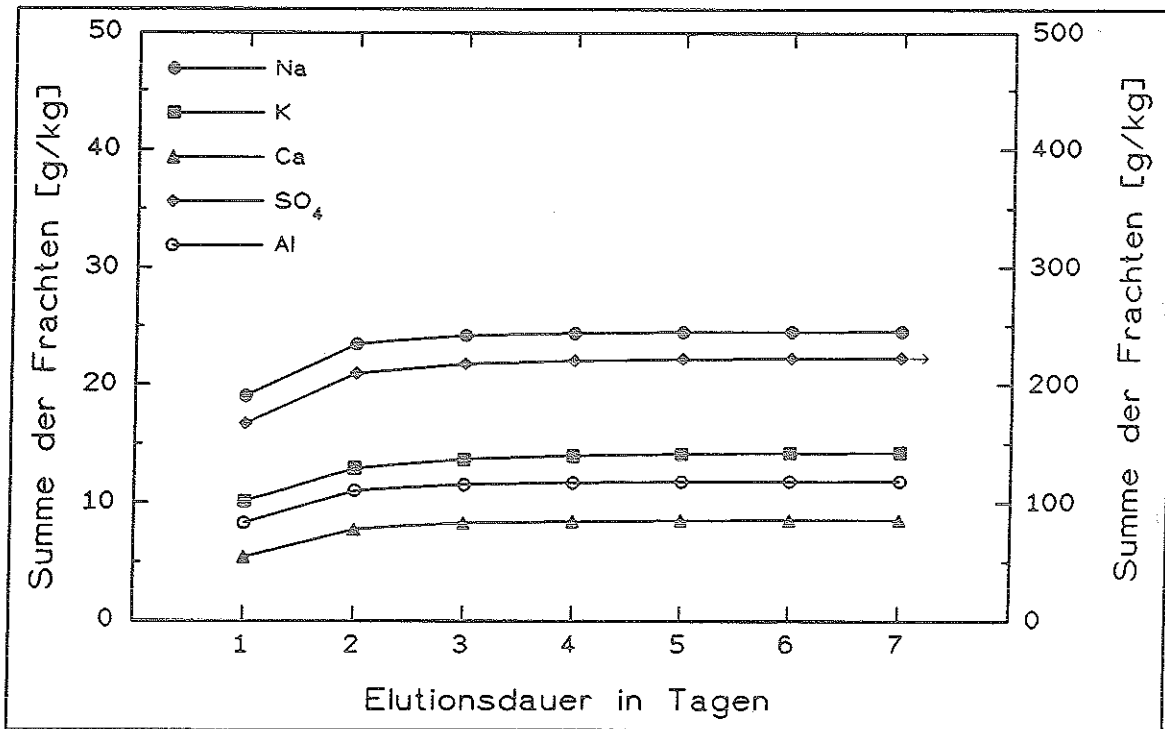


Abb. 65: Ausgelaugte Frachten der TFA-Hauptelemente

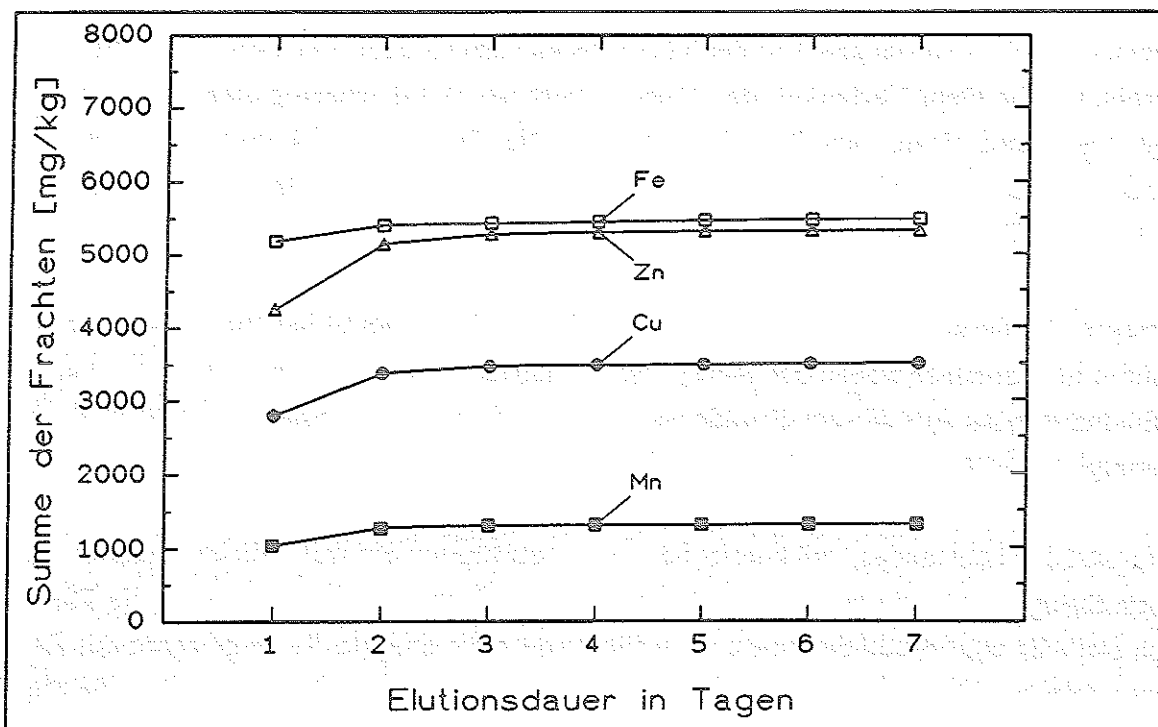


Abb. 66: Ausgelaugte Frachten der Elemente Fe, Zn, Cu und Mn

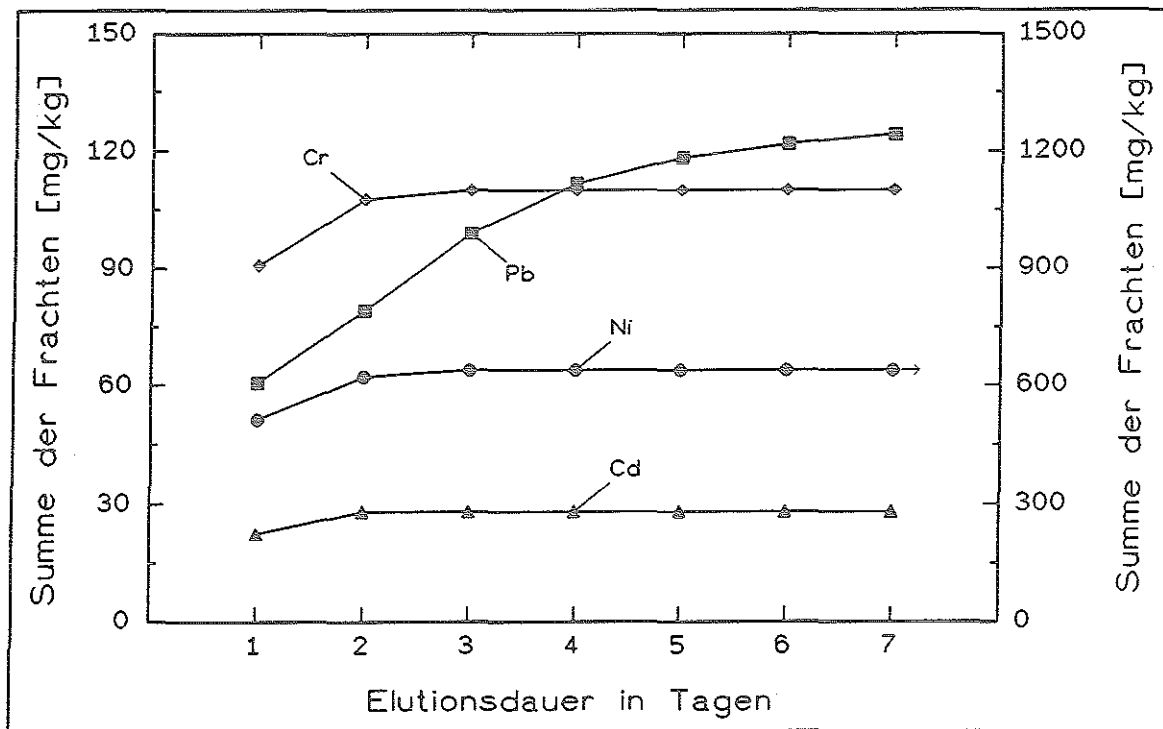


Abb. 67: Ausgelaugte Frachten der Elemente Cr, Pb, Ni und Cd

Wegen der hohen Auslaugbarkeit der TFA wurden verschiedene Verfestigungsverfahren erprobt, um die Deponierbarkeit der Asche zu verbessern. Gleichzeitig diente die Verfestigung aber auch dazu, standfeste Prüfkörper für die Elution in der Triaxialzelle zu schaffen, da, wie bereits in Abschnitt 7.3 erläutert wurde, die TFA sich nicht nach den Regeln des Erd- und Grundbaus zu einer Probe mit definiertem Verdichtungsgrad formen läßt.

Es zeigte sich darüber hinaus, daß eine direkte Verfestigung der unbehandelten Asche mit Zement insbesondere wegen der sauren Eigenschaften nicht möglich bzw. zumindest sehr problematisch ist. Aus diesem Grunde wurden Alternativen zur Zementverfestigung (z.B. Wasserglas bzw. Gips) ebenfalls untersucht.

Aufgrund des Umstandes, daß bereits bei der ersten Elution ein wesentlicher Teil der löslichen Komponenten ausgetragen wird (Tab. 51), wurde in einer Versuchsreihe die TFA nach DEV S4 eluiert und das gewonnene Eluat sowie die eluierte Asche getrennt mit Zement verfestigt. Die verfestigten Proben wurden nach Aushärtung in der Triaxialzelle eluiert (siehe Abschnitt 7.7.2.4).

Tabelle 51: Ausgelaugte Frachten und Auslaugraten einiger Haupt- und Spurenelemente nach der ersten Elution

Element	mg/kg	%
Na	19017,00	69,5
K	10106,30	59,9
Ca	5366,60	56,9
SO ₄	166819,80	80,6
Cu	2806,40	79,5
Fe	5191,80	5,6
Zn	4259,80	97,5
Cd	22,50	50,6
Cr	90,70	26,6
Ni	512,40	54,3

Die Ergebnisse der pH-Wert und Leitfähigkeitsmessungen von DEV S4-Eluaten verschiedener verfestigter TFA-Mischungen sind in Tabelle 52 dargestellt.

Tabelle 52: pH-Wert und Leitfähigkeit im Eluat des DEV S4-Tests an unverfestigter und verfestigter TFA

	pH	Leitfähigkeit [μ S/cm]
unverfestigte TFA (Charge II)	1,76	24700
TFA, verfestigt mit Stuckgips/Bims	3,10	4680
TFA, verfestigt mit Wasserglas/Aluminat	10,43	7540
ausgewaschene TFA, verfestigt mit Wasser- glas/Aluminat	10,56	5360

Man erkennt eine deutliche Verbesserung, d.h. Verringerung der Leitfähigkeiten. Die Menge der nach der ersten Elution ausgelaugten Ionen ist um 70 - 80 % gefallen. Die hohen pH-Werte der mit Wasserglas/Aluminat verfestigten Asche gehen auf die starke Alkalität des Bindemittels zurück. Sie liegen innerhalb der für die Deponieklassen 1 - 3 vorgeschriebenen Grenzen und sorgen für in Wasser schwer lösliche Hydroxide und Carbonate. Dennoch erscheint die Gips/Bims-Verfestigung günstiger, wenn man die Leitfähigkeiten zum Kriterium macht. Die für die Deponieklasse II maßgebliche Grenze von 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ wird jedoch auch bei dieser Rezeptur noch überschritten.

In der Tabelle 53 sind die im DEV S4 Versuch ausgelaugten Mengen dargestellt. Es wurden einige Elemente ausgewählt, die in der unverfestigten TFA über den Grenzwerten der Deponieklasse 2 bzw. des Anhang D der TA Abfall lagen. Angegeben sind die Massen der durch 1000 ml vollentsalztes Wasser ausgelaugten Elemente.

Tabelle 53: Ausgelaugte Schadstoffmengen im Eluat des DEV S4-Tests an unverfestigter und verfestigter TFA

Element	TFA, unverfestigt	TFA-G	TFA-WG-D	TFAA-WG-D	Grenzwert TA Abfall
	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]
As	11,76	< 0,04	0,58	0,78	1,0
Cd	2,79	0,42	< 0,002	0,01	0,5
Cr	11,26	0,37	0,02	0,02	0,5 [*])
Cu	348,65	59	0,13	0,03	10,0
Pb	7,53	0,48	0,09	0,05	2,0
Zn	529,20	108	0,20	0,05	10,0

Alle Verfestigungsversuche zeigen eine deutlich verbesserte, weil verringerte Auslaugbarkeit. Bei der Rezeptur mit Gips/Bims werden allerdings die Grenzwerte der TA Abfall für Cu und Zn auch nach der Verfestigung noch deutlich überschritten. Im Gegensatz zu den bei der Leitfähigkeitsbetrachtung gezogenen Schlüssen, schneidet die Verfestigung mit Wasserglas/Aluminat am besten ab. Die ausgelaugten Mengen liegen deutlich unter den Grenzwerten der TA Abfall, so daß eine oberirdische Ablagerung möglich ist.

7.7.1.5 REA-Gips

Der REA-Gips ist hinsichtlich seines Auslaugverhaltens als unproblematisch einzustufen. Die Grenzwerte bezüglich Leitfähigkeit und pH-Wert werden eingehalten (Abb. 68).

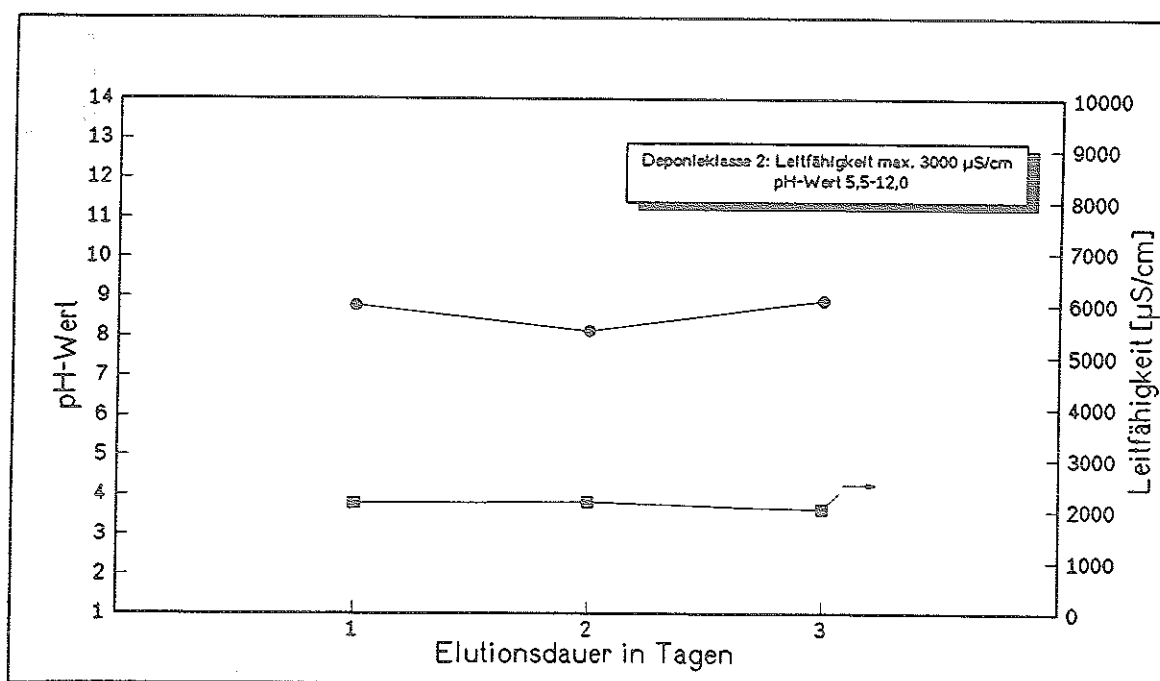


Abb. 68: Leitfähigkeit und pH-Wert des REAG-Eluates

Im wesentlichen werden die Hauptbestandteile des Gipses - Calcium und Sulfat - eluiert. Die Ca- bzw. SO_4 -Ionenkonzentrationen bleiben während der Elution nahezu konstant (Abb. 69).

Im Durchschnitt werden je Versuch aus 100 g REAG 630 mg Calcium und 1426 mg Sulfat eluiert, d.h. in der Summe 2,056 g CaSO_4 . Dies entspricht recht genau der Löslichkeit von Gips bei 20°C (2,036 g/l H_2O). Der Verlauf der aufsummierten Frachten ist linear; d.h die Auslaugbarkeit wird im wesentlichen bestimmt durch die Verfügbarkeit des frischen Eluenten (Abb. 70).

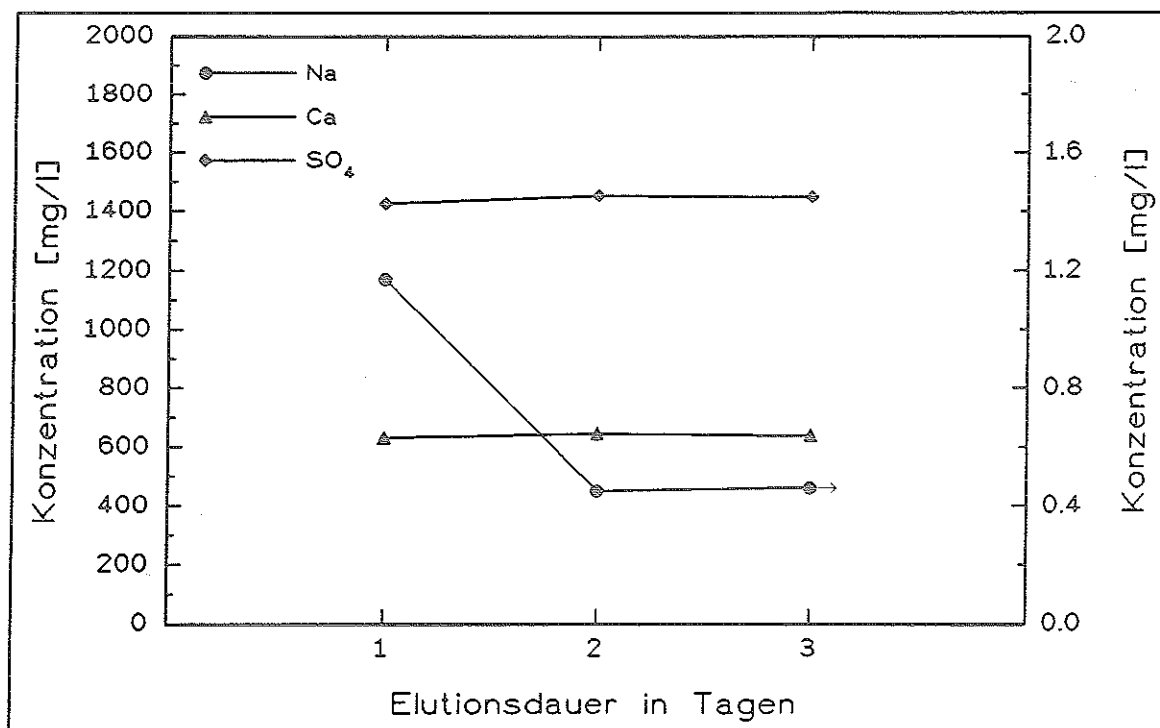


Abb. 69: Konzentrationen der Hauptelemente im DEV S4-Eluat des REAG

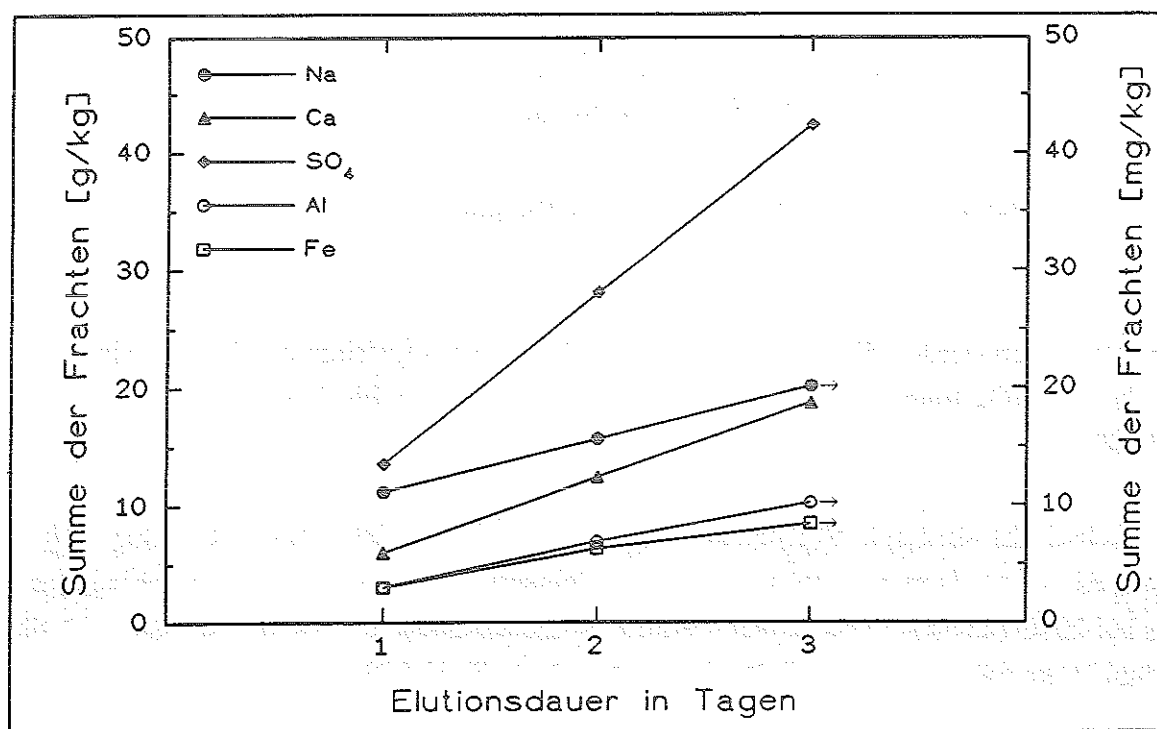


Abb. 70: Ausgelaugte Frachten der REAG-Hauptelemente

Die Schwermetallgehalte in der Originalsubstanz sind sehr niedrig (Abschnitt 7.1.1). Im Eluat finden sich nur geringe Spuren; die Konzentrationen liegen zumeist im Bereich der Nachweisgrenze.

7.7.1.6 SAV-Produkt

Der Konzentrationsverlauf der Hauptelemente ist in Abb. 71 dargestellt. Ein Teil des ausgelaugten Calciums dürfte aus dem nicht ausreagierten Karbonat stammen; der größte Teil liegt aber als Hydroxid vor. Dies erklärt auch den hohen pH-Wert des Eluates (Abb. 72). Der Grenzwert für den pH-Wert wird geringfügig, der für die Leitfähigkeit erheblich überschritten. Auf eine genaue Differenzierung zwischen Sulfit und Sulfat wurde verzichtet. Wegen der geringeren Löslichkeit des Sulfits gegenüber der des Sulfats ist aber davon auszugehen, daß ein großer Anteil des im ICP ermittelten Schwefels als Sulfat vorliegt.

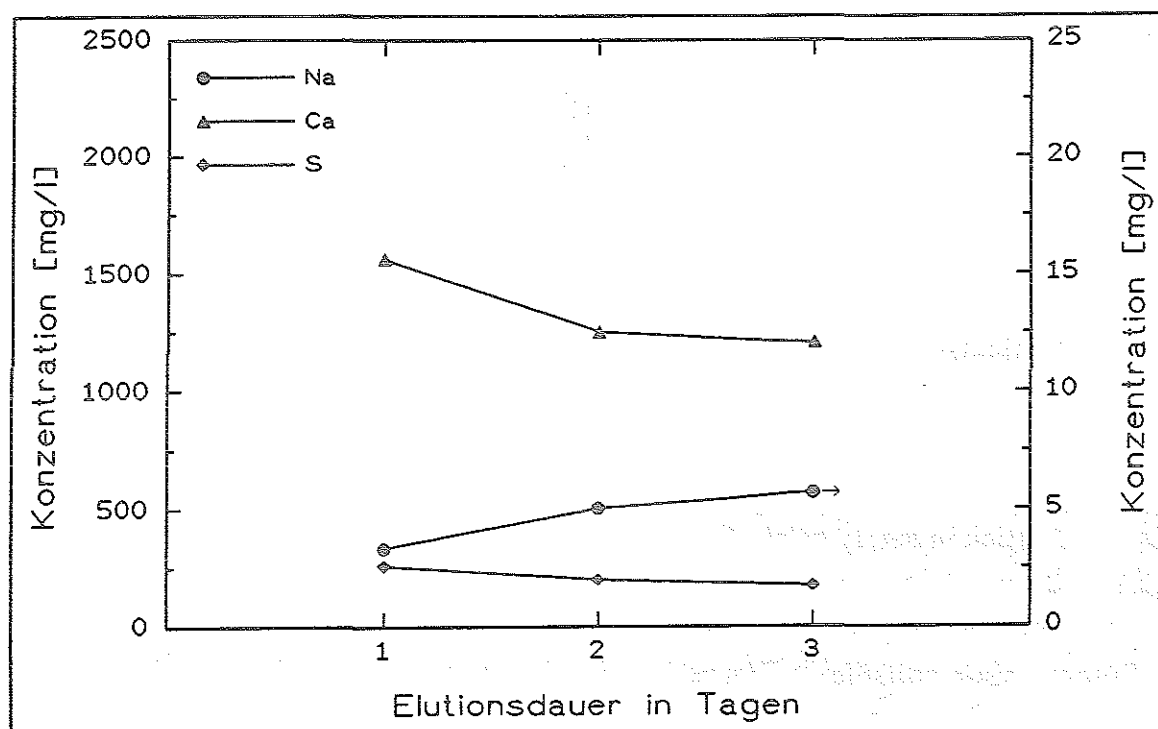


Abb. 71: Konzentrationen der Hauptelemente im DEV S4-Eluat des SAV

Von den Hauptelementen werden - ähnlich wie beim REA-Gips - im wesentlichen Ca und S ausgelaugt. Der Verlauf der aufsummierten Frachten ist ebenfalls linear; die Auslaugbarkeit wird auch hier überwiegend bestimmt durch die Verfügbarkeit des frischen Eluenten (Abb. 73). Die ausgelaugten Schwermetallmengen sind sehr gering (unter 1 mg/kg SAV); die Konzentrationen liegen meist im Bereich der Nachweisgrenze.

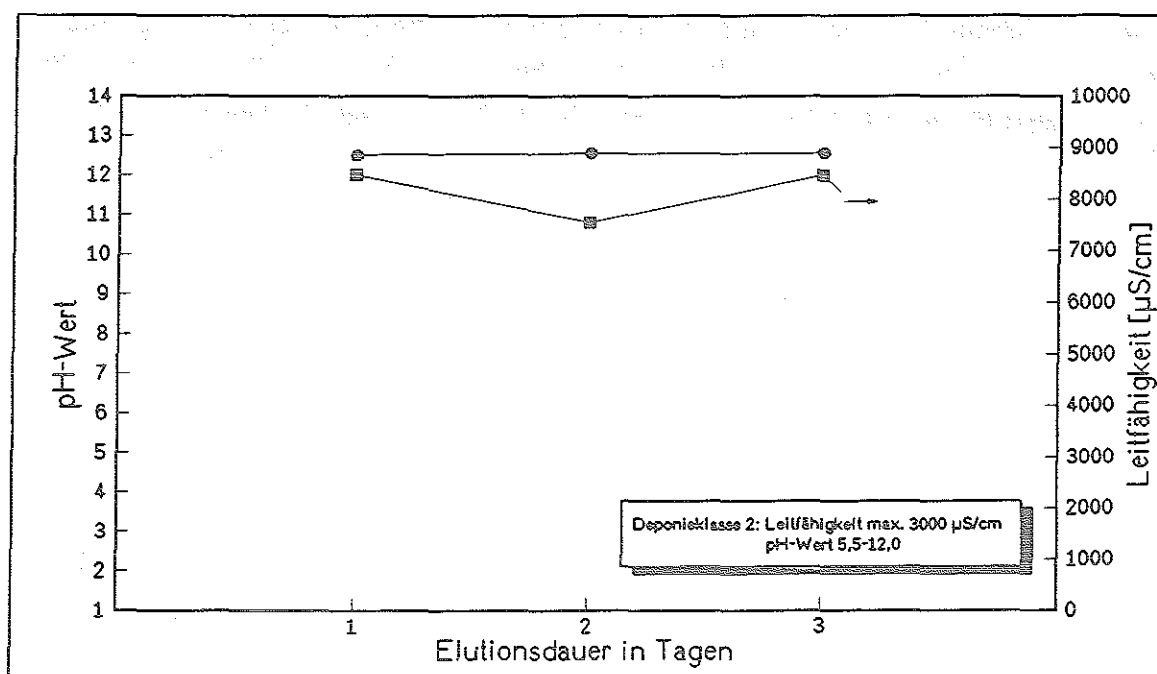


Abb. 72: Leitfähigkeit und pH-Wert des SAV-Eluates

7.7.2 Elution in der Triaxialzelle

7.7.2.1 Schmelzkammerflugasche

Die Konzentrationsverläufe der Hauptelemente der unverfestigten Schmelzkammerflugasche sind in der Abb. 74 dargestellt.

Die Konzentrationen nehmen bereits nach einmaliger Elution deutlich ab. Im Vergleich zum DEV S4-Test werden deutlich höhere Konzentrationen gemessen (vgl. Abb. 47 und Tab. 43).

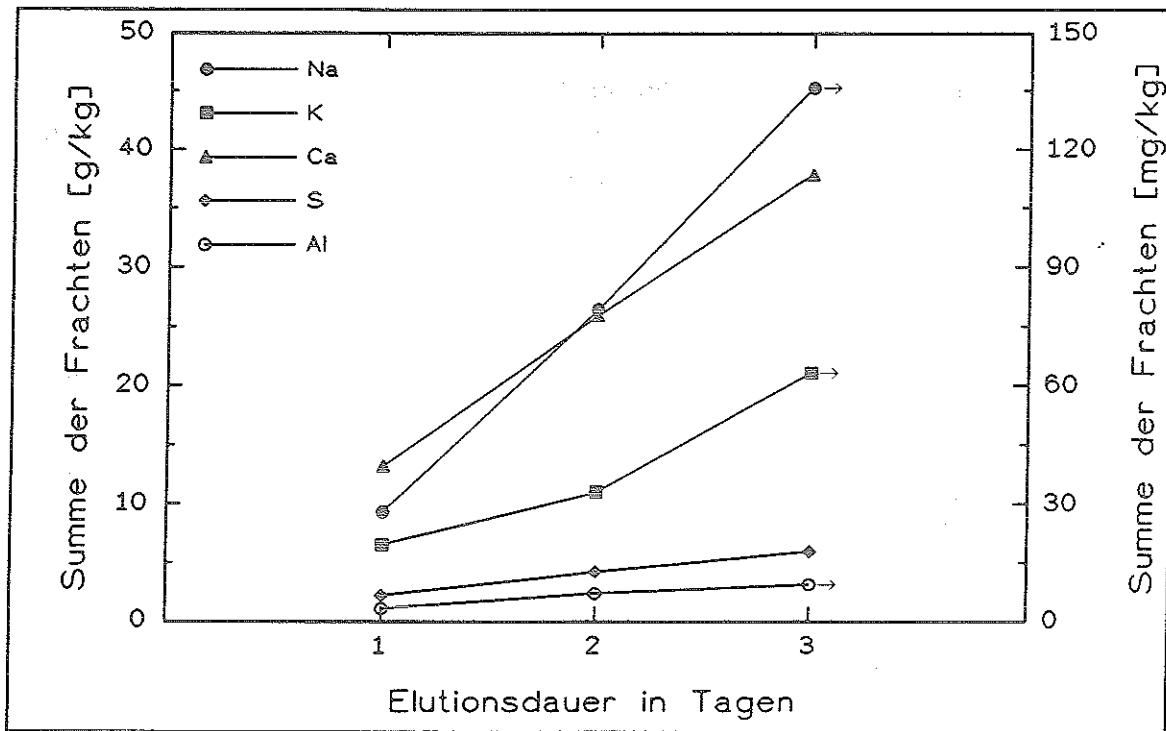


Abb. 73: Ausgelaugte Frachten der SAV-Hauptelemente

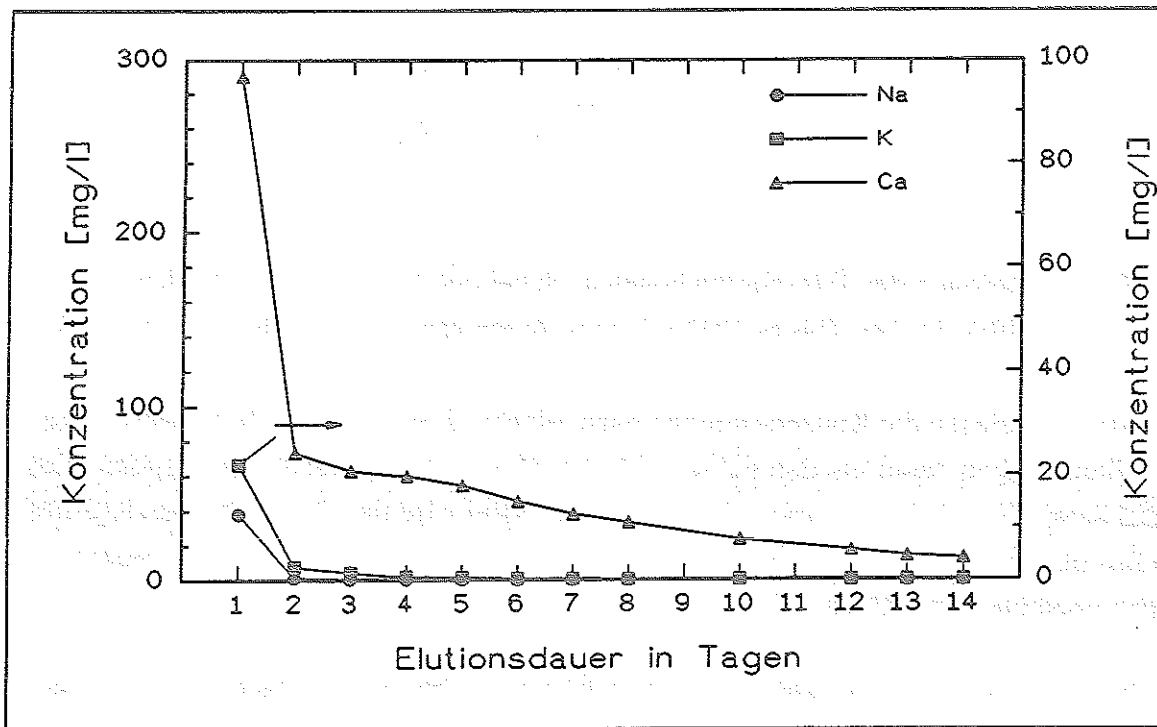


Abb. 74: Konzentrationen der Hauptelemente im Triaxeluat der unverfestigten FLA

Von den Schwermetallen werden besonders die Elemente As und Se eluiert (Abb. 75). Aufgrund seines amphoteren Verhaltens kann Arsen als Kation oder als Anion auftreten und geht auch im basischen Bereich in Lösung. Ein ähnliches Verhalten zeigt Aluminium.

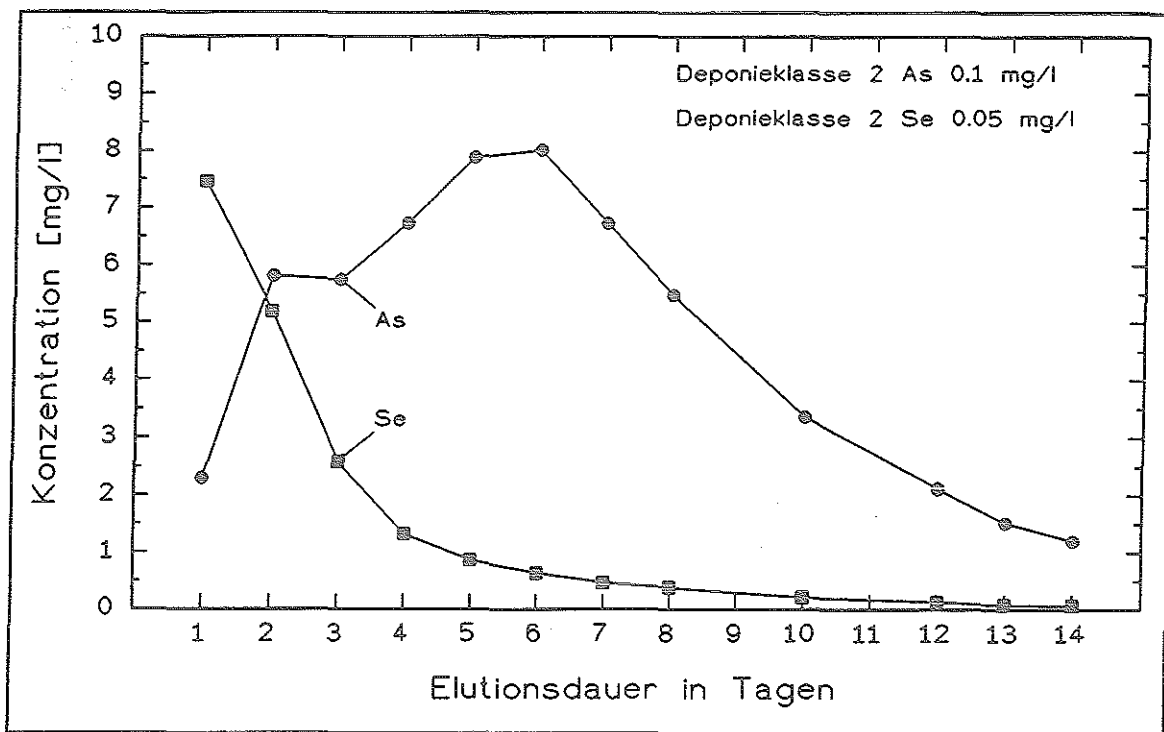


Abb. 75: Konzentrationen der Elemente As und Se im Triaxeluat der unverfestigten FLA

Die Konzentrationen der Triaxelution liegen auch bei den Spurenelementen deutlich höher als beim DEV S4-Test (bis zu Faktor 2 beim Arsen bzw. 4 beim Selen, vgl. Abb. 48).

Bei Arsen erreichen die Konzentrationen nach 6-facher Elution ihren Höchstwert von etwa 8 mg/l und liegen damit um den Faktor 80 höher als der Grenzwert für die Deponieklasse 2. Bei Selen sind die Konzentrationen noch höher. Hier wird der Grenzwert von 0,05 mg/l um fast das 150-fache überschritten. Selbst nach 14-tägiger Elution liegen die Konzentrationen noch über dem Grenzwert.

Die Zementzugabe führt zu einer deutlichen Reduktion der Auslaugbarkeit bei den meisten Schwermetallen. As, Se, Cd, Mn, Ni, Pb, V sind nicht mehr nachweisbar, die Konzentrationen der anderen Schwermetalle liegen meist deutlich unter dem Grenzwert für die Deponieklasse 2 bzw. nahe der Nachweisgrenze.

Bei den Hauptelementen sind zunächst höhere Konzentrationen an Ca und K zu verzeichnen, die jedoch mit der Zeit abnehmen. Der Calciumgehalt im Eluat stammt vermutlich aus dem gebildeten Ca(OH)_2 und ist nicht auf Calciumsulfat zurückzuführen; die SO_4 -Gehalte im Eluat sind bei der Mischung FLA-TBZ niedriger als bei der unverfestigten Asche und nehmen deutlich ab. Auch bei der Mischung mit REA-Abwasser treten deutlich niedrigere SO_4 -Gehalte im Eluat auf; das Sulfat wird offenbar in das Gefüge eingebunden. Eine Erklärung ist möglicherweise in der Bildung von Ettringit $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ zu sehen; das Sulfat wird somit mineralogisch eingebunden.

Die Zugabe von VP zur FLA führte zu einer fast vollständigen Arsenauslaugung bereits nach eintägiger Elution. Die Konzentrationen lagen bei etwa 270 mg/l. Wegen dieser schlechten Auslaugergebnisse in Verbindung mit den unzureichenden Druckfestigkeiten wurde auf weitere Versuche mit VP verzichtet.

7.7.2.2 Wirbelschichtflugasche

Bei der zementverfestigten Wirbelschichtflugasche nehmen - ähnlich wie bei der verfestigten FLA - die Eluatvolumina mit fortschreitender Elutionsdauer ab, während die Konzentrationen im Eluat zunehmen. Die Erklärung für diesen Umstand ist in der durch die abnehmende Durchlässigkeit bedingten längeren Verweilzeit des Eluenten in der Probe zu sehen. Dies führt zu intensiveren Lösungsvorgängen.

Die Sulfatkonzentrationen nehmen ab, obgleich über das REA-Abwasser zusätzlich Sulfat in die Probe eingebracht wird. Das Sulfat wird auch hier offenbar mineralogisch fixiert, d.h. in die Gefügematrix eingebunden.

Tatsächlich konnten mittels REM nadelförmige Kristalle nachgewiesen werden (siehe Abb. 76). Es ist anzunehmen, daß es sich hierbei um Ettringit handelt. Um diese Vermutung zu unterstützen, wären allerdings aufwendige mineralogische Untersuchungen erforderlich gewesen.

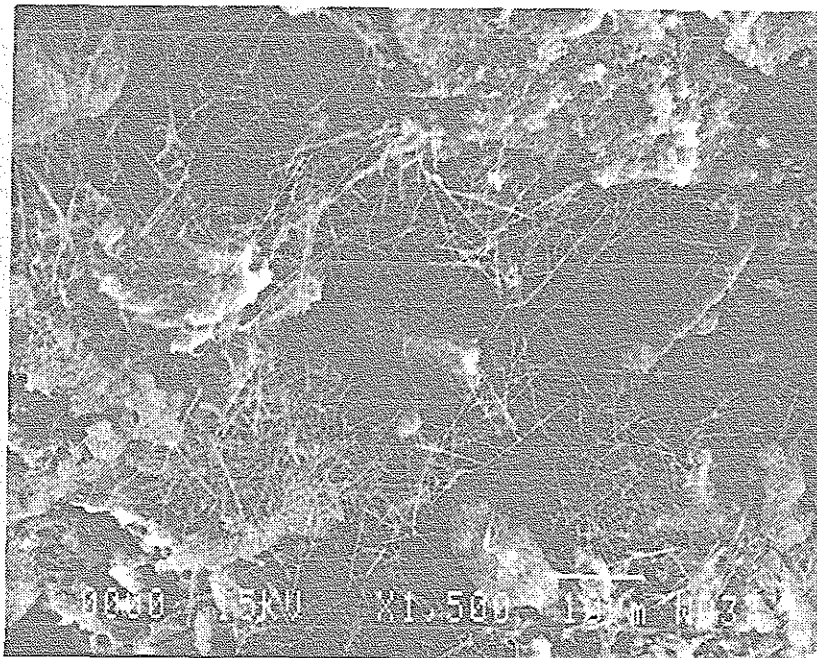


Abb. 76: REM-Aufnahme der zementverfestigten WSAFLA

7.7.2.3 Wirbelschichtbettasche

Auf eine detaillierte Beschreibung wird wegen der Ähnlichkeit mit dem Auslaugverhalten der WSAFLA verzichtet. Es kann festgestellt werden, daß auch bei der zementverfestigten Wirbelschichtbettasche die Konzentrationen ansteigen, während mit fortschreitender Elutionsdauer die Eluatvolumina stark abnehmen. Bei den mit REA-Gips- bzw. SAV-Produkt-haltigen Proben wurden zusätzlich die Chlorid-, Nitrat-, Sulfit- und Sulfatgehalte im Eluat ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 54 dargestellt.

Tab. 54: Anionenkonzentrationen im Triaxeluat der Proben WSAB-REAG-TBZ-REA und WSAB-SAV-TBZ-REA

Elutions- dauer	1 Tag				2 Tage				3 Tage			
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻
Mischung	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
WSAB-REAG-TBZ-REA	2125	21,3	< 2	1655	590	4,4	< 2	1500	252	3,6	< 2	1490
WSAB-SAV-TBZ-REA	5140	233	1,8	1260	74	18,2	36,2	1420	69,4	11,7	29,2	1345

Deutlich sind die hohen Chloridkonzentrationen, die bei mehrfacher Elution merklich absinken. Die gut löslichen Alkalichloride werden leicht mobilisiert. Insgesamt werden ca. 60 % der über das REA-Abwasser eingebrachten Chloridfrachten ausgetragen. Dies ist vermutlich auf die kurze Aushärtezeit zurückzuführen, so daß die Chloride noch nicht in ausreichendem Maße mineralogisch fixiert sind.

Auch Sulfate werden deutlich ausgetragen; die Konzentrationen liegen zwischen 1260 und 1655 mg/l. Aufgrund der anfallenden Eluatmengen und der über das REA-Abwasser eingebrachten Sulfatfrachten läßt sich bilanzieren, daß ein erheblicher Sulfatanteil aus dem REA-Gips stammt.

Neben Chlorid und Sulfat werden insbesondere bei der SAV-haltigen Mischung Nitrate und Sulfite freigesetzt. Letztgenannte führen zu erhöhten CSB-Werten im Eluat. Der Grenzwert für Sulfit (Tab. 32) wird überschritten.

Aufgrund der Tatsache, daß die Proben einen Tag nach der Aushärtung in die Triaxialzelle eingebaut und eluiert wurden, stellen die ermittelten Konzentrationen sicherlich den "worst case" dar. In der Deponie werden bei entsprechender Aushärtung Chloride und Sulfate deutlich besser eingebunden sein. Zusätzlich wird aufgrund der abnehmenden Durchlässigkeit die Angriffsfläche für Sickerwasser verringert, so daß davon auszugehen ist, daß die eluierte Anionenfracht wesentlich geringer ist.

7.7.2.4 Tuchfilterasche

Die mit Wasserglas bzw. Gips/Bims verfestigten Proben wurden 5 Tage lang, die mit Zement verfestigten Proben bis zu 9 Tage eluiert. Die Ergebnisse der Elutionsversuche in der Triaxialzelle werden im folgenden beispielhaft für die beiden Schwermetalle Arsen und Zink beschrieben. Das Auslaugverhalten der anderen Schwermetalle ist ähnlich.

Tabelle 55 zeigt die in den ersten 5 Tagen anfallenden Eluatmengen für die mit Gips/Bims bzw. Wasserglas/Aluminat verfestigte TFA.

Die geringsten Eluatmengen weist die ausgewaschene und mit Wasserglas/Aluminat verfestigte TFA auf; das Auswaschen der Asche vor der Verfestigung wirkt sich offenbar günstig auf die Durchlässigkeit aus. Bei der mit Gips/Bims verfestigten Asche nehmen die Eluatmengen mit der Zeit zu; dies ist vermutlich auf Lösevorgänge des Gipses zurückzuführen.

Tabelle 55: Bei der Triaxialelution täglich anfallende Eluatmengen verschiedener TFA-Verfestigungsprodukte

	Eluatmenge in ml am					Σ
	1.	2.	3.	4.	5.Tag	
TFA-G	60	200	220	230	240	950
TFA-WG-D	350	360	426	430	410	1976
TFAA-WG-D	65	36	42	38	38	221

Die Konzentrationen einiger Schwermetalle sind in Tabelle 57 dargestellt. Es zeigt sich, daß bei der mit Gips/Bims verfestigten Asche die Konzentrationen zwar abnehmen, die Werte aber deutlich über den Grenzwerten der TA Abfall liegen. Dies ist insbesondere auf den nur unwesentlich veränderten pH-Wert zurückzuführen, so daß die Schwermetalle auch nach der Verfestigung leicht mobilisiert werden. Die niedrigsten Konzentrationen weist die ausgewaschene und mit Wasserglas verfestigte TFA auf. Die Werte liegen erheblich unter den Grenzwerten der TA Abfall und unterschreiten meist auch die Grenzwerte der Deponieklasse 2.

Die in den ersten 5 Tagen eluierten Arsenmengen der 3 Mischungen sind in Tabelle 56 dargestellt.

Tabelle 56: Im Triaxialversuch ausgelaugte Arsenmenge

As	Eluierte Menge in mg am					Σ
	1.	2.	3.	4.	5.Tag	
TFA-G	1,16	1,68	0,63	0,40	0,24	4,11
TFA-WG-D	13,75	14,82	3,20	0,42	0,24	32,43
TFAA-WG-D	0,81	0,73	0,80	0,65	0,63	3,62

Tabelle 57: Bei der Triaxialelution ermittelte Eluatkonzentrationen verschiedener TFA-Verfestigungsprodukte

Elutions- dauer	1 Tag	2 Tage	3 Tage	4 Tage	5 Tage	Grenzwert TA Abfall	Grenzwert Deponieklasse 2
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Cd							
TFA-G	14,25	8,87	4,12	2,89	2,35	0,5	0,05
TFA-WG-D	< 0,002	< 0,002	0,01	0,01	0,01		
TFAA-WG-D	0,03	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002		
Cr						0,5 ¹⁾	1,0
TFA-G	51,13	28,45	11,17	6,93	4,94		
TFA-WG-D	0,09	0,06	0,09	0,11	0,07		
TFAA-WG-D	< 0,002	0,02	< 0,002	< 0,002	0,07		
Cu						10,0	1,0
TFA-G	2099,56	1310,68	623,50	431,18	338,91		
TFA-WG-D	1,39	0,630	2,11	1,35	1,35		
TFAA-WG-D	1,75	0,20	0,07	0,03	0,13		
Pb						2,0	0,5
TFA-G	3,39	0,94	0,02	0,38	0,40		
TFA-WG-D	0,21	0,53	2,01	0,74	1,09		
TFAA-WG-D	0,31	0,20	0,30	0,50	0,31		
Leitfähigkeit [µS/cm]						< 100000	< 3000
TFA-G	20800	18500	10900	10160	11320		
TFA-WG-D	16810	17010	13200	7420	5630		
TFAA-WG-D	16300	15410	16040	16430	15300		
pH-Wert [-]						4 - 13	5,5- 12,0
TFA-G	1,96	1,95	2,16	2,25	2,31		
TFA-WG-D	10,81	10,95	11,21	11,27	11,17		
TFAA-WG-D	10,5	10,63	10,67	10,67	10,64		

1) nur Cr VI

Die Ergebnisse sind in Abb. 77 als Summenkurve graphisch dargestellt. Zum besseren Vergleich der drei Verfestigungsverfahren wurde eine logarithmische Teilung der y-Achse gewählt.

Die Verläufe der Kurve gleichen denen beim DEV S4-Versuch der unverfestigten TFA, jedoch sind die ausgelaugten Stofffrachten erheblich niedriger. Eine nennenswerte Auslaugung bei der verfestigten TFA findet nur bei den ersten beiden Elutionen statt; die Kurven gehen dann in einen waagerechten Verlauf über und zeigen eine gegen Null gehende Menge des ausgelaugten Arsens.

Die geringste Arsenauslaugung zeigt die ausgewaschene und mit Wasserglas verfestigte TFA, dicht gefolgt von der Mischung mit Gips/Bims, während bei der nicht ausgewaschenen TFA anfänglich höhere Arsenmengen eluiert werden.

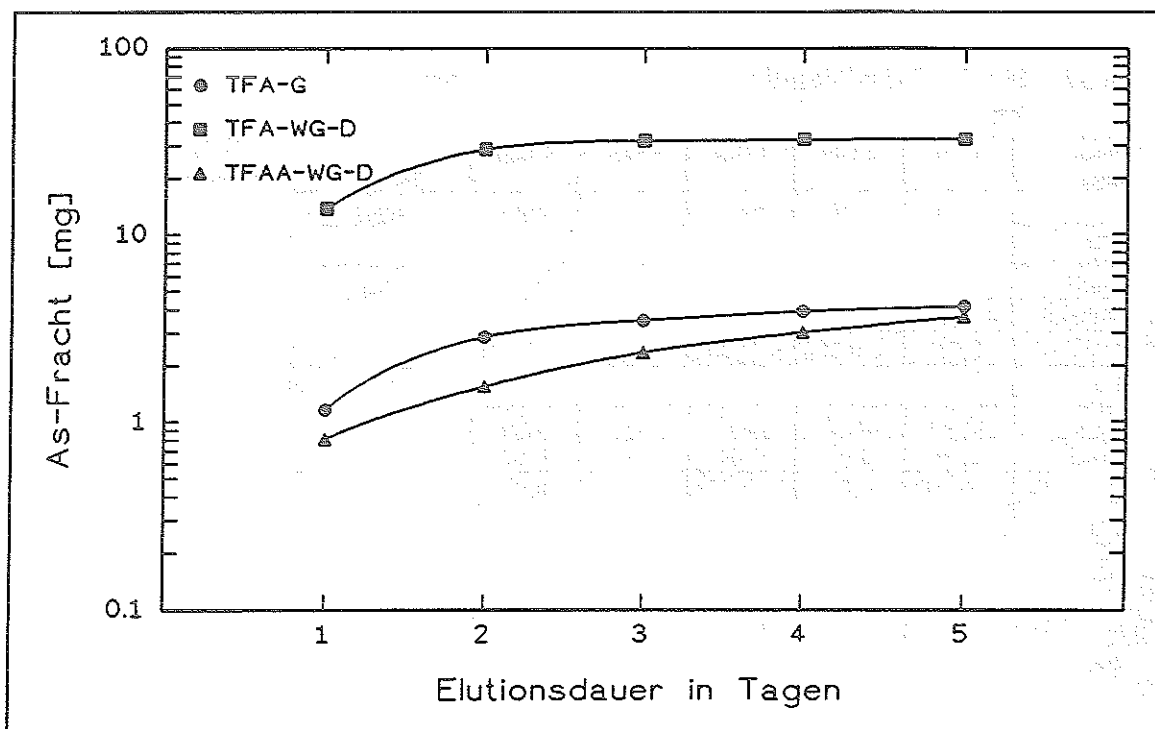


Abb. 77: Im Triaxialversuch ausgelaugte Arsenmenge (Summenkurve)

Beim Zink liefert die Mischung TFAA-WG-D das beste Ergebnis, die Verfestigung mit Gips/Bims schneidet erheblich schlechter ab.

Selbst die nicht ausgewaschene und mit Wasserglas verfestigte TFA weist deutlich niedrigere Zn-Frachten auf (Tab. 58 und Abb. 78).

Tabelle 58: Im Triaxialversuch ausgelaugte Zinkmenge

Zn	Eluierte Menge in mg am					Σ
	1.	2.	3.	4.	5.Tag	
TFA-G	192	426	229	167	139	1153
TFA-WG-D	0,65	0,49	1,37	0,70	0,64	3,85
TFAA-WG-D	0,40	0,01	0,02	0,02	0,02	0,47

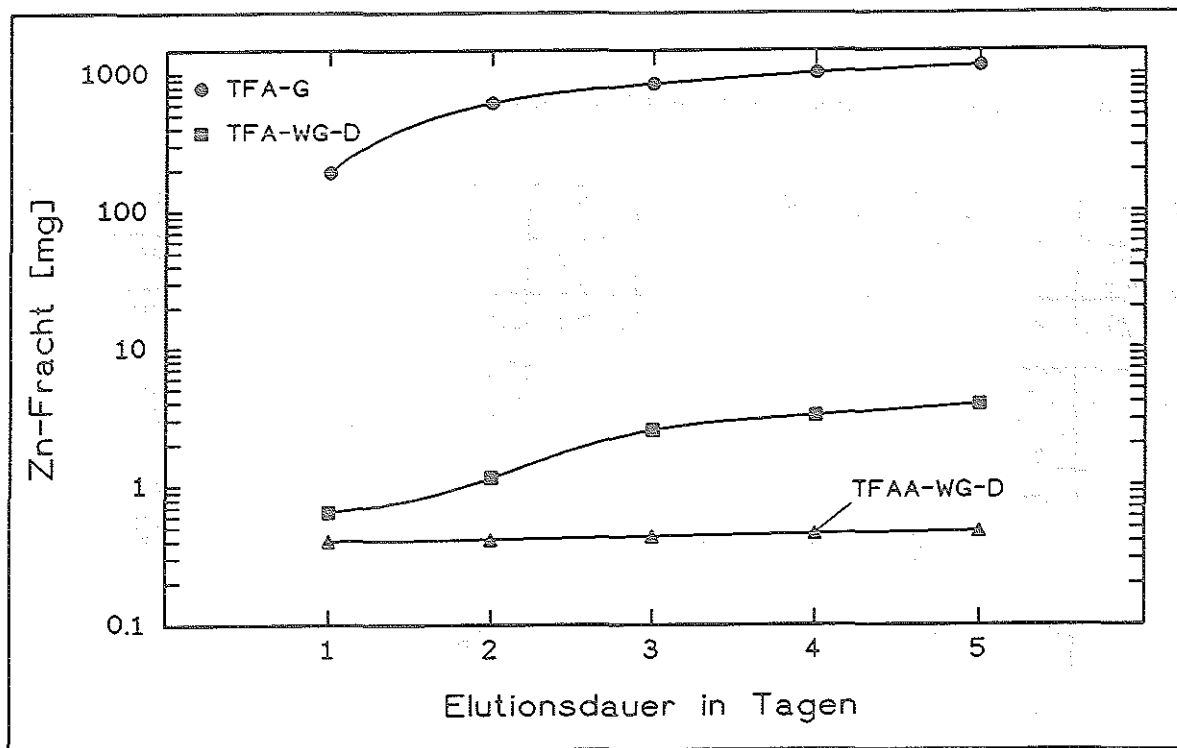


Abb. 78: Im Triaxialversuch ausgelaugte Zinkmenge (Summenkurve)

Insgesamt gesehen wird auch deutlich, daß es kein "Allround-Verfahren" zur Schadstoffimmobilisierung gibt; jedoch weist aufgrund des hohen pH-Wertes und der dichten Matrix die ausgewaschene und mit Wasserglas verfestigte TFA die besten Ergebnisse auf. Die Eluatkonzentrationen der ausgewaschenen und mit Portlandzement verfestigten TFA sind in Tabelle 59 dargestellt.

Die Grenzwerte der TA Abfall werden mit Ausnahme von Nickel eingehalten. Die Nickelkonzentrationen liegen aber am zweiten Tag bereits deutlich unter dem Grenzwert. Die Eluatmengen sind sehr gering und sinken mit fortschreitender Elutionsdauer ab.

Die Ergebnisse der mit TBZ verfestigten Auswaschlösung sind in Tabelle 60 dargestellt. Aufgrund des hohen Bindemittelanteils ergibt sich eine sehr dichte Probe, so daß erst nach 7 Tagen ein Eluat aufgefangen werden kann. Die gemessenen Schadstoffkonzentrationen liegen weit unter den Grenzwerten der TA Abfall und unterschreiten sogar die schärferen Grenzwerte der Deponieklasse 2. Im wesentlichen werden nur die Alkali- und Erdalkalielemente sowie Sulfat eluiert. Mit zunehmender Aushärtezeit nehmen nicht nur die Konzentrationen sondern auch die Eluatvolumina ab.

Tabelle 59: Konzentrationen im Triax-Eluat der Probe TFAA-PZ55

Elutions- dauer	1 Tag	2 Tage	3 Tage	4 Tage	5 Tage	6 Tage	Grenzwert	Grenzwert
mittlere Eluat- menge [ml]	60	76,50	62,80	54,50	43,55	41,90	TA Abfall	Deponieklasse 2
Element	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Al	4,68	7,90	6,73	5,43	3,79	2,45	- ¹⁾	- ¹⁾
As	0,42	0,41	0,31	0,20	0,10	0,05	1,0	0,1
Ca	8,63	5,00	6,91	13,85	22,35	22,21	-	-
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,5	0,05
Cr	0,66	0,26	0,13	0,09	0,05	0,04	0,5 ³⁾	1,0
Cu	1,22	0,72	0,28	0,19	0,13	0,08	10,0	1,0
Fe	1,55	1,43	0,67	0,37	0,11	0,05	-	2,0
K	854,00	1268,00	1123,00	922,00	776,50	671,50	-	-
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-
Mn	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	1,0
Mo	3,19	2,26	1,38	0,94	0,66	0,50	-	-
Na	347,05	520,00	482,50	393,50	329,00	282,00	-	-
Ni	2,73	0,13	0,03	0,00	0,00	0,00	2,0	0,5
P	5,63	3,86	1,30	0,73	0,45	0,32	-	3,3
Pb	0,08	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	2,0	0,5
S	108,53	70,04	41,64	29,10	20,87	16,38	-	-
SO ₄ ²⁾	325,13	209,82	124,74	87,18	62,51	49,08	5000	-
Se	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,05
V	0,49	0,38	0,29	0,25	0,22	0,18	-	0,2
Zn	0,90	0,15	0,07	0,03	0,02	0,00	10,0	5,0
Leitfähigkeit [µS/cm]	830	851	876	747	638	573	< 100000	< 3000
pH-Wert [-]	11,01	12,51	12,57	12,53	12,48	12,46	4 - 13	5,5- 12,0

1) kein Grenzwert vorhanden

2) berechnet aus dem S-Wert

3) nur Cr VI

7.7.3 Vergleich DEV S4 - Triaxialzelle

Nach den durchgeführten DEV S4-Versuchen und Triaxial-Elutionen stellt sich die Frage nach deren Vergleichbarkeit. Zunächst kann festgestellt werden, daß für Problemstoffe wie die TFA der DEV S4 - Test das wesentlich einfacher durchzuführende Verfahren ist. In die Triaxialzelle können nur standfeste Proben eingebaut werden. Für Aschen wie die Tuchfilterasche, deren Korndichte und Schüttdichte stark voneinander abweichen, ist dies nicht möglich. Die trockene Asche fällt bei Wasserzugabe in sich zusammen, die nasse Asche weist je nach Wasserzugabe eine klumpige bis dünnflüssige Konsistenz auf. Daher können im Falle der TFA nur die Ergebnisse der Prüfungen an den verfestigten Proben miteinander verglichen werden.

Tabelle 60: Konzentrationen im Triaxeluat der Probe TFAL-TBZ

Elutions- dauer	7 Tage	9 Tage	Grenzwert	Grenzwert
mittlere Eluat- menge [ml]	237	57	TA Abfall	Deponieklasse 2
Element	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Al	4,67	2,71	- ¹⁾	- ¹⁾
As	0,00	0,00	1,0	0,1
Ca	15,41	53,20	-	-
Cd	0,00	0,00	0,5	0,05
Cr	0,01	0,00	0,5 ³⁾	1,0
Cu	0,08	0,16	10,0	1,0
Fe	0,12	0,04	-	2,0
K	708,00	1304,50	-	-
Mg	0,00	0,00	-	-
Mn	0,00	0,00	-	1,0
Mo	0,00	0,00	-	-
Na	178,35	311,50	-	-
Ni	0,01	0,00	2,0	0,5
P	0,56	0,13	-	3,3
Pb	0,00	0,00	2,0	0,5
S	9,38	8,99	-	-
SO ₄ ²⁾	28,10	26,95	5000	-
Se	0,00	0,00	-	0,05
V	0,00	0,00	-	0,2
Zn	0,04	0,23	10,0	5,0
Leitfähigkeit [µS/cm]	6180	12325	< 100000	< 3000
pH-Wert [-]	12,44	12,89	4 - 13	5,5- 12,0

1) kein Grenzwert vorhanden

2) berechnet aus dem S-Wert

3) nur Cr VI

Hingegen können Aschen - wie am Beispiel der Schmelzkammerflugasche FLA gezeigt wurde - auch ohne Bindemittel durch Verdichtung in eine feste Form gebracht und in die Triaxialzelle eingebaut werden, so daß hier ein Vergleich beider Auslaugverfahren möglich ist. Der Vergleich erfolgt beispielhaft für das Element Arsen.

Für die Bewertung der beiden Testverfahren ist nicht primär die einfache Durchführbarkeit sondern die Aussagekraft des Testverfahrens maßgebend. In Tab. 61 sind die Auslaugraten verschiedener Schwermetalle, die in den ersten 24 Stunden beim DEV S4 -Test bzw. in der Triaxialzelle erreicht werden, dargestellt.

Tabelle 61: Gegenüberstellung der innerhalb der ersten 24 Stunden durch DEV S4 und Triaxial-Test ausgelaugten Frachten

Element	Ausgelaugte Schadstoffmenge [mg]					
	DEV S4	Triaxzelle	DEV S4	Triaxzelle	DEV S4	Triaxzelle
	TFA-G		TFA-WG-D		TFAA-WG-D	
As	< 0,04	1,16	0,58	13,75	0,78	0,81
Cd	0,42	0,89	< 0,002	< 0,001	0,01	0,002
Cr	0,37	3,07	0,02	0,03	0,02	< 0,0003
Cu	59	126	0,13	0,49	0,03	0,11
Pb	0,42	0,20	0,09	0,07	0,05	0,02
Se	0,05	< 0,003	0,13	1,72	0,08	0,08
V	5,83	18,86	1,97	9,71	1,28	1,46
Zn	108	192	0,20	0,65	0,05	0,40

In den Fällen, in denen bei einer Elutionsart deutlich mehr eines Elementes ausgelaugt wurde als bei der anderen, ist die höhere Fracht fett gedruckt. Man erkennt, daß in der Triaxialzelle in 24 Stunden von den meisten Elementen größere Mengen ausgelaugt werden als dies beim DEV S4-Versuch der Fall ist. Beispielsweise wird Vanadium aus der mit Gips/Bims verfestigten TFA in der Triaxialzelle dreimal mehr ausgewaschen als beim DEV S4, aus der mit Wasserglas verfestigten Asche sogar fünfmal mehr. Und das, obgleich die Triaxialversuche nur geringe Mengen Eluat lieferten, nämlich nur 60 ml bei Gips/Bims und nur 350 ml bei der Verfestigung mit Wasserglas. Der DEV S4-Versuch kann also offenbar nicht dazu herangezogen werden, die maximal auslaugbare Menge eines verfestigten Stoffes zu bestimmen.

Die Tabelle zeigt weiterhin, daß die Tests nicht für jedes Element gleichermaßen verschieden ausfallen. Für Blei ergeben sich z.B. Differenzen, die durchaus mit Meßfehlern zusammenhängen können. Da aus der unverfestigten TFA mittels DEV S4-Test jedoch 7,5 mg Pb ausgewaschen werden konnten (siehe Tab. 50), kann der Grund nicht in einem Mangel an eluierbarem Material zu sehen sein. Anscheinend ist die Löslichkeit der Bleiverbindungen stärker von der zur Verfügung stehenden Wassermenge als vom aufgegebenen Druck abhängig. Dazu passen die niedrigen Löslichkeiten des Bleicarbonates ($4 \cdot 10^{-11}$ g/l) und des Bleisulfids ($8 \cdot 10^{-26}$ g/l). Dieser Sachverhalt trifft auch auf Cadmium zu. Die Tabelle zeigt auch, daß sich im Fall der zuerst ausgewaschenen

und dann mit Wasserglas/Aluminat verfestigten TFA durch beide Elutionsverfahren für viele Elemente ähnliche Frachten ergeben. Dies ist zum einen durch die beim Triaxialversuch gering anfallende Eluatmenge von nur 65 ml und zum anderen durch die Bildung größerer Mengen schwerlöslicher Stoffe in Abhängigkeit vom pH-Wert der Bindemittelmischung bedingt. Es steht einfach weniger auslaugbare Substanz zur Verfügung. Besonders für die Elemente Cu und Zn trifft dies zu, was die DEV S4-Ergebnisse bestätigen.

Auch bei der nicht verfestigten FLA zeigt sich am Beispiel des ausgetragenen Arsens, daß im Triaxialversuch höhere Stofffrachten erzielt werden als mit dem DEV S4-Verfahren (Abb. 79).

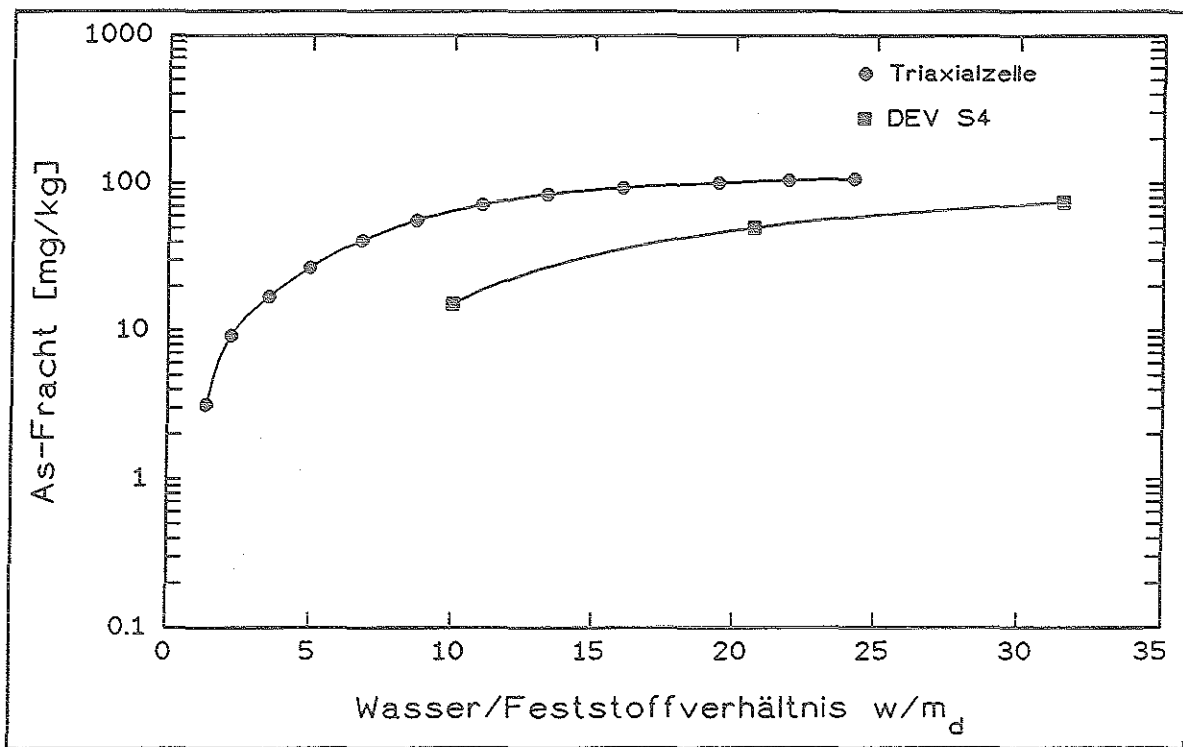


Abb. 79: Vergleich der ausgelaugten Arsenfrachten im DEV S4- und Triaxialversuch (FLA unverfestigt)

Aufgetragen ist die je kg Asche ausgelaugte Arsenfracht über dem Verhältnis aus anfallendem Eluat zu trockener Probe. Selbst bei dreimaliger Elution nach DEV S4 werden im Vergleich zum Triaxialversuch ca. 40 mg/kg weniger an Arsen ausgetragen.

7.8 Porenradienverteilung

Der Einfluß der Aushärtezeit bzw. der Zugabe von REA-Abwasser auf die Porenradienverteilung wird im folgenden anhand einiger Beispiele erläutert.

7.8.1 Einfluß des REA-Abwassers

Abb. 80 zeigt die Porenradienverteilung der mit TBZ verfestigten Schmelzkammerflugasche nach einer Aushärtezeit von 14 Tagen.

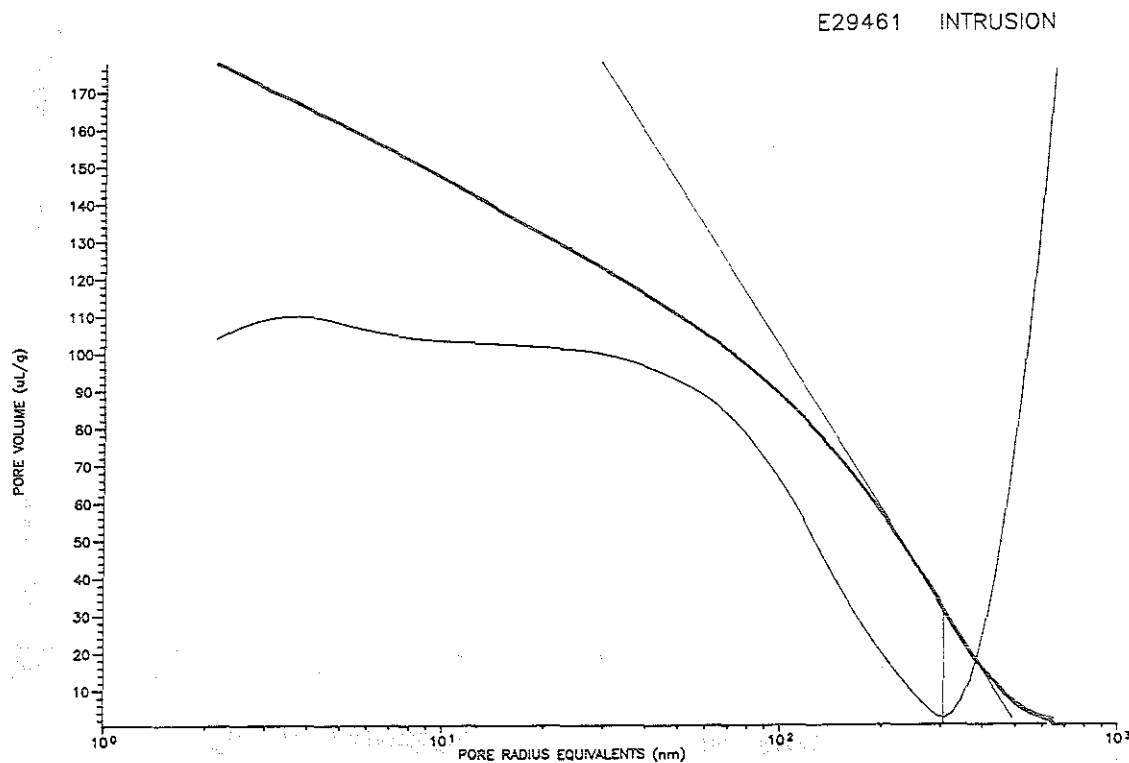


Abb. 80: Porenradienverteilung der Probe FLA-TBZ (Aushärtezeit 14 Tage)

Die Porenradienverteilung der gleichen Probe, jedoch mit REA-Abwasser angemischt, geht aus Abb. 81 hervor. Die Zugabe des REA-Abwassers bewirkt eine Abnahme des Porenvolumens von ca. 178 $\mu\text{l/g}$ auf 154 $\mu\text{l/g}$. Gleichzeitig findet auch eine Verschiebung der Grobporen zu den Feinporen statt. Dies sollte zu einer Abnahme der Durchlässigkeit führen, die aber bei den nach eintägiger Aushärtezeit untersuchten Proben nicht nachgewiesen werden konnte, da offenbar die Aushärtezeit zu gering war und die die Poren verschließenden Mineralneubildungen noch nicht ausreichend ausgeprägt waren bzw. beim Durchströmungsvorgang "weggeschwemmt" wurden.

7.8.2 Einfluß der Lagerungszeit

Die Aushärtezeit führt zusätzlich zu einer Abnahme der Porosität (Abb. 82). Bei gleicher Rezeptur nimmt das Porenvolumen von 154 $\mu\text{l/g}$ auf etwa 125 $\mu\text{l/g}$ ab.

Auch bei der verfestigten Wirbelschichtbett- bzw. -flugasche führt die Zugabe von REA-Abwasser bzw. die längere Aushärtung zu einer Abnahme des Porenvolumens und zu einer Verschiebung der Porenradienverteilung hin zu kleineren Poren. In den Abbildungen 83 und 84 wird dies verdeutlicht am Beispiel der Rezeptur WSAB-TBZ-REA nach 14 bzw 28 Tagen Aushärtung. Während die Probe nach 14 Tagen einen Porenraum von etwa 125 $\mu\text{l/g}$ aufweist, nimmt der Porenraum nach 28 Tagen um 25 % auf 100 $\mu\text{l/g}$ ab. Zudem findet eine Verlagerung zu den Feinstporen hin statt; d.h. der Anteil kleiner Poren nimmt zu bzw. die Poren werden durch Mineralneubildungen wie z.B. Ettringit verschlossen und wachsen zu. Dies erklärt die Abnahme der Durchlässigkeit mit zunehmender Aushärtezeit.

Die Porenradienverteilung der mit Portlandzement verfestigten TFA geht aus den Abb. 85 und 86 hervor. Deutlich wird, daß sich das Auswaschen der TFA vor der Verfestigung günstig auf die Porenradienverteilung auswirkt; während die nicht ausgewaschene Asche sehr viele grobe Poren aufweist, nehmen das Porenvolumen sowie der Anteil grober Poren bei der ausgewaschenen Asche deutlich ab.

Die mit TBZ verfestigte TFA-Waschlösung weist ein sehr dichtes Gefüge auf (Abb. 87); dies erklärt die geringe Durchlässigkeit.

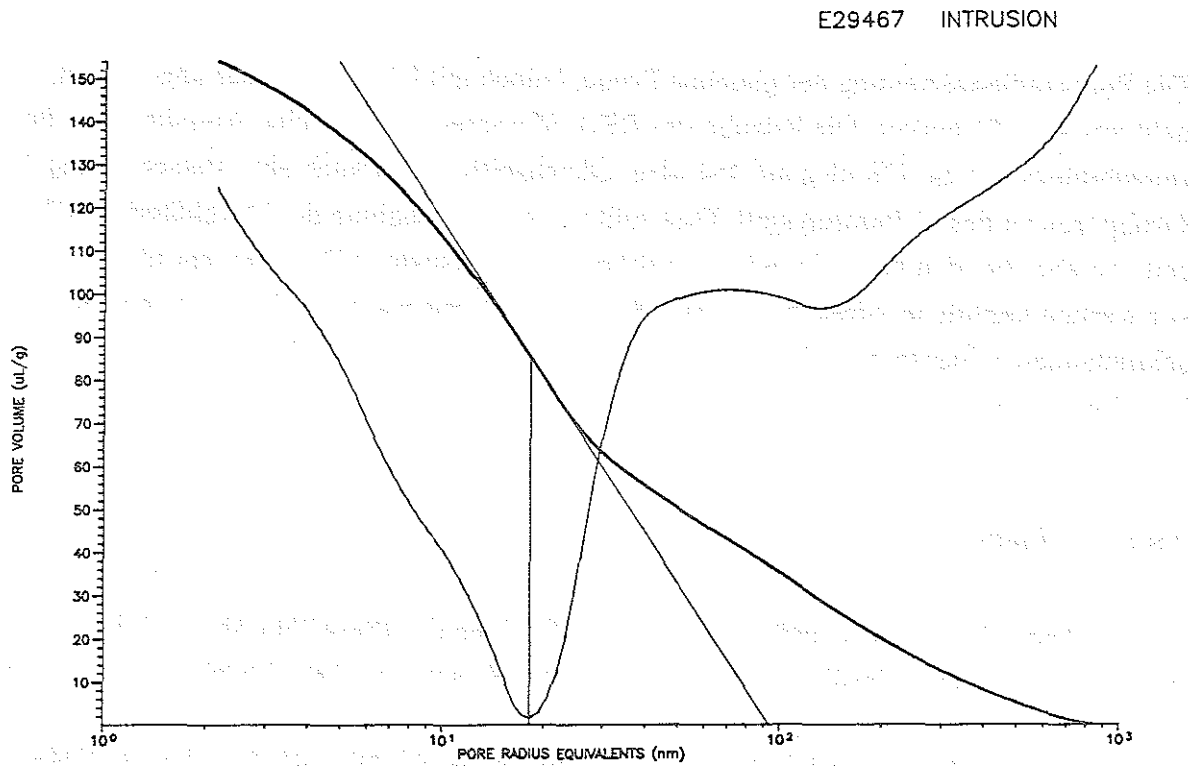


Abb. 81: Porenradienverteilung der Probe FLA-TBZ-REA (Aushärtezeit 14 Tage)

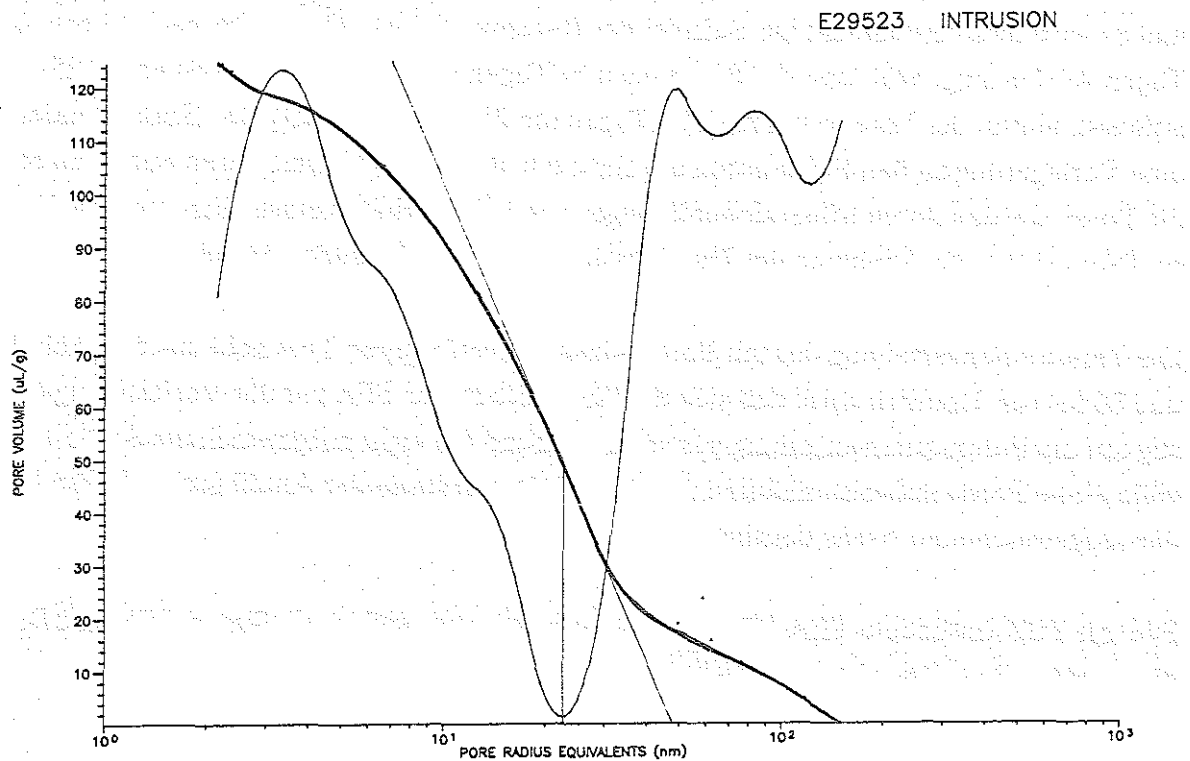


Abb. 82: Porenradienverteilung der Probe FLA-TBZ-REA (Aushärtezeit 28 Tage)

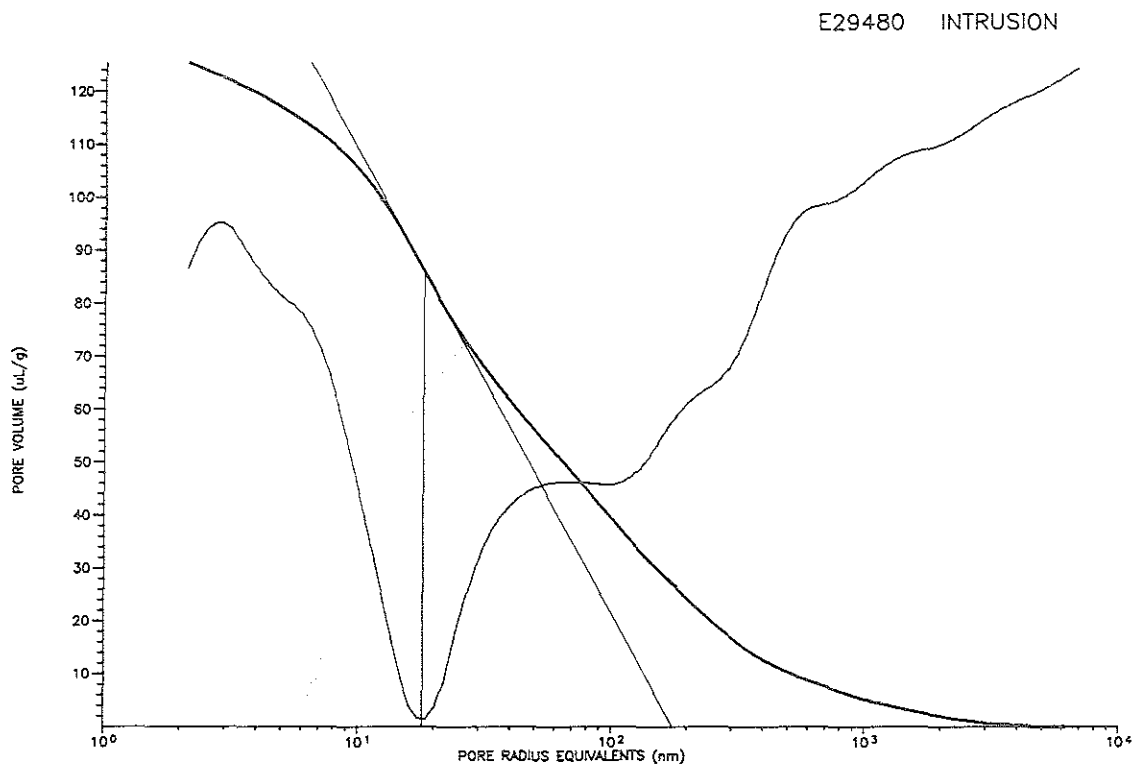


Abb. 83: Porenradienverteilung der Probe WSAB-TBZ-REA (Aushärtezeit 14 Tage)

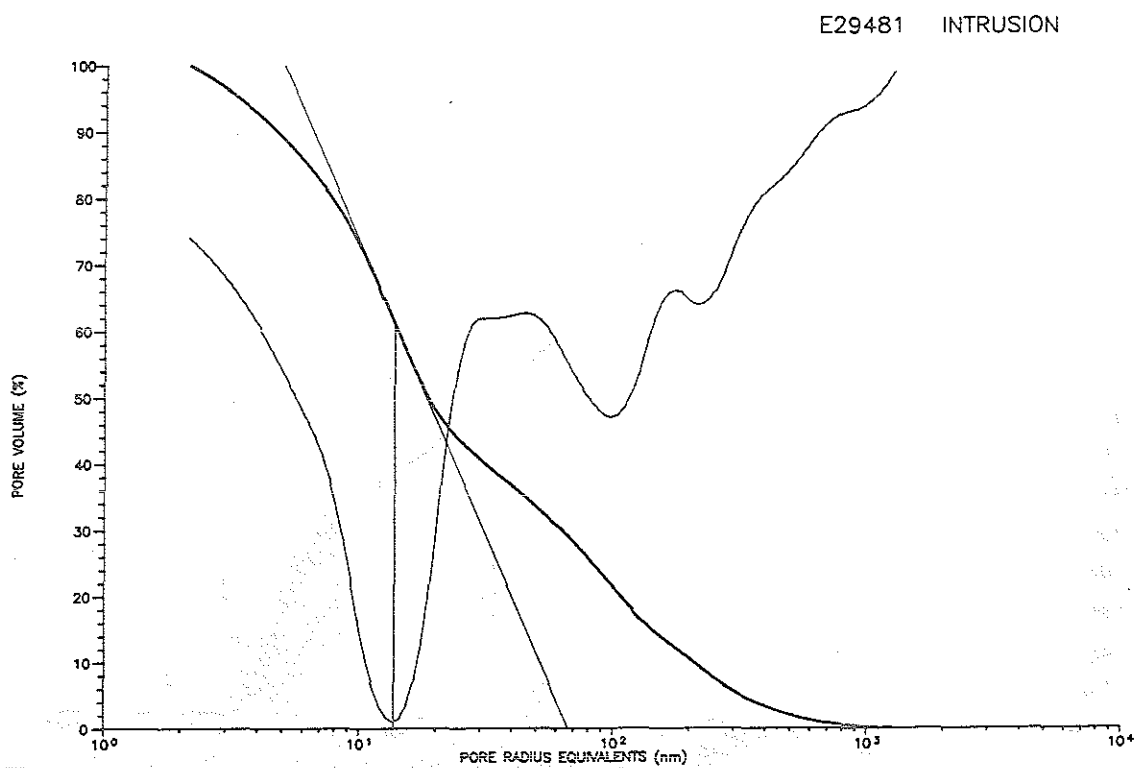


Abb. 84: Porenradienverteilung der Probe WSAB-TBZ-REA (Aushärtezeit 28 Tage)

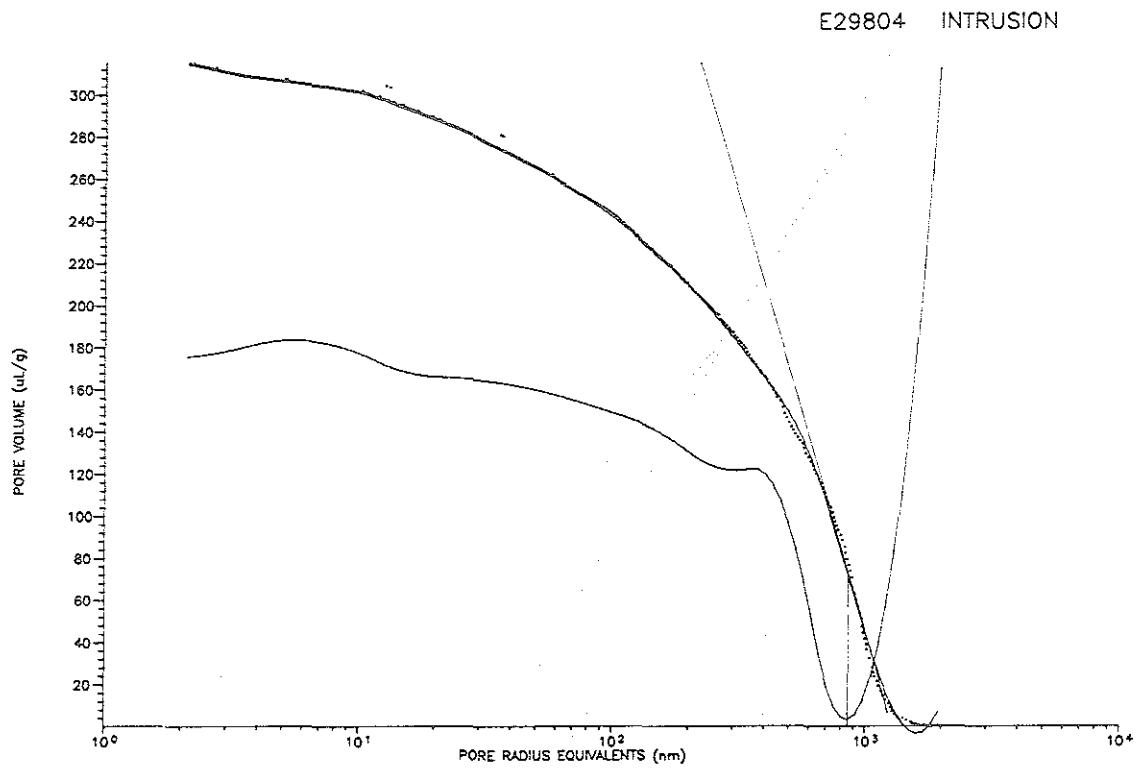


Abb. 85: Porenradienverteilung der Probe TFA-PZ55 (Aushärtezeit 18 Tage)

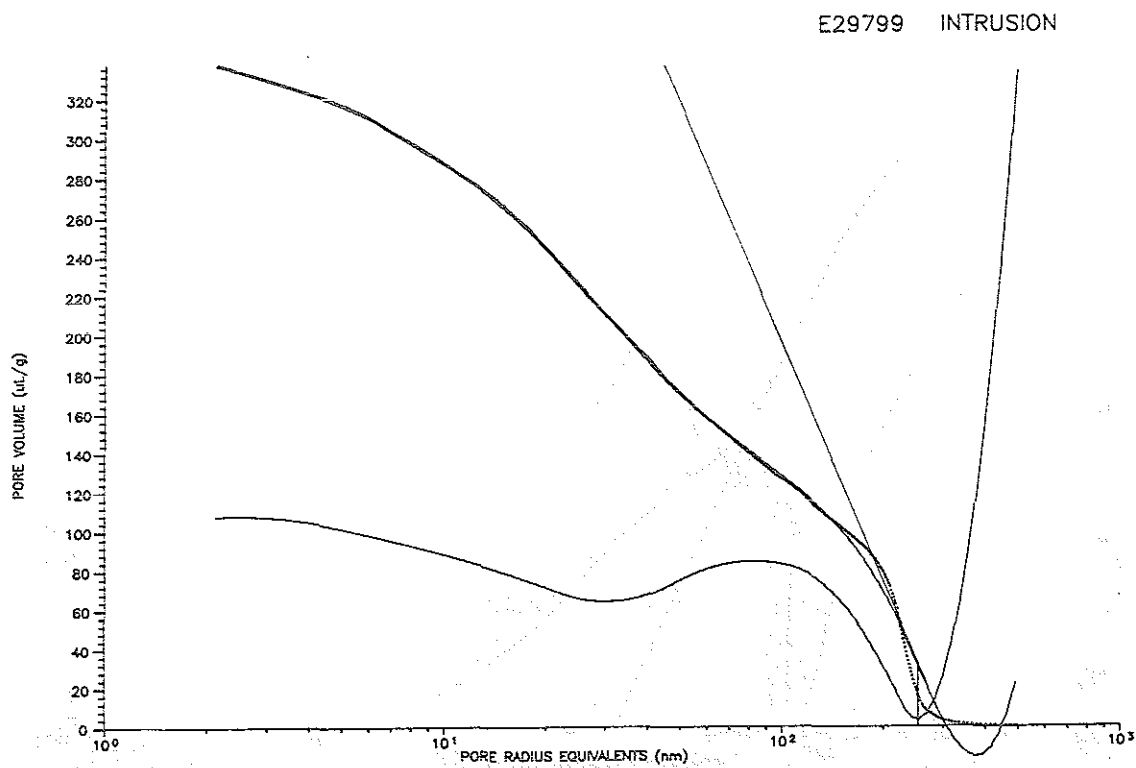


Abb. 86: Porenradienverteilung der Probe TFAA-PZ55 (Aushärtezeit 18 Tage)

E29521 INTRUSION

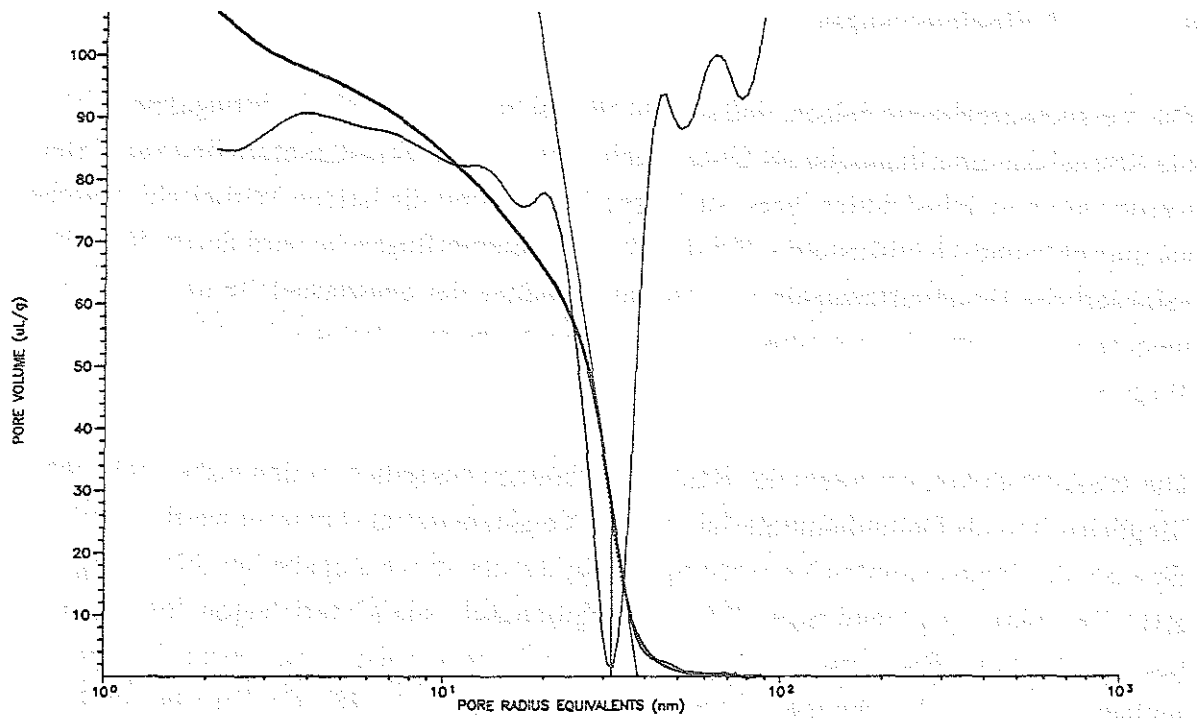


Abb. 87: Porenradienverteilung der Probe TFAL-TBZ (Aushärtezeit 14 Tage)

8. Schlußfolgerungen

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß sowohl Bettasche und Wirbelschichtflugasche als auch die Schmelzkammerflugasche als Untertagebaustoffe bzw. Versatzmaterialien verwertet werden können. Hinsichtlich ihres Auslaugverhaltens sind die beiden Wirbelschichtaschen als unproblematisch einzustufen. Bei der Schmelzkammerflugasche wird durch die ohnehin erforderliche Bindemittelzugabe das Auslaugverhalten der Schwermetalle wesentlich verbessert, so daß einer Verwertung der verfestigten Asche aus ökologischer Sicht nichts im Wege steht.

Die REA-Produkte, vor allem der REA-Gips, können zusätzlich zu den bisher bekannten Möglichkeiten als Dammbaumaterial bzw. als Versatzmaterial verwertet werden. Insbesondere bei der letztgenannten Verwertungsoption werden durch Zugabe der feinkörnigen REA-Produkte zur grobkörnigen Wirbelschichtbettasche die Materialeigenschaften verbessert. Die mit REAG bzw. SAV versetzten Mischungen weisen geringere axiale Verformungen auf als die Mischungen ohne REA-Produkte (Tabelle 40). Bei Zugabe von REA-Gips nimmt die Verformung um etwa 30 %, bei SAV sogar um fast 74 % ab. Durch Zugabe von feinstkörnigem Material wird daher - wie in /40/ aufgrund theoretischer Überlegungen vermutet - die Zusammendrückbarkeit des Versatzes deutlich verbessert. Deshalb ist davon auszugehen, daß besonders im Bereich Sturzversatz ein Bedarf an feinstkörnigem Material als Porenfüller besteht.

Bei der Verwendung von REA-Gips als Dammbaumaterial ist die Löslichkeit des Calciumsulfates zu berücksichtigen. Wie die DEV S4 - Ergebnisse zeigen, wird es bei Wasserzutritt zur Aufsättigung bis zu einer maximalen Konzentration und damit zu einer erheblichen Sulfatbelastung des Wassers kommen. Durch geeignete Abdichtungsmaßnahmen muß daher der Zutritt von Oberflächenwasser verhindert oder zumindest stark eingeschränkt werden.

Ein weiterer interessanter Einsatzbereich für die Wirbelschichtaschen könnte sich bei der Einrichtung neuer Deponieflächen ergeben, wobei das Quellvermögen, insbesondere das der Wirbelschichtflugasche, und die Abdichtungsfähigkeit der Aschen ausgenützt werden könnte. Treten Schäden an der Oberflächenabdichtung ein, härtet die deponierte Asche durch eindringende Feuchtigkeit aus. Es kommt zu einer Art "Selbstheilung", bei der die Schadstelle abgedichtet wird.

Die Tuchfilterasche kann aufgrund ihrer Zusammensetzung nicht verwertet werden, sondern muß als Abfall entsorgt werden. Obgleich Filterstäube aus Verbrennungsanlagen im Gegensatz zu denen aus Abfallverbrennungsanlagen zunächst keine Abfälle im Sinne von §§2 Abs. 2 AbfG sind, muß die TFA aufgrund ihres Auslaugverhaltens jedoch als besonders überwachungsbedürftiger Abfall eingestuft werden. Bezüglich des Verdichtungsverhaltens ist folgendes zu sagen: Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Aschen ist eine bodenmechanische Beurteilung der TFA durch Bestimmung der Proctordichte nicht möglich. Sieht man von den eluierbaren Schwermetallen ab (siehe Abschnitt 7.7.1.4), scheidet dadurch eine Verwertung z.B. im Straßenbau aus. Darüber hinaus läßt sich die Tuchfilterasche aber auch nicht hohlraumarm in eine Deponie einbauen, wie in Abschnitt 9.6.4.1, Punkt e, der TA Abfall gefordert wird und muß konditioniert werden. Bei der künftigen Deponierung von Abfällen sollte daher die Ermittlung des Verdichtungsverhaltens im Proctorversuch mit zum Untersuchungsumfang gehören.

Die in der Tuchfilterasche enthaltenen Schadstoffe (insbesondere Schwermetalle) werden wegen der sauren Eigenschaften der Asche sehr leicht mobilisiert. Aufgrund der fehlenden mechanischen Stabilität ist eine Verfestigung erforderlich. Die Verfestigung der unbehandelten TFA mit Zement bereitet wegen der stark exothermen Reaktion erhebliche Schwierigkeiten. Hinzu kommt eine starke Geruchsbelästigung durch freigesetztes Ammoniak.

Die Verfestigung der TFA bzw. der Waschlösung mit Stuckgips ist wegen der die Aushärtung beschleunigenden Wirkung des in der Asche enthaltenen Kaliumsulfates ebenfalls problematisch. Ohne Zugabe eines Verzögerers läßt sich das Deponat nicht verarbeiten bzw. in die Deponie einbauen. Hinzu kommt die unzureichende Wasserbeständigkeit. Bei der Auslaugung der Probe Gip-TFAL wurde das Material so stark angelöst, daß die Versuche nach wenigen Tagen abgebrochen werden mußten.

Eine Verfestigung der unbehandelten Asche mit dem Ziel der Schadstoffeinbindung führte lediglich bei Einsatz von Wasserglas/Aluminat zu einem akzeptablen Ergebnis. Bei der Verfestigung mit Wasserglas/Aluminat ist allerdings zu berücksichtigen, daß mit fortschreitender Aushärtezeit erhebliche Mengen an Wasser abgegeben werden (Abb. 88).

Dadurch kommt es zu einem starken Schrumpfen des Materials. Das Ausmaß des Schrumpfprozesses geht aus Abb. 89 hervor.

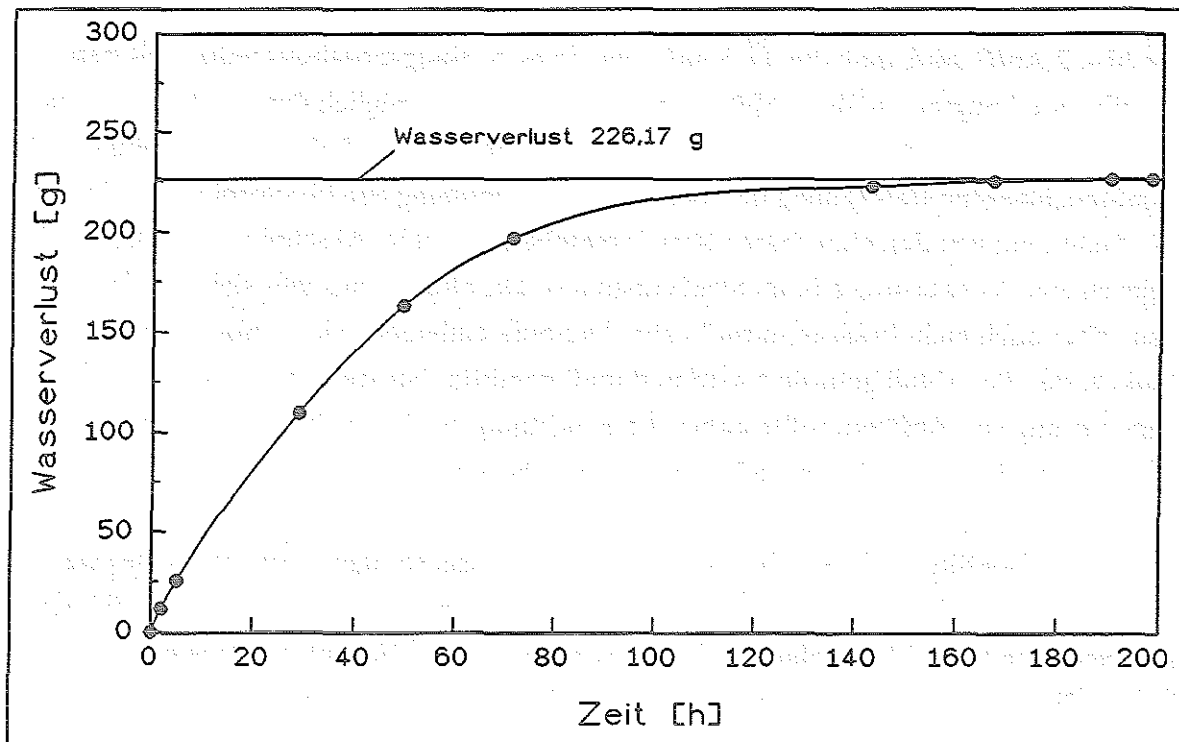


Abb. 88: Auf den Probekörper bezogene Wasserabgabe der mit Wasserglas/Aluminat verfestigten TFA in Abhängigkeit von der Aushärtezeit

Diese Abfallreduzierung durch Lagerung ist für die Deponiekosten sehr günstig. Die einmal getrockneten Proben quellen in Wasser liegend nicht mehr auf. Daher dürfte der Einbau monolithischer Blöcke getrockneten Materials in die Deponie günstiger sein, als die Einbringung der noch nicht abge bundenen Mischung. Bei der Trocknung ist zu beachten, daß diese schonend erfolgt, so daß eine Rißbildung vermieden wird.

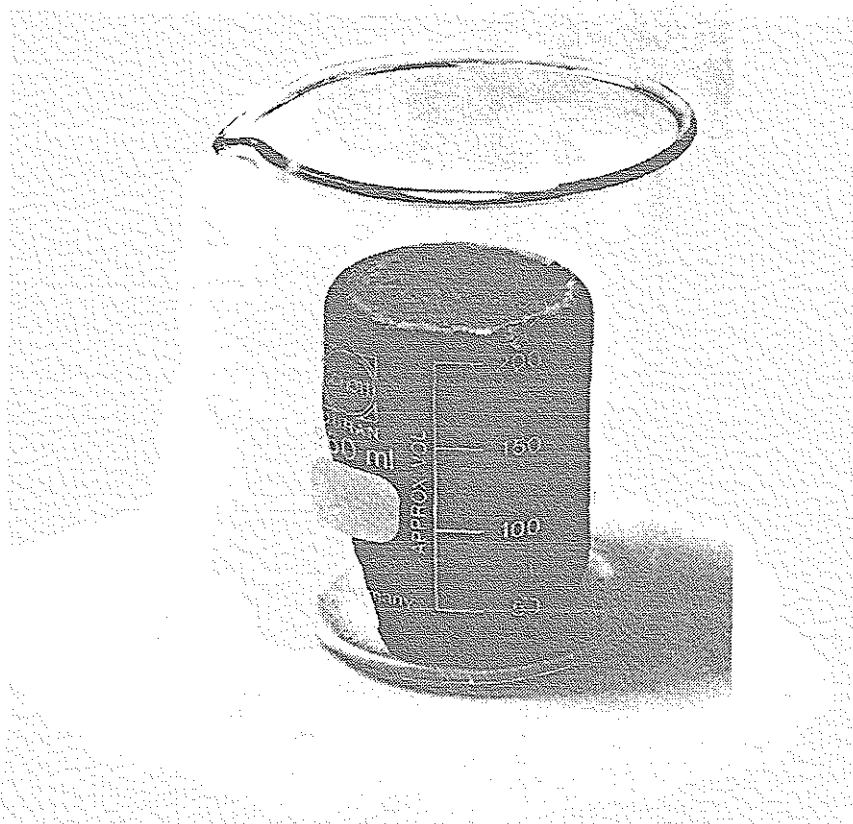


Abb. 89: Schrumpfen der mit Wasserglas/Aluminat verfestigten TFA

Die Ergebnisse der Auslaugversuche zeigen, daß es aufgrund der hohen Eluierbarkeit der Asche besser ist, diese vorher auszuwaschen und anschließend zu verfestigen. Abb. 90 zeigt deutlich, welche hohen Frachten an leichtlöslichen Salzen (hauptsächlich Sulfate) in der Asche enthalten sind. Die Bilanzierung des Sulfates ergab, daß in der nicht ausgewaschenen Asche maximal 35,6 Gew.-% (siehe Tab. 26) und in der ausgewaschenen Asche 4,5 Gew.-% SO_4 enthalten sind, d.h. durch die Auswaschung werden etwa 31,1 % des Sulfatinventars entfernt. Beim Trocknen der mit Wasserglas/Aluminat verfestigten Probe kristallisieren die Sulfate aus und erscheinen als nadelförmige Ausblühungen.

Die Verfestigung der ausgewaschenen TFA ist problemlos und kann bei entsprechend hohem Bindemittelanteil auch mit Zement erfolgen. Die im Eluat ermittelten Schadstoffkonzentrationen unterschreiten deutlich die Grenzwerte der TA Abfall, so daß eine oberirdische Ablagerung zulässig ist. Für die Verfestigung mit Wasserglas/Aluminat spricht die trotz des geringen Bindemittelanteils gute Auslaugbeständigkeit des Produktes.

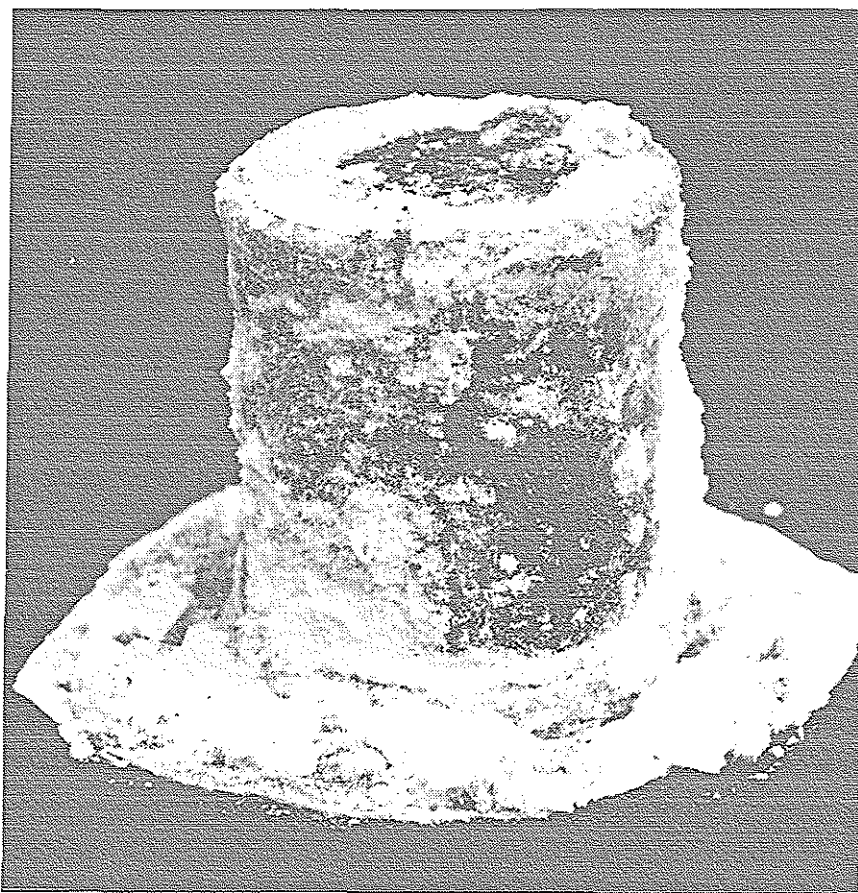


Abb. 90: Ausblühungen an unbehandelter und mit Wasserglas/Aluminat verfestigter TFA

Die Waschlösung kann mit Zement verfestigt werden. Aufgrund der hohen Metallgehalte stellt sich aber die Frage, ob es nicht ökologisch und ökonomisch sinnvoller wäre, die Schwermetalle aus der Lösung zurückzugewinnen.

Das herausragende Fazit der Elutionsversuche ist die Erkenntnis, daß beim DEV S4 - Schüttelversuch gegenüber der Elution in der Triaxialzelle geringere Anteile an Metallen eluiert werden, obwohl beim Schüttelversuch das Material mechanisch stärker beansprucht und die Korngröße u.U. verringert wird. Es kann festgestellt werden, daß durch den DEV S4-Test nur die Verbindungen "maximal" gelöst und eluiert werden, deren Löslichkeit besonders gering ist. Im Triaxial-Versuch werden sie um so weniger ausgelaugt, um so geringer die durchströmende Wassermenge ist, d.h. um so undurchlässiger die Probe ist. Der Begriff "maximal" muß jedoch in Frage gestellt werden, da eine größere Wassermenge

als 1000 ml beim DEV S4-Test auch mehr des entsprechenden Elementes auslaugt. Der gängige DEV S4-Test über 24 Stunden muß demnach erweitert werden. Nach dem ersten Tag muß das Eluat entfernt und der Feststoff mit frischem Eluenten versetzt werden. Dies ist so oft zu wiederholen, bis der zu überprüfende Stoff im Eluat nicht mehr nachzuweisen ist. Dadurch nehmen aber Zeit- und Arbeitsaufwand sowie das Analysenaufkommen des DEV S4-Tests stark zu. Andererseits steigt dadurch die Attraktivität des Triaxialversuches. Der Arbeitsaufwand ist eher geringer als der eines ausgedehnten DEV S4-Versuches.

Die im Triaxialversuch gemessenen Konzentrationen steigen zunächst stark an, nehmen dann ab und erreichen je nach untersuchtem Produkt nach maximal 10-14 Tagen einen fast konstanten Endwert; d.h. es werden keine technisch relevanten Schadstoffmengen mehr ausgewaschen. Der Maximalwert hängt von der Aushärtezeit ab; er ist am höchsten für solche Proben, bei denen mit der Auslaugung am ersten Tag nach der Aushärtung begonnen wird.

Die Konzentrationen beim Triaxialversuch liegen wegen der längeren Verweilzeit des Eluenten höher als beim DEV S4 - Test, d.h. der DEV S4- Versuch liefert nicht - wie bislang immer behauptet wurde - wegen der "schärferen" Bedingungen zu hohe sondern vielmehr zu niedrige Konzentrationen. Zudem kann beim DEV S4-Versuch nicht berücksichtigt werden, ob bestimmte Konzentrationen in geringen oder hohen Volumina auftreten. Dies ist aber eine wesentliche Anforderung an ein Testverfahren und Voraussetzung für eine Bewertung des Deponieverhaltens. Es ist daher erforderlich, nicht nur die Konzentrationen sondern auch die Volumina (ausgedrückt durch den K_f -Wert) zu ermitteln und zu bewerten.

Die beim Triaxialversuch gemessenen höheren Konzentrationen treten - je nach Durchlässigkeit - in mit der Zeit stark abnehmenden Eluatvolumina auf. Die ausgelaugten Stofffrachten nehmen dadurch ebenfalls stark ab und nähern sich einem Grenzwert.

Die im Triaxialversuch nachgewiesene Abnahme der Durchlässigkeit zementverfestigter Reststoffe kann mit der Bildung submikroskopisch feiner Ettringit- und Calcitkristalle erklärt werden.

Untersuchungen an verfestigten Braunkohlenaschen /112,113/ haben gezeigt, daß die Beschaffenheit der Mischungen aus hydraulischen Reaktionen resultiert, die bei der Zugabe von Anmachwasser mit der Asche-Bindemittel- bzw. Asche-Bindemittel-Gips-Mischung in dem dabei entstehenden alkalischen Milieu wässriger Porenlösungen ablaufen. Derartige

Reaktionen sind vom Abbinden der Zemente generell bekannt. Aus dem reaktionsfähigen "Altbestand", d.h. vor allem CaO, MgO, Ca-Ferriten, Mg-Ca-Silikaten, Ca-Aluminaten, latent hydraulischen Gläsern variabler Zusammensetzung und Anhydrit resultiert eine größere Zahl von Neubildungen. In /112/ wurden vor allem Ettringit-Phasen, Ca-Aluminatmonosulfat-Hydrat-Phasen, Portlandit, Ca-Silikat-Hydrate sowie Calcit und Gips nachgewiesen. Die Neubildungen bewirken durch ihre Verkrustung und Verzahnung eine Verfestigung des ursprünglich lockeren Zusammenhalts. Der quasi inerte Altbestand, d.h. vor allem Quarz, bestimmte Ascheteilchen und zumindest vorübergehend die Gläser wirken als Füller wie in einem Betonmörtel.

Der hohe Gehalt an Ettringit in der Mischung zeigt eine Parallele zum Sulfat-Hüttenzement, der einen hohen Sulfatwiderstand aufweist. Nicht zuletzt wegen der von Anfang an bestehenden hohen Sulfatübersättigung ist das bekannte Ettringit-Treiben des Portlandzements in derartigen Mischungen wenig wahrscheinlich. Es wurde jedenfalls - auch in den Untersuchungen von Bambauer et al. - nicht beobachtet. Es ist zu erwarten, dass sich das Gefüge mit wachsender Reaktionszeit langsam weiter verdichten und nach Art eines Betonmörtels verfestigen wird.

Bezüglich des Einsatzes von REA-Abwasser kann festgestellt werden, dass die Zugabe von REA-Abwasser eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bewirkt. Die in das Asche/Bindemittel-Gemisch zusätzlich eingebrachten Salze und Spurenelemente werden nach dem Abbinden nur in sehr geringem Umfang ausgelaugt. Die Gründe für die erhaltenen günstigen Materialeigenschaften sind in Gefüge und Mineralbestand des Produktes zu sehen.

Insgesamt läßt sich sagen, daß der Triaxialversuch es ermöglicht, die Wirksamkeit unterschiedlicher Behandlungsverfahren (z.B. der Verfestigung) einheitlich zu beurteilen. Gleichzeitig kann das Verhalten der entstandenen Produkte auf der Deponie bezüglich der jeweils zu erwartenden Emissionen miteinander verglichen werden.

9. Zusammenfassung

Bei der Verbrennung von Steinkohle fallen in den bundesdeutschen Großkraftwerken und Heizkraftwerken jährlich ca. 7 Mill. t an Aschen an. Hinzu kommen etwa 4 Mill. t an Rauchgasreinigungsprodukten (REA-Produkte), davon allein ca. 2,5 Mill. t aus Steinkohlefeuerungen. Wegen ihrer Menge bzw. chemischen und mineralogischen Zusammensetzung ist eine vollständige Verwertung dieser Produkte nicht immer möglich.

Im ersten Teil der Arbeit wurde gezeigt, daß die untersuchten Wirbelschichtaschen aufgrund des hohen Freikalkgehaltes bzw. Glühverlustes nicht als Baustoff verwertet werden können.

Bei der Tuchfilterasche scheidet eine Verwertung vor allem wegen der hohen Auslaugbarkeit umweltrelevanter Schadstoffe aus. Aufgrund der Eluatzusammensetzung ist die Asche sogar als besonders überwachungsbedürftiger Abfall im Sinne von § 2 Abs. 2 AbfG einzustufen und muß zur Verbesserung der Deponierbarkeit verfestigt werden. Verfestigungsversuche zeigten, daß eine Konditionierung der unbehandelten Asche mit Zement sehr problematisch ist. Gute Ergebnisse lieferte allerdings die getrennte Verfestigung der ausgewaschenen Asche bzw. des Eluates mit Zement sowie die Verfestigung mit Wasserglas und Natriumaluminat.

Auch bei den REA-Produkten ist eine Verwertung in den klassischen Bereichen Baustoff- und Zementindustrie u.a. wegen ihrer Menge bzw. insbesondere wegen der mineralogischen Eigenschaften (Kristallform, Kristallwasser) nur begrenzt möglich. Zur Beurteilung anderer Verwertungsmöglichkeiten (z. B. im Straßen- und Landschaftsbau bzw. als Dammbaumaterial) wurden die bodenmechanischen Kennwerte wie Proctordichte und Scherfestigkeit ermittelt.

Mit Hilfe des Proctorversuches konnte gezeigt werden, daß durch eine kontrollierte Verdichtung die Trockendichte zunimmt bzw. der Porenanteil minimiert werden kann. Aschen mit hohen Kohlenstoffgehalten (WSAFLA) weisen einen hohen optimalen Wassergehalt (ca. 40 %) bei niedriger Proctordichte ($0,9 \text{ g/cm}^3$) auf. Bei der Tuchfilterasche versagte der Proctorversuch. Diese Asche läßt sich nicht nach den Gesetzmäßigkeiten des Erd- und Grundbaus bzw. gemäß den Anforderungen der TA Abfall verdichten. Damit kann also festgestellt werden, daß bestimmte Aschen - insbesondere solche aus kleineren Feuerungen, die bislang nur wenig untersucht worden sind - sich aufgrund ihrer Materialei-

enschaften einer bodenmechanischen Charakterisierung entziehen, während der Proctorversuch auf Aschen wie die aus der Schmelzkammer- oder Wirbelschichtfeuerung problemlos anwendbar ist. Der Proctorversuch sollte künftig grundsätzlich zur Klärung der Frage, ob ein Reststoff verdichtbar ist bzw. ein abzulagernder Abfall hohlraumarm gem. TA Abfall eingebaut werden kann, herangezogen werden.

Die Ermittlung der Scherparameter wurde am REA-Gips beispielhaft durchgeführt. Es zeigte sich, daß der REA-Gips einen Reibungswinkel von nahezu 41° und eine Kohäsion von ca. 50 kN/m^2 aufweist. Die Kohäsion ist im wesentlichen auf Kapillarkräfte zurückzuführen und tritt nur scheinbar auf. Der relativ hohe Reibungswinkel ist auf das Ineinandergreifen der einzelnen Gipskristalle zurückzuführen und läßt einen Einsatz des REA-Gipses als Dammbaumaterial - zumindest als Zuschlag - möglich erscheinen.

Bei der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften wurde insbesondere der Einfluß des REA-Abwassers auf die Druckfestigkeit untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, daß die Zugabe von REA-Abwasser zu einer deutlichen Festigkeitssteigerung führt, die je nach Rezeptur bis zu 30 % beträgt. Die Ursache ist in dem hohen Chloridgehalt, insbesondere Calciumchlorid, zu sehen. Sowohl die beiden Wirbelschichtaschen als auch die Schmelzkammerflugasche erfüllen die Anforderungen des Bergbaus und können als Versatzbaustoffe eingesetzt werden. Aufgrund der festigkeitssteigernden Wirkung des REA-Abwassers erscheint der Einsatz als Anmischwasser sinnvoll. Zudem können zwei Reststoffe gleichzeitig einer Verwertung zugeführt werden. Durch die Zugabe von feinkörnigem Material kann - wie am Beispiel von REA-Gips und SAV-Produkt gezeigt wurde - die axiale Verformbarkeit verringert werden. Die ist für den Einsatz als Versatz im Bergbau von Interesse.

Porositätsmessungen im Hg-Druckporosimeter ergaben, daß die Porosität der verfestigten Aschen in Abhängigkeit von der Lagerungszeit abnimmt. Im Vergleich zu den mit vollentsalztem Wasser angemischten Proben weisen die mit REA-Abwasser versetzten Mischungen eine geringere Porosität auf. Dadurch wird die Beständigkeit des Deponates gegenüber einer Auslaugung verbessert.

Die Untersuchung der Durchlässigkeit in der Triaxialzelle ergab, daß der k_f -Wert zementverfestigter Reststoffe mit zunehmender Versuchsdauer deutlich abnimmt. Es wurden Durchlässigkeitsbeiwerte bis zu 10^{-11} m/s ermittelt. Diese Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die in der TA Abfall geforderten k_f -Werte für Deponiebasisabdichtungen. Es ist daher denkbar, diese verfestigten Reststoffe als Baumaterial im Depo-

niebau einzusetzen.

Die Ursache für die Durchlässigkeitsabnahme ist in der fortschreitenden Hydratation der Aschen bzw. des Bindemittels und den damit einhergehenden Änderungen in Gefüge und Mineralbestand zu sehen. Dies korreliert gut mit den Ergebnissen der Porositätsmessungen.

Es konnte zudem gezeigt werden, daß der Triaxialversuch nicht nur zur Ermittlung der Durchlässigkeit herangezogen werden kann, sondern auch geeignet ist, das Auslaugverhalten, insbesondere verfestigter Reststoffe, über die Versuchszeit zu erfassen und zu beschreiben. Die Randbedingungen des Versuches können - dem Probenmaterial und den Erfordernissen der Analytik entsprechend - variiert werden, ohne daß sich die Auslaugcharakteristik signifikant ändert.

Bei der Ermittlung des Auslaugverhaltens in der Triaxialzelle werden insbesondere mineralogische und die Durchlässigkeit mindernde Effekte erfaßt. Dies ist mit dem DEV S4 Verfahren nicht möglich. Die Zerkleinerung verfestigter Reststoffe mit dem Ziel der anschließenden Untersuchung im Schütteltest stellt den Verfestigungserfolg in Frage und führt zu einer falschen Bewertung des Deponieverhaltens. Insbesondere am Beispiel der verfestigten Tuchfilterasche konnte gezeigt werden, daß bei der Auslaugung in der Triaxialzelle im Vergleich zum DEV S4-Versuch höhere Konzentrationen und Frachten erreicht werden.

Da der Triaxialversuch standfeste Proben voraussetzt, eignet sich dieses Verfahren insbesondere zur Beurteilung verfestigter Deponate.

10. Literaturverzeichnis

- /1/ F. Risse, J. Jacobs, W. vom Berg, K.-H. Puch: Nebenprodukte aus Kohlekraftwerken und Rückstände aus Müllverbrennungsanlagen in der Bundesrepublik Deutschland, Aufkommen und Verwertung 1981 -1990, Manuskript der für die Veröffentlichung in der VGB Kraftwerkstechnik vorgesehenen Abhandlung.
- /2/ K. Stief : Das Multibarrierenkonzept als Grundlage von Planung, Bau, Betrieb und Nachsorge von Deponien, Müll und Abfall, Heft 1, 1986, S. 15-20.
- /3/ N.N: Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Technische Anleitung zur Lagerung, chemisch/physikalischen und biologischen Behandlung, Verbrennung und Ablagerung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen vom 10.04.1990, GMBL 1991, S. 139.
- /4/ H. Spoo: Die unterschiedliche Bildung, chemische Zusammensetzung und Struktur von Stein- und Braunkohlen, 1980, Studienarbeit am Institut für Aufbereitung, Kokerei und Brikettierung, Lehrgebiet Kokerei und Brikettierung, RWTH Aachen, S. 94-95.
- /5/ M. Ahlheim, R. Römer: Einfluß der Feuerung auf die Emission an Schwermetallen, Vortrag auf dem Jahrestreffen der Verfahrensingenieure in München, 19.- 21. September 1984.
- /6/ A. Kantner: Trocken oder Schmelzfeuerung, VGB Kraftwerkstechnik, Heft 2, Februar 1980, S. 98-105.
- /7/ F. Risse, J. Zelkowski: Anfall und Verwertung von Asche aus Steinkohlekraftwerken in den Jahren 1981 bis 1985 in der Bundesrepublik Deutschland ; VGB Kraftwerkstechnik, Heft 11, November 1987, S. 1065-1069.

- /8/ N.N: Die Entsorgung von Kohlekraftwerken - vom Reststoff zum Rohstoff, Sonderdruck aus Brennstoff, Wärme, Kraft, Nr. 5, 1989, S. 239-243.
- /9/ K.-F. Seefeldt: Stand der Wirbelschicht-Feuerungstechnik, Erfahrungen mit ausgeführten Anlagen; Firmenschrift der Vereinigte Kesselwerke AG, Düsseldorf.
- /10/ K.-H. Gruber, R. Hammerschmid, R. Winkler, O. Rentz: Anfall und Entsorgung von Reststoffen aus der Rauchgasreinigung, Situation in Baden-Württemberg, VGB Kraftwerkstechnik, Heft 1, 1989, S.78-87.
- /11/ N.N: Klärschlammverordnung, vom 15.04.1992, BGBL I, S. 912-916.
- /12/ N.N.: Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Großfeuerungsanlagen - 13. BImSchV) vom 22.Juni 1983.
- /13/ N.N.: Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft) vom 27.02.1986, Gemeinsames Ministerialblatt 1986, S. 95-144.
- /14/ F. Scholz: Entwicklungsstand der Rauchgasreinigung, Brennstoff-Wärme-Kraft, Nr. 1-2, 1984, S. 9-18.
- /15/ G. Gebhard, E.P. Uerpmann: Gips-Kornform und Gips-Korngröße, Beeinflussung durch die Betriebsweise der Rauchgasentschwefelung, VGB Kraftwerkstechnik, Heft 8, August 1988, S. 843-853.
- /16/ H. Gutberlet: Gips aus der Rauchgasentschwefelung, VGB Kraftwerkstechnik, Heft 4, 1983, S. 335-344.

- /17/ E.Böhm, P.Kunz: Möglichkeiten der verstärkten Verwertung von Rückständen aus Kraftwerksfeuerungen, Studie der Vereinigung der Großkraftwerksbetreiber (VGB) VGB-TW-205, 1982, S. 16.
- /18/ W.L.C. Weier, P. Bloem, N. Bolt : Untersuchungen zur SAV-Flugascheverwertung in den Niederlanden, Manuskript des Vortrages auf der VGB-Konferenz "Kraftwerk und Umwelt 1987" am 04. und 05. März 1987 in Essen.
- /19/ P. Bösch, Th. Holzapfel, H. Scholz: Röntgenographische Untersuchungen an Steinkohlenflugstäuben, Zement-Kalk-Gips, 39. Jahrgang, Nr. 1, 1986, S. 36-38.
- /20/ P. Bartsch, Th. Holzapfel, H. Scholz: Mineralogische Zusammensetzung von Steinkohlenflugaschen, TIZ-Fachberichte, Vol. 110, Nr. 1, 1986, S. 47-51.
- /21/ K. Kautz, B. Prause: Mineralogisch-chemische und technologische Eigenschaften von Steinkohlenflugaschen aus unterschiedlichen Feuerungen, VGB Kraftwerkstechnik, Heft 12, Dezember 1986, S. 1194-1199.
- /22/ B. Prause, K. Kautz: Mikroskopische Untersuchungen an flugaschehaltigen Mörteln und Beton, VGB Kraftwerkstechnik, Heft 3, März 1989, S. 314-318.
- /23/ Th. Holzapfel, H.-U. Bambauer: Flugasche-Aufbereitung - neue Rohstoffe und Recycling, TIZ-Fachberichte, Vol. 111, Nr. 2, 1987, S. 78-83.
- /24/ K. Kautz, A. Korstick, B. Prause, W. Zobel: Untersuchungen zur Reaktivität von Steinkohlenflugaschen im Zementmörtel, VGB Kraftwerkstechnik, Heft 8, August 1986, S. 772-776.
- /25/ W. Richartz: Zusammensetzung und Eigenschaften von Flugaschen, Zement-Kalk-Gips, 37. Jahrgang, Nr.2 , 1984, S. 62-71.

- /26/ F.W. Locher: Probleme der Abstoffverwertung in der Baustoffindustrie, Fortschritte der Mineralogie, 66 (1988), S. 147-159.
- /27/ P. Kunz: Eignung von Steinkohlenflugaschen im Betonbau, TIZ-Fachberichte, Vol. 109, Nr.6, 1985, S. 418-421.
- /28/ W. vom Berg: Internationale Vorschriften für Beton mit Flugasche, VGB Kraftwerkstechnik, Heft 8, August 1989, S. 829-833.
- /29/ W. vom Berg: Flugasche als Betonzusatzstoff nach DIN 1045, Anforderungen, Eigenschaften und Auswirkungen auf den Beton, VGB Kraftwerkstechnik, Heft 11, November 1982, S. 967-977.
- /30/ P. Jahn, P. Weis: Grundlagenuntersuchungen zur Verwertung von zirkulierenden Wirbelschichtaschen, VGB Kraftwerkstechnik, Heft 9, September 1989, S. 924-929.
- /31/ H. Hamm, R. Hüller: Industrielle Verwertung von Rauchgasgips, Manuskript des Vortrages auf der VBG-Konferenz "Kraftwerk und Umwelt 1987" am 04. und 05. März 1987 in Essen, 11 Seiten.
- /32/ H.-J. Pietrzeniuk, W. Bloss: Baustoffe aus Rauchgasentschwefelungsrückständen, Manuskript des Vortrages auf der VGB-Konferenz "Verwertung von Verbrennungsrückständen" vom 21. - 22. Juni 1982, S. 221.
- /33/ Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Springer Verlag, S. 679-761.
- /34/ F. Wirsching, R. Hüller: Entwicklung eines Verfahrens zur Verwertung von feinteiligen Chemiegipsen aus der Rauchgasentschwefelung als Spezialbaugips in der Gipsindustrie, BMFT-Forschungsbericht T 81-044, Februar 1981, S. 28-29.

- /35/ H. Weiler: Verwertung von Gipsen aus Rauchgasentschwefelungsanlagen, Entsorgungspraxis, Heft 3, 1983, S. 164-174.
- /36/ F. Wirsching: Trocknung und Agglomeration von Rauchgasgips, Umwelt, Heft 6, 1983, S.435-438.
- /37/ R. Zisselmar: Zur Preßagglomeration von Rauchgasgips mit Walzenpressen, Zement-Kalk-Gips, Nr. 5, 1985, S. 243-249.
- /38/ W. Götze, N. Buschmann, D. Schroer: Ausbautechnische Anforderungen an Baustoffe im Bergbau, Glückauf 120 (1984), Nr. 21, S. 1397-1413.
- /39/ F.-K. Bassier: Die Verwendung von Alpha-Halbhydrat aus der Rauchgasreinigung als Baustoff untertage, Erzmetall 37 (1984) Nr. 2, S. 79-83.
- /40/ J. Hasse: Wirbelschichtasche aus Steinkohlenkraftwerken als Bindemittel für Versatz auf dem Metallerzbergwerk Meggen, Bergbau 12/91, S. 543-548.
- /41/ D. Aßmann: Physikalische, chemische und mechanische Untersuchungen an zementierten radioaktiven Abfallprodukten, Dissertation RWTH Aachen, angefertigt im Institut für Chemische Technologie, KFA Forschungszentrum Jülich, erschienen als Jül-Bericht Nr. 2153, August 1987, S. 16 ff.
- /42/ N.N.: Zementtaschenbuch, 48. Ausgabe, 1984, S. 126, Verein Deutscher Zementwerke, Bauverlag GmbH, Wiesbaden-Berlin.
- /43/ N.N.: DIN 1045, Beton und Stahlbeton, Bemessung und Ausführung, Beuth Verlag, Berlin, Juli 1988.
- /44/ N.N.: Werksanalyse des untersuchten TBZ, Fa. Dyckerhoff, Lengerich.

- /45/ N.N.: Werksanalyse des untersuchten PZ 55, Fa. Milke, Geseke.

- /46/ J. Knieper, H. Printz, K. May: Verfestigungsverfahren, Firmenschrift KFA Forschungszentrum Jülich, S. 1-7.

- /47/ N.N.: Werksanalyse des untersuchten Stuckgipses, Gipswerke Dr. Würth, Stadtholendorf.

- /48/ N.N.: Römpps Chemielexikon, Band 6, 1988.

- /49/ W.Hinz: Silikate - Grundlagen der Silikatwissenschaft und Silikattechnik, Band 1: Die Silikate und ihre Untersuchungsmethoden, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1970.

- /50/ W.Hinz: Silikate - Grundlagen der Silikatwissenschaft und Silikattechnik, Band 2: Die Silikatsysteme und die technischen Silikate, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1971.

- /51/ E. Merian: Metalle in der Umwelt, 1984, Verlag Chemie, Weinheim, S.4.

- /52/ M.Y. Khalil, E. Merz: Immobilization of MAW in Alkali-Activated Aluminosilicate Binders (Geopolymers), Berichte des Forschungszentrums Jülich, Nr. 2615, Mai 1992.

- /53/ N.N.: DynagROUT T, Technisches Merkblatt der Fa. Hüls Troisdorf AG, Juli 1984.

- /54/ N.N.: Verordnung zur Bestimmung von Abfällen - AbfBestV vom 03.04.1990, BGBl. I, S. 614.

- /55/ N.N.: Verordnung zur Bestimmung von Reststoffen nach §2 Abs.3 des Abfallgesetzes (RestBestV) vom 03.04.1990, BGBl. I S. 631.

- /56/ N.N.: Entwurf einer Richtlinie über die Untersuchung und Beurteilung von Abfällen, Teil 2, Empfehlungen zur Beurteilung der Ergebnisse von Abfalluntersuchungen, herausgegeben vom Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, Juni 1987, S. 5-30.

- /57/ J. Drescher: Deponieabdichtungen für Sonderabfalldeponien - Arbeitspapier, Müll und Abfall, Heft 7, 1988, S. 281-295.

- /58/ U. Rachwalsky: Untersuchungen zur Verflüchtigung von Schwermetallen bei der Abfallverbrennung mit Sauerstoff, Dissertation RWTH Aachen, angefertigt im Institut für Chemische Technologie, KFA Forschungszentrum Jülich, erschienen als Jül-Bericht Nr. 2309, September 1989, S. 23-26.

- /59/ N.N.: W. Schlenter, Abt. ZFK-DE, Forschungszentrum Jülich, persönliche Mitteilung.

- /60/ U. Ludwig: Zur Verwertung von Verbrennungsrückständen mit höheren Kalkgehalten, Vortrag anlässlich der VGB-Konferenz vom 21.-22. Juni 1982, in "Verwertung von Verbrennungsrückständen" VGB-TB 202, S. 246-256.

- /61/ N.N.: Analysengang für Zemente, Schriftenreihe der Zementindustrie, Heft 37, 1970, Verein Deutscher Zementwerke e.V., Düsseldorf, S. 72.

- /62/ N.N.: DIN 18121, Teil 1, Wassergehalt, Bestimmung durch Ofentrocknung, Beuth Verlag, Berlin, April 1976.

- /63/ K.-P. Salomo: Probleme bei der Ermittlung der Standsicherheit von Mülldeponien, Müll und Abfall, Heft 10, 1985, S. 334-341.

- /64/ N.N.: DIN 18124, Blatt 1, Untersuchung von Bodenproben, Bestimmung der Korndichte mit dem Kapillarpyknometer, Beuth Verlag, Berlin, März 1973.

- /65/ N.N.: H. Heckner, Zentralabteilung für Chemische Analysen (ZCH), KFA Forschungszentrum Jülich, persönl. Mitteilung.

- /66/ N.N.: W. Schlenter, Abt. ZFK-DE , Forschungszentrum Jülich, persönliche Mitteilung.

- /67/ R. Hünert: Entwicklung von Verfahren zur Beurteilung des Deponieverhaltens, Dissertation Universität Paderborn, 1986, S. 98.

- /68/ N.N.: M. Michulitz, Zentralabteilung für Chemische Analysen (ZCH), KFA Forschungszentrum Jülich, persönl. Mitteilung.

- /69/ N.N.: H. Heckner, Zentralabteilung für Chemische Analysen (ZCH), KFA Forschungszentrum Jülich, persönl. Mitteilung.

- /70/ N.N.: DIN 38409, Teil 41 (H 41), Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen - Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/l, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Dezember 1980.

- /71/ N.N.: W. Schlenter, Abt. ZFK-DE , Forschungszentrum Jülich, persönliche Mitteilung.

- /72/ N.N.: DIN 18196, Bodenklassifikation für bautechnische Zwecke und Methoden zum Erkennen von Bodengruppen, Beuth Verlag, Berlin, Juni 1970.

- /73/ N.N.: DIN 4022, Teil 1, Benennen und Beschreiben von Bodenarten und Fels, Schichtenverzeichnis für Untersuchungen und Bohrungen ohne durchgehende Gewinnung von gekernten Proben, Beuth Verlag, Berlin, November 1969.

- /74/ B. Voth: Boden, Baugrund und Baustoff, 1978, Bauverlag GmbH, Wiesbaden - Berlin.

- /75/ N.N.: DIN 18123, Untersuchung von Bodenproben, Korngrößenverteilung, Beuth Verlag, Berlin, Juni 1971.

- /76/ N.N.: DIN 18127, Proctorversuch, Beuth Verlag, Berlin, April 1976.

- /77/ A. Roeder, H. P. Hennecke, J. Stradtman, G. Radermacher: Die Deponierung verfestigter Rückstände aus Rauchgasreinigungsanlagen auf zwei Monodeponien, Teil 1, Müll und Abfall, Heft 7, 1987, S. 277-287.

- /78/ L. J. Gerschler: Neue Entwicklungen bei der Verfestigung von Sonderabfällen, Müll und Abfall, Heft 7, 1988, S. 307-319.

- /79/ W. Lukas, J. Henzinger: Deponierung von Flugasche- und Flugasche-Gips-Gemischen (Festigkeitsentwicklung und Durchlässigkeit), TIZ-Fachberichte, Volume 110, Nr. 3, 1986, S. 167-170.

- /80/ F. Kiefer: Bestimmung bodenmechanischer Kennwerte von industriellen Reststoffen zur bauwirtschaftlichen Verwendung, Abfallwirtschaftsjournal 1, Nr. 11, 1989, S. 30-36 und 93-94.

- /81/ F. Kiefer: Untersuchungen zur Umweltverträglichkeit und Verwendung von Kraftwerksnebenprodukten (Flugaschen und "Stabilisat"), Dissertation, Universität Saarbrücken, 1989.

- /82/ N.N.: DIN 18136, Bestimmung der einaxialen Druckfestigkeit, Beuth Verlag, Berlin, März 1987
- /83/ N.N.: DIN 1164, Teil 7, Bestimmung der Festigkeit, Beuth Verlag, Berlin, November 1978
- /84/ N.N.: DIN 18137, Bestimmung der Scherfestigkeit, Teil 1 und 2, Beuth Verlag, Berlin, Juni 1985 bzw. Mai 1988.
- /85/ S. Raymond, P. H. Smith: Shear Strength, Settlement and Compaction Characteristics of Pulverised Fuel Ash, Part 1, Composition, Structure and Physical Properties, Civil Engineering and Public Works Review, London, September 1966, S. 1107-1113.
- /86/ S. Raymond, P. H. Smith: Shear Strength, Settlement and Compaction Characteristics of Pulverised Fuel Ash, Part 2, Foundation on Pulverised Fuel Ash, Civil Engineering and Public Works Review, London, Oktober 1966, S. 1265-1269.
- /87/ S. Raymond: Pulverised Fuel Ash as Embankment Material, Proceedings of the Institution of Civil Engineers, Volume 19, London, 1961, S. 515-536.
- /88/ S. Raymond: The Engineering Properties of Pulverised Fuel Ash, Highways and Bridges and Engineering Works, September 1965, S.9-10.
- /89/ U. Täubert: Flugasche als neuer Baustoff im Straßenbau, Teil I und II, Straßen- und Tiefbau, Heft 5, 1983, S. 24-27, Heft 6, 1983, S. 22-28.
- /90/ N.N.: DIN 18130, Teil 1, Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwertes, Laborversuche, Beuth Verlag, Berlin, November 1983.

- /91/ F.-R. Ruppert: Randbedingungen der Wasserdurchlässigkeitsprüfung, Vortragsmanuskript zum Seminar "Prüfmethoden an mineralischen Deponieabdichtungen" im Haus der Technik, Essen, 16. Mai. 1988, 18 Seiten.

- /92/ A. Thies: Verfestigung von Sonderabfällen, Diplomarbeit, Braunschweig, 1986, S. 7, erschienen als Bericht T 1875 im IRB Verlag, Stuttgart.

- /93/ P. Beckefeldt: Schadstoffaustrag aus abgeordneten Reststoffen der Rauchgasreinigung von Kraftwerken - Entwicklung eines Testverfahrens, Dissertation TU Braunschweig, 1991.

- /94/ N.N.: DIN 38414, Teil 4 (S 4), Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Oktober 1984.

- /95/ F. Peters: Praxisnahe Untersuchungen zum Deponieverhalten von Rückständen aus Kohlekraftwerken, nicht veröffentlichter Bericht der VGB Technische Vereinigung der Großkraftwerksbetreiber, Essen, Dezember 1988, S. 19-20.

- /96/ H.-U. Meisch: Elutionsversuche zur Beurteilung der Deponiestabilität von nach dem GFS - Verfahren verfestigtem Problemschlamm, in : Kommunalen Abwasser-Verband Saar (Hrsg.), Referatesammlungen zum 5. Abfallwirtschaftlichen Fachkolloquium, Saarbrücken, 1985.

- /97/ J. Frigge: Lysimeteruntersuchungen zur Beurteilung des Deponieverhaltens von Kraftwerksnebenprodukten, VGB Kraftwerkstechnik, Heft 2, Februar 1988, S. 143-150.

- /98/ N.N: Entwurf einer Richtlinie zur Durchführung des Eluat-Tests für Inertstoffe und endlagerfähige Reststoffe, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern, August 1988.

- /99/ N.N.: Tätigkeitsbericht 1984-1987, Verein Deutscher Zementwerke e.V., Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf, April 1987, S. 46-48.
- /100/ G. Resch, F. Burgmann: Untersuchungen zur Eluierbarkeit von Flug- und Feuer-
raumaschen unter besonderer Berücksichtigung einiger Metalle und Halbmetalle,
Sammelband VGB-Konferenz "Kraftwerk und Umwelt", 1981, S. 131-135.
- /101/ S. Düppenbecker: Messung von Porenradien und Porenvolumen mit einem Queck-
silberporosimeter der neuen Generation am Beispiel einer Tonschieferabfolge,
KFA/ICH-5 Bericht Nr. 502783, Institut für Erdöl und Organische Geochemie
(ICH-5), KFA Forschungszentrum Jülich, 1983, S. 2-3.
- /102/ P. Wolf: Verbesserung der Deponierbarkeit von Kraftwerksaschen am Beispiel
zweier Steinkohleaschen, Diplomarbeit, FH Aachen, angefertigt am Institut für
Chemische Technologie, KFA Forschungszentrum Jülich GmbH, Oktober 1989.
- /103/ N.N.: DIN 1168, Teil 2, Baugipse - Anforderungen, Prüfung, Überwachung, Beuth
Verlag, Berlin, Juli 1975.
- /104/ N.N.: Dr. Würth, Gipswerke Dr. Würth, Stadtoldendorf, persönliche Mitteilung.
- /105/ T. Mallon: Die Verzögerungswirkung von Gipsverzögerern verschiedener Zusam-
mensetzung in Abhängigkeit vom pH-Wert des Gipses, Zement-Kalk-Gips, Heft 6,
1988, S. 309-311.
- /106/ N.N.: Retardan P, Firmenschrift der Fa. Tricosal, Illertissen.
- /107/ N.N.: Anhang 47 der Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift nach § 7a WHG,
"Wäsche von Rauchgasen aus Feuerungsanlagen"

- /108/ G. Paulmann, M. Al-Mahmoud: Untersuchungen an Verfestigungen von Steinkohlenflugaschen mit hydraulischen Bindemitteln, VGB Kraftwerkstechnik, Heft 1, Januar 1987.
- /109/ M. Al-Mahmoud: Einfluß wesentlicher Parameter bei der Verfestigung von Steinkohlenflugaschen mit hydraulischen Bindemitteln, Dissertation TH Darmstadt, 1986, S. 13-14.
- /110/ H. Marx: Rauchgasgips - Baustoff für den Bergbau, Teil II, im Auftrag der Dr. Arnold Schäfer GmbH erstellter Bericht, nicht veröffentlicht, S. 7.
- /111/ N.N.: Bekanntmachung der Neufassung der Trinkwasserverordnung vom 05. Dezember 1990, Bundesgesetzblatt I, S. 2626.
- /112/ H. U. Bambauer, G. Gebhard, Th. Holzapfel, Ch. Krause, G. Willner: Schadstoff-Immobilisierung in Stabilisaten aus Braunkohlenaschen und REA-Produkten, Teil I, Fortschritte der Mineralogie, (66), 1988, S. 253-279.
- /113/ H. U. Bambauer, G. Gebhard, Th. Holzapfel, Ch. Krause: Schadstoff-Immobilisierung in Stabilisaten aus Braunkohlenaschen und REA-Produkten, Teil II, Fortschritte der Mineralogie, (66), 1988, S. 281-290.

11. Formelzeichen, Indices und Abkürzungen

11.1 Formelzeichen

a	Anteil in Gew.-% bei einem bestimmten Korndurchmesser
A	Auswaage, Querschnittsfläche, ausgelaugte Stofffracht
c	Kohäsion, Massenkonzentration
d	Korndurchmesser
C_c	Krümmungszahl
E	Einwaage
F	Prüfkraft beim Bruch
H	hydraulische Druckhöhe
i	hydraulischer Gradient
k_f	Durchlässigkeitsbeiwert
k_t	Durchlässigkeitsbeiwert bei der Temperatur t
k_{10}	Durchlässigkeitsbeiwert bei 10°C
l	Länge der Pore
L	Sickerweglänge
m	Masse
M	ausgelaugte Stoffmenge
M_A	Mischungsanteil der Komponente A
n	Anzahl der Elutionen
p	Druck
r	Porenradius
R	Auslaugrate
S_r	Sättigungsgrad
t	Durchströmungszeit
U	Ungleichförmigkeitsgrad

v	Filtergeschwindigkeit	cm/min	1
V	Volumen	cm ³	1
V_E	Volumen des Eluates	cm ³	1
V_w	Wasservolumen	cm ³	1
w	Wassergehalt	g/g	1
w^*	auf die Feuchtmasse bezogener Wassergehalt	g/g	1
W	Arbeit	J	1
Q	Durchfluß	cm ³ /min	1

griechische Buchstaben

σ	Oberflächenspannung	N/m	1
Θ	Benetzungswinkel	°	1
φ	Reibungswinkel	°	1
τ	Scherfestigkeit	N/m ²	1

11.2 Indices

d	trocken (dry)	g/g	1
D	Druck	N/m ²	1
ges.	gesamt	g/g	1
f	feucht	g/g	1
fr.	frei	g/g	1
i	Anzahl der Versuche	g/g	1
w	Wasser	g/g	1

11.3 Abkürzungen

AES	Atomemissionsspektrometrie	g/g	1
Abb.	Abbildung	g/g	1

AbfBestV	Abfallbestimmungsverordnung
AbfG	Abfallgesetz
AbfKlärV	Klärschlammverordnung
aq.	aqua
BImSchG	Bundesimmissionsschutzgesetz
C ₃ S	Tricalciumsilikat
C ₂ S	Dicalciumsilikat
C ₃ A	Tricalciumaluminat
C ₄ AF	Tetracalciumaluminatferrit
CaO _{fr.}	freies CaO
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CSH	Calciumsilikathydrat
D	DynagROUT T
DAfStB	Deutscher Ausschuß für Stahlbeton
DEV S4	Deutsches Einheitsverfahren S4
DCR	Dispersion durch Chemische Reaktion
EDX	Elektronendispersive Röntgenanalytik
EG	Europäische Gemeinschaft
FLA	Schmelzkammerflugasche
G	Kurzbezeichnung für Kies nach DIN 4022
GFS	Gesellschaft für Flugaschenverwertung und Schadstoffbeseitigung mbH
GG	Grundgesetz
HDPE	High Density Polyethylene
HH	Halbhydrat
HMD	Hausmülldeponie
HS	hochsulfatbeständig
ICG 4	Institut für Erdöl und Organische Geochemie

ICT	Institut für Chemische Technologie
ICP	inductive coupled plasma
ISR	Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik
kJ	kiloJoule
KFA	Forschungszentrum Jülich GmbH (vormals <u>K</u> ern <u>F</u> orschungs <u>A</u> nlage)
LAGA	<u>L</u> änder <u>a</u> rbeits <u>g</u> emeinschaft <u>A</u> bfall
N	Newton
n.b.	nicht bestimmt
NRW	Nordrhein-Westfalen
ppm	parts per million
PZ 55	Portlandzement (Druckfestigkeit mindestens 55 N/mm ² nach 28 Tagen Aushärtung)
RAA	Rückstand aus der Abwasseraufbereitung
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
REAG	REA-Gips
REGAVO	regenerativer Wärmetauscher
REM	Rasterelektronenmikroskop
RestBestV	Reststoffbestimmungsverordnung
S	Kurzbezeichnung für Sand nach DIN 4022
SAD	Sonderabfalldeponie
SAV	Sprühadsorptionsverfahren
T	Kurzbezeichnung für Ton nach DIN 4022
TA	Technische Anleitung
Tab.	Tabelle
TAV	Trockenadditivverfahren
TFA	Tuchfilterasche
TFAA	ausgewaschene Tuchfilterasche (nach DEV S4)
TFAL	TFA-Waschlösung (DEV S4-Eluat)

TBZ	Tiefbohrzement
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
U	Kurzbezeichnung für Schluff nach DIN 4022
UTD	Untertagedeponie
VDZ	Verein Deutscher Zementwerke
VE	vollentsalzt
VP	Versuchsprodukt
WG	Wasserglas
WHG	Wasserhaushaltsgesetz
WSAB	Wirbelschichtbettasche
WSAFLA	Wirbelschichtflugasche
wsl	wasserlöslich
z.B.	zum Beispiel
ZCH	Zentralabteilung für Chemische Analysen
ZFK-DE	Zentralabteilung Forschungsreaktoren und Kerntechnische Betriebe, Dekontamination
ZWS	zirkulierende Wirbelschicht

Jül-2935

Juli 1994

ISSN 0944-2952