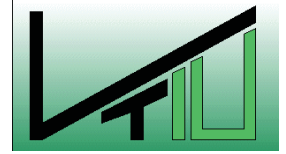




*Institut für Verfahrenstechnik  
des industriellen Umweltschutzes*  
**Montanuniversität Leoben**  
Vorstand: o.Univ.-Prof. Dr. mont. W.L. Kepplinger



## Diplomarbeit

# **Inertisierung von Flugaschen aus der thermischen Abfallverwertung**

*Cr<sup>6+</sup> und Aluminiumproblematik*

**Vorgelegt von:**

Markus Ellersdorfer

MNr.: 0035030

**Betreuer/Gutachter:**

Ao. Univ. Prof. DI Dr. techn. Christian Weiß

Leoben, April 2007

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

„Ernst zu nehmende Forschung erkennt man daran,  
dass plötzlich zwei Probleme existieren, wo es vorher nur eines gegeben hat.“

*Thorstein Bunde Veblen (1857-1929)*

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen und den Menschen danken, die an der Entstehung dieser Arbeit maßgeblichen Anteil hatten. Allen voran meinem Betreuer Ao. Univ. Prof. DI Dr. techn. Christian Weiß für die außerordentlich gute Zusammenarbeit. Seitens der Austrian Energy & Environment AG Herrn Alfred Glasner und Herrn Günter Jaritz, sowie den Mitarbeitern des Labors der AE&E für die nützlichen Tipps. Ein großer Dank gebührt neben den Angestellten der ARP auch allen Mitarbeitern des Technikums am Institut für Verfahrenstechnik für die Hilfe während der praktischen Versuche.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern danken, durch deren Unterstützung mein Studium und diese Arbeit erst ermöglicht wurden.

## Kurzfassung

### Inertisierung von Flugaschen aus der thermischen Abfallverwertung

Cr<sup>6+</sup>- und Aluminiumproblematik

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Auswahl eines geeigneten Behandlungsverfahrens für Flugasche, die in einer Verbrennungsanlage zur thermischen Verwertung von Restmüll in Neumünster (Deutschland) anfällt. Die Asche, die nach der Brennkammer und dem Dackelzug über einen Multizyklon vorabgeschieden wird, ist – im Gegensatz zur Filterasche - grundsätzlich zur Deponierung auf einer Obertagedeponie geeignet, der Grenzwert für Chrom(VI) im Eluat wird jedoch deutlich überschritten. Somit bleibt zum jetzigen Zeitpunkt nur die Untertagedeponierung als Entsorgungsweg, der erhebliche Mehrkosten verursacht.

In Anlehnung an die Vorgehensweise zur Erzeugung chromatarmer Zemente wird eine Reduktion, also Überführung des sechswertigen Chroms in dreiwertige und damit unlösliche Form, vorgeschlagen. Neben der Auswahl und Bestimmung der optimalen Menge an Reduktionsmittel wird auch die notwendige Wassermenge festgelegt. Dabei erweist sich im Hinblick auf die Reduktionswirkung eine Mischung mit 0,5 Gew.-% FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O und 15 Gew.-% Wasser als wirksam, wodurch der Chrom(VI)-Gehalt im Eluat unter die Nachweisgrenze gesenkt werden kann. Durch die Beimengung von Wasser wird einerseits die Reduktion des Chroms in feuchter Umgebung eingeleitet, andererseits auch das in der Asche vorhandene Reduktionspotential genutzt. Dieses Potential entsteht durch die Anwesenheit von metallischem Aluminium, welches beim Mischvorgang von seiner Oxidhaut befreit und unter Bildung von Wasserstoff oxidiert wird. Dies äußert sich auch in der teilweise bis über 100 [°C] steigenden Temperatur der Aschemischung. Im Hinblick auf die Reaktivität der Asche und das Blähverhalten im feuchten Zustand, wird auch die Kinetik des Aluminiumabbaus in der Flugasche untersucht und durch Variation der Mischparameter beeinflusst.

Aufgrund der Ergebnisse aus den umfangreichen Misch-Versuchen wird ein Anlagenkonzept entwickelt, welches neben einem EIRICH-Mischer einen Reaktionssilo und eine nachfolgende Flugstromtrocknung zur Erzeugung eines inerten, nicht reaktiven Produktes vorsieht, das die geforderten Grenzwerte für die Obertagedeponierung einhält. Dazu werden auch Untersuchungen hinsichtlich der Lagerfähigkeit im Silo und Langzeitversuche unter unterschiedlichen Bedingungen angestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass es bei feuchter Lagerung nach wenigen Wochen zu einer Remobilisierung des Chroms in der Asche kommt, die zu einer deutlichen Überschreitung des Grenzwertes im Eluat führt. Dies kann auf die Anwesenheit von Manganoxiden zurückzuführen sein, die eine Oxidation des dreiwertigen Chroms verursachen. Unter diesen Gegebenheiten ist die angestrebte Verfahrensweise ungeeignet und es bedarf weiterer Untersuchungen, um das von der erzeugten Aschemischung ausgehende Gefahrenpotential auf der Deponie dauerhaft zu senken.



## Abstract

### Inertisation of flyash from thermal waste utilisation

Cr<sup>6+</sup>- and aluminium-related problems

Due to the identification of a certain treatment method for flyash from a thermal waste utilisation plant in Neumünster, Germany, the present report deals with the theoretical background of ash treatment and detailed experimental work. The incineration plant works on basis of a circulating fluidized bed, where the ash streams are split into bed ash, fly ash and multicyclone ash. Normally suited for disposal on an open landfill, this special type of flyash, separated from the waste gas stream directly after the heating chamber of the waste incineration, is polluted with significant amounts of chromium. After elution with water highly soluble chromium(VI) can be found in the solution beyond the limiting values for open disposal. Affiliated with considerably higher costs, underground disposal is the solely remaining option for dispose of this material.

In accordance with the approaches for producing chromium reduced cements the proposed treatment method applies reduction of chromium(VI) to stable and insoluble chromium(III)-compounds. Besides the identification of an appropriate reducing agent, it is essential to determine the minimal amount of this agent and the necessary volume of water. The chromium(VI)-concentration in the solution can be lowered beneath the limiting value by mixing the ash with 0,5 mass-% ferrous sulfate diluted in 15 mass-% of water. Water is added both to start the reduction of chromium in the wet environment and to activate the reduction potential of the ash itself. This potential derives from the presence of metallic aluminium, which is chemically reacting with water under formation of hydrogen, when passivation is compensated due to the removal of the superficial oxide layer during mixing. As a result of this energy producing reaction, temperature in the ash mixture can rise above 100 [°C]. With regard to the reactivity and the swelling of moisturized compacted ash moulds, kinetics of aluminium decomposition depending on mixing parameters is also a field of interest of this report.

The plant concept, which is based on the results of the extensive experimental work, provides an EIRICH-mixer combined with a reaction bunker and subsequent drying of the ash mixture in a hot gas stream. Thus, an inert, non-reactive product is formed with a remaining chromium(VI)-content clearly below the limiting values for open disposal. Capability for storage and long time behavior under various circumstances were investigated to find out about the ability for landfill disposal. Results show that humid storage conditions favour the reoxidation of chromium(III), leading to remobilisation and significant transgression of the critical values. This can be traced back to the presence of manganese oxides, which may act as oxidizing agents. Under these circumstances the proposed treatment method is not capable of producing a stable and inert ash mixture with reduced hazard potential to be disposed of at an open landfill.



---

# Inhalt

	<b>Seite</b>
<b>1 EIGENSCHAFTEN UND VORKOMMEN VON CHROM.....</b>	<b>1</b>
1.1 Chemie des Chroms .....	1
1.2 Chrom in der Umwelt .....	1
1.3 Chrom in industriellen Abwässern.....	9
1.4 Chrom im Zement .....	11
1.5 Abfallverbrennungsanlagen und Flugaschen .....	16
1.6 Charakterisierung von Flugaschen .....	19
1.7 Chrom-Analytik .....	28
<b>2 PROBLEMSTELLUNG .....</b>	<b>31</b>
<b>3 ANLAGENBESCHREIBUNG NEUMÜNSTER .....</b>	<b>33</b>
<b>4 AUSWAHL DES BEHANDLUNGSVERFAHRENS .....</b>	<b>37</b>
<b>5 LABORVERSUCHE AM INSTITUT FÜR VERFAHRENSTECHNIK .....</b>	<b>38</b>
5.1 RFA-Analysen.....	38
5.2 Feuchtegehalt ausgewählter Flugaschen .....	42
5.3 Chromgehalte ausgewählter Ascheproben .....	43
5.4 Gasentwicklung.....	46
5.5 Versuche mit Wasserzugabe 1 .....	49
5.6 Versuche mit Wasserzugabe 2 .....	50
5.7 Versuche mit Wasserzugabe 3 .....	54
<b>6 VERSUCHE IM TECHNIKUM DER ARP, DONAWITZ.....</b>	<b>57</b>
6.1 Erkenntnisse aus den Laborversuchen.....	57
6.2 Proben .....	57
6.3 RFA-Analysen.....	57
6.4 Elutionsversuche.....	60
6.5 Feuchtebestimmung (09. Nov. 2006).....	61
6.6 Mischparameter (06. Nov. 2006).....	63
6.7 Mischversuche (09. Nov. 2006) .....	65
6.8 Mischversuche (13. Nov. 2006) .....	67



6.9	Ionenchromatographie (13. Nov. 2006) .....	72
6.10	Mischversuche (27. Nov. 2006) .....	74
6.11	Mischversuche (11. Dez. 2006) .....	75
6.12	Temperaturverläufe (13. Nov. – 11. Dez. 2006).....	77
6.13	Feuchtebestimmung (11. Dez. 2006).....	79
6.14	Siloverhalten (16. Jan. 2007).....	81
6.15	SO <sub>2</sub> -Versuche (26. Jan. & 22. Feb. 2007).....	85
6.16	Großversuch I (31. Jan. 2007) .....	88
6.17	Großversuch II (12. Feb. 2007).....	90
6.18	Großversuch III (26. Feb. 2007).....	95
6.19	Mischversuche (22. Feb. 2007).....	99
6.20	Scherzellenversuche (08. März 2007) .....	102
<b>7</b>	<b>VORLÄUFIGES ANLAGENKONZEPT.....</b>	<b>116</b>
<b>8</b>	<b>VERZEICHNISSE .....</b>	<b>119</b>
8.1	Verzeichnis der Tabellen .....	119
8.2	Verzeichnis der Abbildungen .....	120
8.3	Verzeichnis der Diagramme.....	121
<b>9</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>122</b>
<b>10</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>125</b>
	Allgemeine Beschreibung verwendeter Untersuchungsmethoden .....	125
	Tabellen und Abbildungen.....	134





# 1 Eigenschaften und Vorkommen von Chrom

## 1.1 Chemie des Chroms

### 1.1.1 Vorkommen und Gewinnung

Chrom kommt in der Natur hauptsächlich als Chromit („Chrom Eisenstein“,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) und als Rotbleierz ( $\text{PbCrO}_4$ ) vor. Chromit ist ein Spinell, in welchem die  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen die oktaedrischen, die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen die tetraedrischen Hohlräume besetzen. Bei der Gewinnung des Metalls aus Chrom Eisenstein („Goldschmidt-Verfahren“) wird das gemahlene Erz zusammen mit Calcium- und Natriumcarbonat in Drehrohröfen unter Luftzufuhr erhitzt. Dabei bilden sich durch Oxidation von Cr(III) Natrium- und Calciumchromat, die vom Eisenoxid abgetrennt werden können. Mit Schwefelsäure reagieren die Chromate zu Dichromaten ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), welche mittels Kohle zu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  reduziert werden. Durch erneute Reduktion dieses Oxids mit Aluminium erhält man schließlich metallisches Chrom [1].

Reduziert man Chromit direkt mit Kohlenstoff, so erhält man Ferrochrom, eine Chrom/Eisen-Legierung, welche gewissen Stahlsorten zugesetzt wird. Stähle mit wenig Chrom (bis zu 1 %) sind sehr hart und zäh, Stähle mit höheren Chromgehalten (bis maximal 30 %) sind besonders korrosionsbeständig („nichtrostende“ Stähle, gewöhnlich zusätzlich mit Nickel legiert) [1].

Metallisches Chrom (Schmelzpunkt  $1903 \pm 10$  [°C]) ist hart und als kompaktes Metall trotz seines negativen Elektrodenpotentials chemisch widerstandsfähig und reaktionsträge. Dies ist auf eine Passivierung durch die Bildung einer dünnen Oxidhaut an der Metalloberfläche zurückzuführen. Die Oxidschicht verleiht dem Metall auch seinen charakteristischen Glanz. Elektrolytisch aufgetragene Chromüberzüge auf Eisengegenständen wirken dekorativ und als Rostschutz. Wenn die Schutzschicht verletzt worden ist, fördert das infolge der Passivierung edlere Chrom durch die Bildung von Lokalelementen die Korrosion des darunter liegenden Eisens [1].

### 1.1.2 Chemie des Chroms

Die folgenden Zeilen dienen der Orientierung hinsichtlich der Chemie des Chroms und erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Es sollen nur die wichtigsten Eigenschaften hervorgehoben und beschrieben werden, insbesondere die Chemie des Chrom(III) und Chrom(VI).

Alle Verbindungen des Chroms sind farbig (chroma, gr. = Farbe). Die wichtigsten Oxidationsstufen des Elements sind +II, +III und +VI; Verbindungen der Stufen +IV und +V existieren nur im festen Zustand. Den Oxidationsstufen +II, +III und +VI entsprechen in sauren Lösungen die Ionen  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , in alkalischem Milieu das Chromhydroxid



$\text{Cr}(\text{OH})_2$ , die Ionen  $\text{CrO}_2^-$  bzw.  $\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-}$  und  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Am stabilsten sind die Chrom(III)-Verbindungen; Chrom(II)-Verbindungen sind starke Reduktionsmittel, während Chrom(VI)-Verbindungen stark oxidierend wirken [1].

Die Oxidationsstufe +III des Chrom ist die beständigste +III-Stufe aller Übergangsmetalle. Das Oxid  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ein dunkelgrüner Feststoff der als Pigment verwendet wird, entsteht durch Verbrennung des Metalls in reinem Sauerstoff. Von den Chrom(III)-Salzen sind weiter erwähnenswert die Halogenide, welche als wasserfreie Salze durch direkte Reaktion der beiden Elemente entstehen ( $\text{CrCl}_3$ ) oder als Hydrate aus den wässrigen Lösungen erhalten werden können ( $\text{CrF}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ). Auffallend ist die große Tendenz zur Komplexbildung [1].

Es gibt Tausende von Chrom(III)-Komplexen, die, von einigen Ausnahmen abgesehen, alle sechsfach koordiniert sind. Ein Hauptcharakteristikum dieser Komplexe ist ihre kinetische Stabilität in wässriger Lösung. Aus diesem Grund lassen sich zahlreiche Komplexe isolieren, weshalb sich auch die Arbeiten der frühen Forscher, wie S.M. Jorgensen und A. Werner, mit Chrom befassen. Die Komplexe sind in Lösung beständig, selbst dort, wo sie thermodynamisch instabil sind [2].

Die wichtigsten Chrom(VI)-Verbindungen sind Chrom(VI)-Oxid  $\text{CrO}_3$ , die Chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) und Dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Chrom(VI)-Oxid zersetzt sich oberhalb seines Schmelzpunktes (197 [°C]) und geht unter Sauerstoffabspaltung in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  über. Es wirkt stark oxidierend [1].

In basischer Lösung oberhalb von pH 6 bildet das  $\text{CrO}_3$  das tetraedrische, gelbe Chromat-Ion. Zwischen pH 2 und 6 stehen  $\text{HCrO}_4^-$  und das orangerote Dichromat-Ion miteinander im Gleichgewicht. Bei pH Werten unterhalb von 1 liegt hauptsächlich  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  vor [2].

Viele Chromate von Schwermetallen wie  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  sind schwerlöslich und können aus Lösungen von Chrom(VI)-Salzen ausgefällt werden (Verwendung als Pigmente). Da sich das Gleichgewicht zwischen  $\text{CrO}_4^{2-}$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sehr rasch einstellt, ist die Fällung auch bei hohen pH-Werten möglich, bei denen vorwiegend  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ionen in der Lösung vorliegen [1].

### 1.1.3 Toxizität

Chrom gilt als essentielles Element beim Menschen, der tägliche Bedarf liegt bei ca. 60 [µg]. Chrom ist Bestandteil des Glucose-Toleranzfaktors, der für die Funktion des Stoffwechsels von Bedeutung ist. Es kann je nach Verbindung bis zu 70 % über die Lungen und bis zu 2 % über den Magen-Darm-Trakt und über die Haut resorbiert werden. Bei unbelasteten Personen werden in den Nieren (0,6 [mg/kg]), in der Leber (0,2 [mg/kg]) und im Gehirn (0,02 [mg/kg]) die höchsten Chrom-Gehalte gefunden. Die Ausscheidung erfolgt vorwiegend über den Harn. Inhalation von mehr als 2 [µg Cr/m<sup>3</sup> Luft] für mehrere Stunden kann zu Ulzerationen des Nasenseptums, Bronchitis und Asthma führen. Nach Ingestion von Chrom wurden Nekrosen in den Nieren beobachtet, die letale Dosis beim Menschen liegt bei 2 [g]



$K_2Cr_2O_7$ . Durch Gabe von Ascorbinsäure kann Cr(VI) in das weniger toxische Cr(III) überführt werden.

Die chronische Toxizität ist gekennzeichnet durch das Auftreten von Bindehautentzündungen, Gastritis, Magenzulzera und einer Chrom-Enteropathie. Überempfindlichkeitsreaktionen mit Ausbildung von typischen Kontaktekzemen treten häufig bei Bauarbeitern auf [3]. Treten diese Ekzeme bei Arbeitern durch Kontakt mit Zement oder zementhaltigen Produkten auf, so spricht man von Zementekzemen und nennt die Krankheit Zementdermatitis oder auch Maurerkrätze. Ist Chrom oder Chromat der krankheitsauslösende Stoff, wird unabhängig von der Branche der Begriff Chromatdermatitis verwendet [4].

Medizinisch unterscheidet man bei der Zementdermatitis zwischen irritativen (toxischen) und allergischen Krankheitsverläufen:

- Irritative, d.h. reizende Ekzeme werden durch die Alkalität des Zements, durch eine Austrocknung der Haut und durch den mechanischen Angriff der Zement- und Zuschlagpartikel hervorgerufen. Diese Variante tritt unabhängig vom Chromatgehalt auf. Es handelt sich daher nicht um Chromatekzeme.
- In Fällen allergischer Zementekzeme besteht eine Hypersensibilisierung gegenüber Chrom. Der Krankheitsverlauf ist chronisch, d.h. die Ekzeme tauchen andauernd oder wiederkehrend auf. Ekzeme können bei einer allergischen Reaktion auch an Körperstellen auftreten, die keinen Hautkontakt mit dem auslösenden Stoff hatten.

Eine Sensibilisierung ist abhängig von der Menge und der Dauer der Exposition, also von der Konzentration des wasserlöslichen Chromats und der Dauer des Kontakts damit. Im Durchschnitt kommt es erst nach einigen Jahren, meist 10 -20 Jahren, zur allergischen Krankheit. Doch vielfach wird auch von Erkrankten berichtet, bei denen der Ausbruch schon wenige Monate bis wenige Jahre nach Berufsbeginn eingetreten ist. Der Anteil solcher Fälle liegt bei wenigen Prozent [4].

Der Krankheitsverlauf bei irritativen Zementekzemen ist im Allgemeinen deutlich weniger heftig als bei allergischen Ekzemen. Die Chancen für eine Rückbildung und damit Gesundheit des Patienten sind gut, sofern das irritative, alkalische Milieu gemieden wird. Bei allergischen Ekzemen reicht allein die Meidung von Zementleim nicht aus, jeglicher Kontakt zu Chrom(VI) muß vermieden werden. Eine vollständige Gesundheit tritt wesentlich seltener und langsamer auf. Bauarbeitern mit allergischer Zementdermatitis wird daher im Allgemeinen geraten, den Beruf zu wechseln [4].

Chromat kann besser vom Darm aufgenommen werden als Chrom(III) und durchdringt Zellwände. Dort kann es durch seine Oxidationskraft den Zellkern direkt schädigen und in seiner reduzierten Form komplex an die DNA gebunden werden. Durch die Veränderung der Erbsubstanz kann es zu unkontrolliertem Zellwachstum und somit zu Krebs kommen. Die



Speicherung von Chrom im Organismus ist gering. Chromate in Wasser sind stark fischgiftig. LC50-Werte liegen zwischen 17 und 400 [mg/l] für Fische und zwischen 0,032 und 6,4 [mg/l] für Algen. Die Verträglichkeitsgrenze für Chrom(III) beträgt bei Fischen 42 [mg/l]. Fisch und Fleisch enthalten einige hundert [µg/kg] Chrom [5].

Neben den erwähnten Auswirkungen birgt Chrom(VI) ein weit größeres Risiko, das bereits kurz angeschnitten wurde: schon seit längerem steht es im Verdacht karzinogen zu wirken, die krebsauslösende Wirkung wird aber erst seit der Veröffentlichung eines einschlägigen Kino-Films zu dieser Thematik vermehrt untersucht\* und ist nach wie vor unter Wissenschaftlern umstritten. Es folgt ein Auszug aus einer Studie aus den USA [6]:

"The two-year study conducted by the National Toxicology Program (NTP) shows that animals given hexavalent chromium developed malignant tumors. "Previous studies have shown that hexavalent chromium causes lung cancer in humans in certain occupational settings as a result of inhalation exposure," said Michelle Hooth, Ph.D., NTP study scientist for the technical report. "We now know that it can also cause cancer in animals when administered orally."

The study findings were announced at the National Institute of Environmental Health Sciences (NIEHS) after the NTP Board of Scientific Counselors Technical Reports Review Subcommittee completed its independent peer review of the sodium dichromate dihydrate research report. Sodium dichromate dihydrate is an inorganic compound containing hexavalent chromium that was used in the NTP studies. The NTP is located at the NIEHS, part of the National Institutes of Health.

Male and female rats and mice were given four different doses of sodium dichromate dihydrate in their drinking water ranging from 14.3 [mg/l] to 516 [mg/l] for two years. The lowest doses given to the animals in the study were ten times higher than what humans could consume from the most highly contaminated water sources identified in California. The researchers report finding significant increases in tumors at sites where tumors are rarely seen in laboratory animals. Male and female rats had malignant tumors in the oral cavity. The studies conducted in mice found increases in the number of benign and malignant tumors in the small intestine, which increased with dose in both males and females. "We found that hexavalent chromium is absorbed from the gastrointestinal tract," said Hooth. "After it is orally administered, it is taken up by the cells in many tissues and organs."

Der Verein deutscher Zementwerke kommt in seinem Sachstandbericht zu folgendem Schluss: „Chromat ist nur in Spuren im Zement enthalten. Eine toxische oder kanzerogene Gefährdung ist nicht gegeben.“ [4]

Die WHO legt einen Grenzwert von 50 [ppb] Cr(VI) in Trinkwasser fest, in den USA liegt der Grenzwert mit 100 [ppb] höher. Die Wasserlöslichkeit von Chrom(VI), welches in diversen Industrieprozessen zum Einsatz kommt, stellt in Kombination mit den beschriebenen Gesundheitsrisiken und der möglichen karzinogenen Wirkung die akute Problematik von Chrom in der Umwelt dar.

---

\* Erin Brockovich, USA 2000



## 1.2 Chrom in der Umwelt

In der Natur wird Chrom vor allem als Chrom(III) bei der Verwitterung von Silikaten freigesetzt und kann unter Umständen zu sechswertigem Chrom oxidiert werden, abhängig von Eh, pH und den vorhandenen Oxidationsmitteln wie Manganoxiden. In der dreiwertigen Form ist Chrom relativ stabil und unlöslich. Da das sechswertige Chrom sehr leicht durch Sulfide, Huminsäuren und andere organische Stoffe reduziert werden kann, ist die dreiwertige Form die unter natürlichen Bedingungen vorherrschende. Chrom(VI) tritt praktisch nur in alten Aquiferen auf, in denen oxidierende Bedingungen mit neutralen bzw. schwach alkalischen pH-Werten vorzufinden sind. Chrom(VI) findet man grundsätzlich nur in Grundwasser, da es leicht löslich und damit mobil ist und aus den Böden ausgewaschen wird. In den meisten Fällen, in denen Routinekontrollen von Trinkwasser, Untersuchungen bei Grundstücksverkäufen oder auf den ersten Blick nicht erklärbare Gesundheitsprobleme von Anrainern eine Belastung des Wassers mit Chrom(VI) aufzeigen, ist der Mensch auch Verursacher der Kontamination. Diese kann durch stillgelegte oder nicht genügend abgedichtete Deponien oder an alten Industriestandorten bewirkt werden. Außerdem können die Abwässer diverser Industriezweige Chrom in löslicher Form enthalten bzw. mit wasserlöslichen Chemikalien verseucht sein, die Chrom in drei- oder sechswertiger Form in natürliche Gewässer einbringen [7].

Chromverbindungen sind mit ca. 100 [mg Chrom / kg] Bestandteile der Erdkruste, und ihre Verwitterung bestimmt hauptsächlich die natürlichen Gehalte an Chrom in Grund- und Oberflächenwasser, im Boden, im Staub und in der Luft. Eine weitere natürliche Emissionsquelle für Chrom stellt der Vulkanismus dar. Die weltweite jährliche Chromemission in die Atmosphäre durch Vulkane wird auf 3 900 [t] geschätzt, die durch Staubaufwirbelung verursachte auf 50 000 [t] pro Jahr. Der Chromgehalt der Umwelt wird aber auch zum großen Teil vom Menschen beeinflusst. So schätzt man die anthropogene Chromemission in die Luft global auf 75 000 [t], zusätzlich zu den 54 000 [t] nichtanthropogenen Chroms. Als größte Emissionsquelle für Chrom gilt in den Vereinigten Staaten trotz geringer Chromgehalte von Kohle (5 - 50 [ppm]) und Erdöl (0,1 - 1 [ppm]) die Verbrennung fossiler Brennstoffe. In Europa ist die Stahlindustrie größter Emissionsherd mit einer Abgabe von etwa 15 000 [t] an die Luft. Ferner gelangen noch große Mengen Chrom über die chromverarbeitende Industrie in die Umwelt. Abfälle aus Verbrennungsprozessen, Industrie und Hausmüll können durch unsachgemäße Deponierung in die Umwelt gelangen. Industrieabwässer, Klärschlamm und Schlacken aus Stahlwerken sind weitere mögliche Ursachen der Boden- und Grundwasserkontamination [5].

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Anwendung von chromhaltigen Chemikalien in der Industrie.



Tabelle 1 – Industrielle Anwendung chromhaltiger Chemikalien [7]

Name	Chem. Formel	Wertigkeit	Löslichkeit	Verwendung
Chromsäure	$\text{CrO}_3$	+6	Löslich	Chemikalienherstellung, Galvanisierung, Keramikglasuren, Beizmittel für Textilien & Kunststoffe, Druckerschwärze, Farben, Lacke, gefärbte Gläser
Trichloride	$\text{CrCl}_3$	+3	unlöslich	Galvanisierung, Katalysator bei Polymerisation von Olefinen, Imprägnierung, Beizmittel für Textilien
	$\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	+3	löslich	
Sulfate	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	+3	unlöslich	Galvanisierung, Chromlegierungen, Katalysator, grüne Farbe, Lacke, Druckerschwärze, Keramikglasuren, Gerben von Leder, Beizmittel für Textilien
	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$	+3	löslich	
	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	+3	löslich	
Ammonsulfate	$\text{CrNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	+3	löslich	Gerben von Leder, Beizmittel für Textilien
Bleichromat	$\text{PbCrO}_4$	+6	unlöslich	Pigment in Industriefarben, Gummi, Kunststoffen, keramische Beschichtungen
Kaliumchromat	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	+6	löslich	Beizmittel für Textilien, Emaille, Pigment, Druckerschwärze, Anilinschwarz
Kaliumdichromat	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	+6	löslich	Oxidationsmittel, Beizen von Blechen, Pyrotechnik, Galvanisierung, Textilindustrie, Klebstoffe, Gerben von Leder, Holzbeize, Pigment, Bleichmittel für Fette und Wachse
Natriumchromat	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	+6	löslich	Druckerschwärze, Lacke, Farben, Gerben von Leder, Korrosionsschutz für Eisen, Holzschutzmittel
Natriumdichromat	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	+6	löslich	Kolorimetrie (Kupfer-Bestimmung), Komplexbildner

Bei der Verwendung als Holzschutzmittel wird Chromsäure zusammen mit anderen Chemikalien wie Kupferoxid und Arsensäure unter Druck in das Holz eingepresst. Durch organische Säuren und Verbindungen im Holz erfolgt die Reduktion des sechswertigen Chroms in dreiwertige, stabile, unlösliche Verbindungen, die gleichzeitig auch Kupfer und Arsen binden. Dadurch sind diese für Mikroorganismen toxischen Stoffe für Jahrzehnte im Holz fixiert und machen es haltbar. Nahezu dieselbe Wirkungsweise wird auch beim Gerben von Leder genutzt, wo jedoch eine dreiwertige Chromverbindung verwendet wird, die im Leder mit Proteinen Komplexe bildet und auf diese Weise das Chrom fixiert. Dadurch wird das Leder wasserabweisend und behält über lange Zeit seine Elastizität [8].

Die bekannteste Anwendung von Chrom liegt sicherlich in der Galvanisierung von Metallen, das heißt im Aufbringen einer schützenden Chromschicht zur Verhinderung von Korrosion. Neben diesem Effekt hat Chrom auch eine ästhetische Funktion. Obwohl metallisches Chrom thermodynamisch betrachtet eigentlich selbst korrosionsanfällig ist, wird durch die Passivierung des Metalls ein dünner, unsichtbarer Film von Chromoxid an dessen



Oberfläche gebildet. Diese Schutzschicht verhindert die Korrosion und sorgt für den metallischen Glanz. Dieselbe Eigenschaft wird bei der Legierung von Stählen genutzt [8].

Weitere Anwendungen liegen in der Herstellung von Farben, Lacken und Tinte bzw. Druckschwärze. Die folgende Tabelle und das zugehörige Diagramm geben einen Überblick über den Einsatz chromhaltiger Chemikalien in der Industrie. Man kann erkennen, dass seit den fünfziger Jahren des letzten Jahrhunderts die Verwendung von Chrom als Pigment stark zurückgegangen ist, dafür ist der Einsatz als Holzschutzmittel und beim Gerben von Leder gestiegen. Interessanterweise sind chromhaltige Chemikalien in den USA vor allem als Holzschutzmittel im Einsatz, in der westlichen Welt insgesamt vermehrt beim Gerben.

Tabelle 2 – Industrielle Anwendung chromhaltiger Chemikalien [8]

Verwendung	USA 1951	USA 1996	Western World 1996
Holzschutz	2 %	52 %	15 %
Gerben von Leder	20 %	13 %	40 %
Metallveredelung	25 %	13 %	17 %
Pigment	35 %	12 %	15 %
Feuerfestbereich	1 %	3 %	3 %
Andere	17 %	7 %	10 %

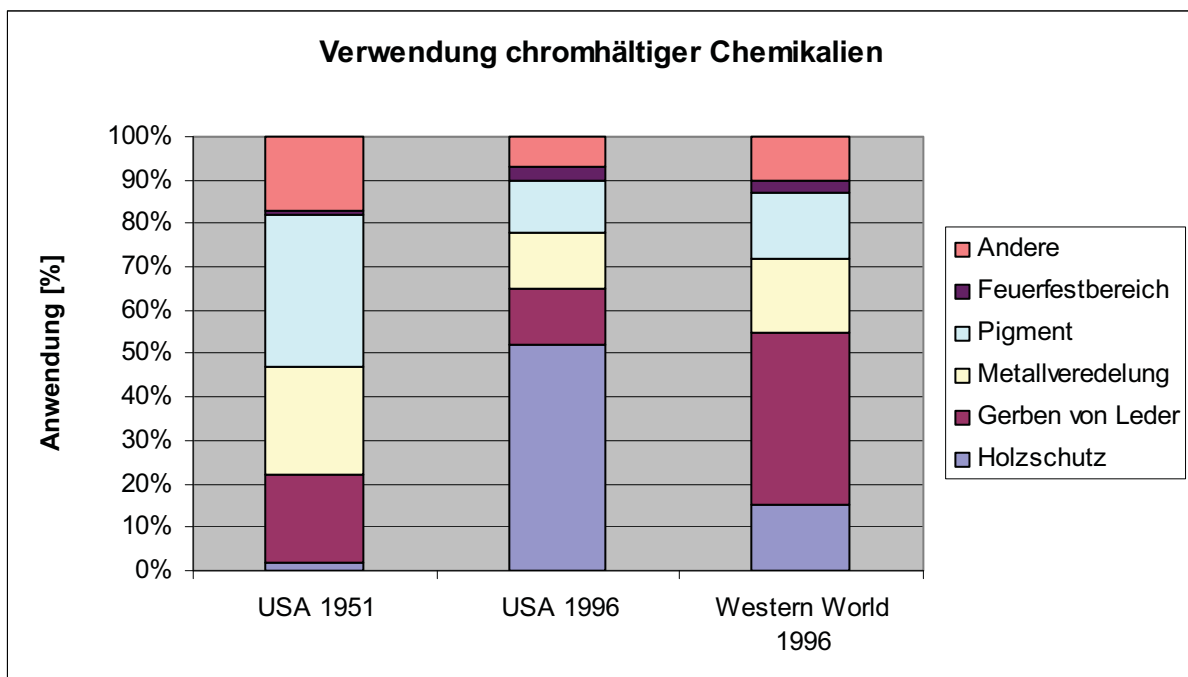


Diagramm 1 – Industrielle Anwendung chromhaltiger Chemikalien



### 1.2.1 Luft

Chrom gelangt auf natürlichem Wege sowie durch anthropogene Emission in die Atmosphäre, seine Verteilung ist dabei inhomogen. Die niedrigste Konzentration von 0,005 [ng/m<sup>3</sup>] wurde über der Antarktis gemessen. Über der Arktis liegen die Werte 6 bis 10fach höher, was auf die höhere Industrialisierung und auf die größeren Landmassen der nördlichen Hemisphäre zurückzuführen ist. Chrom wird über den Weltmeeren gewöhnlich in Konzentrationen von 0,1 bis 1 [ng/m<sup>3</sup>] gefunden, in ländlichen Regionen liegen die Konzentrationen im Durchschnitt bei 4 [ng/m<sup>3</sup>] und in Städten um die 20 [ng/m<sup>3</sup>]. In der Industriestadt Baltimore (USA) wurden 1977 im Jahresmittel 157 [ng/m<sup>3</sup>] gemessen, und in bestimmten Industriegebieten Hongkongs wurde von 3 328 [ng/m<sup>3</sup>] berichtet. Ein Drittel des Chroms in der Atmosphäre, so schätzt man, liegt in der sechswertigen Form vor. Die TRK für z. B. Calciumchromat beträgt in Deutschland 100 [µg/m<sup>3</sup>], der MAK Wert für Chromate in der Schweiz liegt bei 50 [µg/m<sup>3</sup>]. Vulkangase enthalten beispielsweise 250 [ng/m<sup>3</sup>] (Ätna, Sizilien), oder 4 500 [ng/m<sup>3</sup>] Cr (Tolbachik, Sibirien). Durch Deposition gelangt das Chrom auf den Boden und in das Wasser. Geht man von einer jährlichen Chromemission von 125000 [t] in die Atmosphäre aus, so würde das bei einer gleichmäßigen Deposition auf die  $5,08 \cdot 10^8$  [km<sup>2</sup>] Erdoberfläche 250 [µg/m<sup>2</sup>] und Jahr bedeuten. Allerdings liegt die Deposition in der Nähe von Industriestandorten weitaus höher [5].

### 1.2.2 Wasser

Auch die Chromgehalte von Grund- und Oberflächenwasser sind sowohl von geologischen als auch von anthropogenen Einflüssen bestimmt. Die dadurch bedingte Ungleichverteilung wird in den Weltmeeren nivelliert, deren Chromkonzentrationen zwischen 50 und 500 [ng/l] schwanken. Im Pazifik liegt die durchschnittliche Konzentration bis in 100 Metern Tiefe bei 120 [ng/l] mit einem Anteil von 82 % Cr(VI). In größeren Tiefen liegt die Konzentration um die 160 [ng/l] mit annähernd 90 % in der sechswertigen Form. Auch andere Forscher stellten eine Zunahme der Chrom(VI)-Konzentration mit der Meerestiefe fest und schlossen auf eine Remobilisierung aus den Sedimenten des Meeresbodens durch katalytische Oxidation an Mangan(IV)-Oxiden [5].

Im Rhein wurden – ohne Abtrennung der suspendierten Partikel – 10 [µg/l] Chrom gefunden. Nach Abtrennung der suspendierten Anteile durch Zentrifugieren wurden nur 0,7 [µg/l] gefunden. CUTSHALL et al. stellten fest, dass jegliches Chrom(III) in Flüssen an Partikel gebunden wird und sedimentiert, wohingegen Cr(VI) in Lösung bleibt und eine Reduktion, wenn überhaupt, nur sehr langsam erfolgt. Andere Untersuchungen dagegen fanden im Rhein bei Koblenz von 0,51 [µg/l] Chrom nach Membranfiltration (0,45 [µm]) einen Anteil von 88 % Cr(III). Für Trinkwasser gilt in den meisten Ländern ein von der WHO vorgeschlagener Grenzwert von 50 [µg/l]. Die Konzentration von Chrom-Spezies in Sicker- und Grundwasser, aber auch in Oberflächenwasser wird durch Redoxreaktionen, Lösungs- und Fällungsvorgänge sowie durch Adsorption und Desorption bestimmt. Abbildung 1 stellt diese Mechanismen schematisch dar [5].





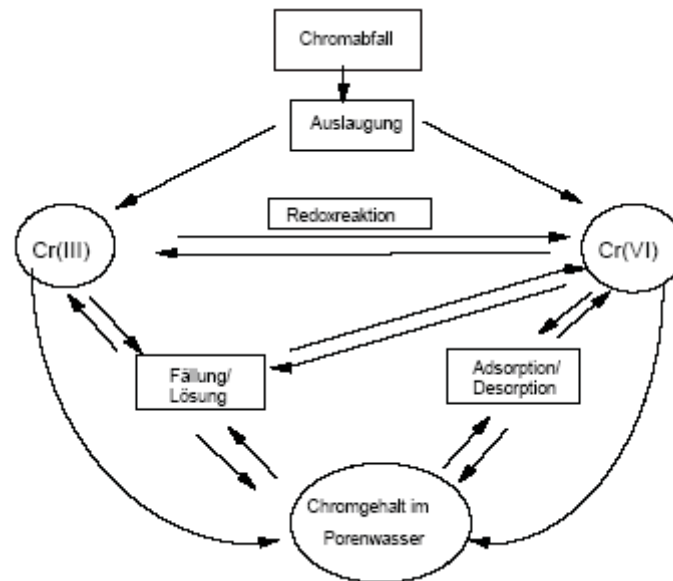


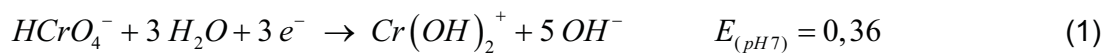
Abbildung 1 – Chrom im Boden, nach [9]

Chrom(III) kann zu Chrom(VI) oxidiert werden, was in natürlicher Umgebung hauptsächlich durch Mangandioxid geschehen kann. Viele Reduktionsmittel wie Eisen(II), organisches Material oder Sulfide vermögen Chrom(VI) zu reduzieren. Die Konzentration von Cr(III) in Wasser wird hauptsächlich durch Fällungs- oder Lösungsreaktionen bestimmt, die von Cr(VI) in annähernd neutralem bis saurem Milieu zusätzlich noch durch Adsorption und Desorption.

Chrom(III) bildet stabile Hydroxokomplexe und verhält sich amphoter. Die meisten Chrom(VI)-Verbindungen sind leicht löslich. Unter sauren bis leicht alkalischen Bedingungen kann Chromat durch Hydroxidgruppen an der Oberfläche von Mineralen, wie Aluminium- oder Eisenoxiden adsorbiert werden. An diesen Feststoffen nimmt die Adsorption mit fallendem pH durch Protonierung der Hydroxylgruppen zu. Die Adsorption hängt vom Mineral selbst ab und ist an Eisenoxiden am größten. Sie ist abhängig von der Anzahl der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze und somit auch von der Korngröße des Materials bzw. und von der Konzentration konkurrierender Anionen wie Sulfat oder Carbonat. Chrombedingte ökologische Schadensfälle sind aus Balten und Baltimore bekannt, wo durch Auslaugung von Deponieschlamm Chrom in Fluß und Meer gelangten und dort das ökologische Gleichgewicht empfindlich störten. Grundwasserschadensfälle durch Leckagen in den Bädern eines Galvanikbetriebes und durch Eindringen von chromathaltiger Holz imprägnierlösung in den Boden sind ebenfalls bekannt [5].

### 1.2.3 Boden

Boden ist der Teil der Erde, der nach unten von festem Gestein (Lithosphäre) und nach oben von der Atmosphäre, Pflanzen oder Bauwerken begrenzt ist. Der Boden besteht aus einem Drei-Phasen-System: Feststoffe bilden das Gerüst (50 Vol.-%) und die Poren sind gefüllt mit Bodenlösung und Gas. Aus unterschiedlichen Ausgangsgesteinen entstehen durch Verwitterung verschiedene Böden wobei die natürliche Chromkonzentration von 30 [mg/kg] bis zu 300 [mg/kg] reicht. Sie kann bei Böden, die aus Serpentinegestein ( $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ) gebildet wurden, jedoch auch Werte von über 1 300 [mg/kg] erreichen. Der durchschnittliche Wert für amerikanische Böden liegt bei 57 [mg/kg]. Fast alles natürlich vorkommende Chrom liegt im Boden in der Oxidationsstufe +III vor, und selbst in hochchromhaltigen Serpentinböden beträgt der Anteil an löslichem Chrom(VI) nur 50 [mg/kg]. Der Transport von Chrom aus der Festphase erfolgt über die Bodenlösung. Faktoren wie pH-Wert, Sauerstoff- oder Kohlendioxidgehalt, Löslichkeit, Kationen- oder Anionenaustauschkapazität sowie Porengröße beeinflussen das Transportverhalten. Das Verhalten von Chrom im Boden wird, wie auch im Wasser, von Oxidations- und Reduktionsreaktionen, von Fällungs- und Lösungsvorgängen sowie von Adsorptions- und Desorptionsprozessen bestimmt. BARTLETT und JAMES stellten fest, dass Oxidation in Böden mit geringen Mangangehalten und in sauren Böden, in denen Mangan bevorzugt reduziert vorliegt, nicht auftrat. Sie fanden eine Korrelation zwischen der Menge an oxidiertem Chrom(III) und den extrahierbaren reduzierten Mangan(II)-Anteilen. Sie folgerten daraus, dass Manganoxide mit ihrer negativen Oberflächenladung Cr(III)-Kationen zuerst adsorbieren und dann oxidieren können [5].



Die Oxidation von Mangan(II) erfolgt langsam durch Bodenmikroorganismen. Nach diesen Erkenntnissen müssen auch Chrom(III) belastete Deponien als Chromatkontaminationsquelle für Grund und Oberflächenwasser in Betracht gezogen werden [5].

Die folgenden drei Faktoren können zusammenfassend für die Reaktion von Chrom in der Umwelt zusammenfassend angeführt werden [8]:

- in natürlicher Umgebung tritt Chrom vorwiegend als dreiwertiges Oxid auf.
- andere Chromverbindungen und -formen werden aufgrund der Gegebenheiten in der Umwelt bevorzugt in dieses Oxid umgewandelt.



- selbst wenn die Bedingungen für eine Umwandlung des Oxids in andere Formen (thermodynamisch) günstig sind, erfolgt diese nur sehr langsam.

Im Wesentlichen beeinflussen drei Faktoren die Mobilisierung von Chrom(III). Die dreiwertige Form ist stabil, wenn einerseits genügend organische Verbindungen für die Reduktion von Chrom(VI) und andererseits wenige Mangan(III,IV)-oxide bzw. -hydroxide, die eine Oxidation des Chrom(III) bewirken können, im Boden vorhanden sind. Die entscheidende Rolle bei diesen Reaktionen spielt aber der pH-Wert: während die Reduktion von Chrom(VI) durch organische Komponenten durch niedrige pH-Werte positiv beeinflusst wird, erreicht die Oxidation von dreiwertigem Chrom bei pH 6-7 ihr Maximum. Höhere pH-Werte wirken sich sowohl auf die Oxidations- als auch auf Reduktionsreaktionen negativ aus und verhindern diese [10].

Zur Beurteilung von Böden hinsichtlich der Chrombelastung werden heute nicht nur Messwerte über die tatsächliche Belastung des Bodens herangezogen, sondern auch die potentiellen Gefahren der Mobilisierung von vorhandenem Chrom berücksichtigt. Dazu dienen Werte wie der WOP (Waste Oxidation Potential), SOP (Soil Oxidation Potential), SRP (Soil Reduction Potential) und PMV (Soil-Waste pH Modification Value), die über vorgegebene Verfahren bestimmt werden können. Diese vier Werte liefern in Summe den PCOS (Potential Chromium Oxidation Score), ein Wert der über die Oxidationswirkung des Bodens und damit über die Mobilisierbarkeit von Chrom(III)-Verbindungen Aufschluss gibt [10]. Leider gibt es unterschiedliche wissenschaftliche Standpunkte hinsichtlich der Aussagekraft dieser Werte und eine einheitliche Standardmethode zur Bestimmung des Chrom(VI) im Boden einerseits bzw. zur Abschätzung der Gefahr der Mobilisierung andererseits existiert nach wie vor nicht.

Es gibt sehr viele Sanierungskonzepte für belastete Böden, die von unterschiedlichen Ansätzen ausgehen und mehr oder weniger aufwendig sind. Die meisten Konzepte beruhen aber auf der Strategie durch Reduktion von Chrom(VI) in unlösliches Chrom(III) die Gefahr eines Auswaschens des Chroms ins Grundwasser und eine Remobilisierung des gebildeten Chrom(III) durch geeignete Maßnahmen zu verhindern (Immobilisierung bzw. Reduktion). Die Anforderungen an diese Verfahren können wie folgt zusammengefasst werden [10]:

- das gebildete Chrom(III) muss in seiner Form unlöslich sein und darf nicht wieder aufoxidieren.
- gebildete Nebenprodukte dürfen den Boden oder das Grundwasser nicht schädigen (z.B. Nitrat, Eisen(III)-oxide, teilweise oxidierte Schwefelverbindungen).
- die Bedingungen im Boden (pH-Wert) müssen so eingestellt werden, dass Chrom(III), andere Schwermetalle oder Schadstoffe nicht mobilisiert werden.

Andere Verfahren zielen darauf ab, das Chrom aus dem Boden zu entfernen (Beseitigung), wobei im Gegensatz zu den Immobilisierungsstrategien der Gesamtgehalt an Chrom im



Boden gesenkt werden soll. Die folgende Tabelle gibt einen kurzen Überblick über die heute angewendeten Verfahren.

Tabelle 3 – Überblick über Behandlungsverfahren für chrombelastete Böden [10]

Verfahren	Vorgehensweise	Vor-/Nachteile	Kosten
Aushub und Deponierung	Ausheben des belasteten Bodens und Deponierung	+ rasch und wirkungsvoll - keine Behandlungsmaßnahme - Staubemissionen - nicht immer möglich (unter Gebäuden) - hohe Kosten für Transport und Entsorgung - nur für beschränkte Tonnagen	5 – 10 [\$/t] für Aushub, 100 – 200 [\$/t] für Deponierung
Waschverfahren	Ausheben und Waschen des Bodens (Reaktor, Haufen) mit Wasser bzw. Chemikalien; Abtrennung der Feinfraktion	+ entfernt Chrom nachhaltig - aufwendig - Leistung abhängig von Boden und Waschlösung - Waschlösung muss ebenfalls behandelt werden	50 – 200 [\$/t]
Spülverfahren	In situ-Waschen des Bodens mit Wasser oder geeigneten Chemikalien; unterstützt durch elektrokinetische Verfahren	+ vor Ort Behandlung ohne Aushub + bereits erprobt - Verteilung der Waschlösung im Boden - mögliche Umweltauswirkungen durch eingesetzte Chemikalien	75 – 200 [\$/t]
Verfestigung und Stabilisierung	Ex situ-Verfahren; Ausheben und Verfestigen durch Zugabe von Zement o.ä.	+ relativ billig + bereits erprobt - Gesamtchrom-Gehalt nicht gesenkt - Staubemissionen bei Aushub - Entstehung größerer Mengen an Abfall für die Deponierung	40 – 100 [\$/t]
Verfestigung und Stabilisierung	In situ-Verfahren; kein Ausheben sondern und Einbringen von Zement o.ä. in Boden schwierig	+ vor Ort Behandlung ohne Aushub + auch bei hohem Grundwasserspiegel möglich - Gesamtchrom-Gehalt nicht gesenkt	10 – 30 [\$/t] für Bohrlöcher und Mischen, bis zu 200 [\$/t] für Sanierung
Aufschmelzen (Vitrifikation)	In situ und Ex situ-Verfahren; über Elektrodenschmelzprozess Boden aufschmelzen und Cr(VI) reduzieren bzw. immobilisieren	+ Cr(VI) reduziert bzw. in Glasmatrix eingebunden + entsteht verkaufsfähiges Produkt (Schlacke) - sehr hoher Energieaufwand - Boden sollte wasserfrei sein - Zuschläge sind notwendig	350 – 400 [\$/t] für In situ, 350 – 700 [\$/t] für Ex situ
Chemische Reduktion	In situ und Ex situ-Verfahren; Chrom durch geeignete Chemikalien reduzieren	+ großflächig anwendbar (kein Aushub notwendig) - Aufbringen und homogene Verteilung des Reduktionsmittels schwierig - Gesamtchrom-Gehalt nicht gesenkt - andere Verbindungen im Boden reagieren mit Reduktionsmittel (große Mengen notwendig)	75 – 100 [\$/t] für Ex situ, In situ Kosten abhängig vom Aufbringen des Reduktionsmittels
Biologische Reduktion	In situ und Ex situ-Verfahren; Reduktion des Cr(VI) durch mikrobielle Prozesse	+ auch bei hohem Grundwasserspiegel + stabiler Reduktionsprozess + großflächig anwendbar (kein Aushub notwendig) - Gesamtchrom-Gehalt nicht gesenkt - konstante Bedingungen notwendig (pH, O <sub>2</sub> , Nährstoffe) - langsame Cr(VI)-Reduktion	20 – 100 [\$/t]



### 1.2.4 Pflanzen

Chrom ist ein wichtiges Spurenelement für Mensch und Säugetier, nicht jedoch für Pflanzen. Kulturpflanzen enthalten durchschnittlich 0,2 bis 1 [mg/kg] Chrom in der Trockenmasse. Chrom(III) ist im Boden nur sehr gering pflanzenverfügbar, Chrom(VI) wird dagegen deutlich besser aufgenommen, verbleibt aber überwiegend gelöst in den Vakuolen der Pflanzenwurzeln. Erst bei höheren Konzentrationen werden die Wurzeln geschädigt und der Chromgehalt der restlichen Pflanzenteile nimmt zu. Bei Chrom(VI)-Konzentrationen von 750 mg/kg Boden sterben Haferpflanzen ab [5].

### 1.3 Chrom in industriellen Abwässern

Bei der Ledererzeugung und der Galvanisierung werden erhebliche Mengen an Chrom(III) und Chrom(VI) über das Abwasser emittiert. In Tabelle 4 sind typische Bandbreiten für die Konzentration von Chrom in industriellen Abwässern angeführt.

Tabelle 4 – Schwermetallbelastungen in Abwässern ausgewählter Industriezweige [11]

Industriezweig	Metall	Konzentrationsbereich [mg/l]
Anodisierung	Chrom gesamt	0,268 – 79,2
	Chrom(VI)	0,005 – 5,0
Galvanisierung	Chrom gesamt	0,190 – 79,2
	Chrom(VI)	0,005 – 5,0
Chemisches Ätzen und Beizen	Chrom gesamt	0,088 – 526
	Chrom(VI)	0,005 – 335
	Kupfer	0,206 – 272
	Zink	0,112 – 200
Leiterplattenherstellung	Kupfer	1,58 – 536
	Blei	0,044 – 9,70
	Chrom gesamt	0,005 – 38,5
	Chrom(VI)	0,004 – 3,54

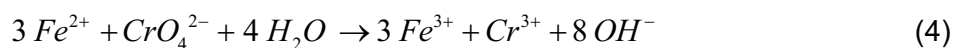
Chrom tritt in wässrigen Lösungen sowohl in dreiwertiger als auch in sechswertiger Form auf, wobei das sechswertige Chrom primär als Chromat und Dichromat in industriellen Abwässern vorkommt. Zur Behandlung dieser Abwässer steht eine ganze Reihe von Technologien zur Verfügung, die je nach Form und Konzentration des Schadstoffes, weiteren problematischen Abwasserinhaltsstoffen, Kosten, Reinigungswirkung, gesetzlichen

Vorgaben und erzeugten Schlammengen für die gegebene Situation ausgewählt werden müssen.

In der biologischen Abwasserbehandlung kann Chrom zum Teil über den entstehenden Schlamm aus dem Abwasser abgetrennt werden, wobei die Effizienz von der Oxidationsstufe abhängt. Während zwischen 70 und 90 % des Chrom(III) entfernt werden können, liegt der Wert für Chrom(VI) bei nur 20 %. Eine Reduktion des Chroms in die dreiwertige Form würde daher in Kläranlagen zu einer höheren Chrom-Abscheiderate führen. Da die Schlammengen im Vergleich zum Abwasservolumen geringer sind, kommt es in den Klärschlämmen zu einer starken Aufkonzentrierung nicht nur von Chrom sondern Schwermetallen generell. Diese Schwermetalle haben einen negativen Effekt auf den anaeroben Abbau, im Fall von Chrom liegt die tolerierbare Grenze bei 3,5 % Chrom bezogen auf die Trockensubstanz [11].

Sehr viele Schwermetalle können durch Fällungsreaktionen aus dem Abwasser entfernt werden, wobei meistens Calcium- oder Natriumcarbonat zum Einsatz kommen. Im Gegensatz anderen Schwermetallen kann Chrom nicht durch pH-Wert-Anpassungen aus der Lösung ausgefällt werden, weshalb man den Umweg über die Reduktion in die dreiwertige Form gehen muss. Als Reduktionsmittel werden häufig gasförmiges Schwefeldioxid oder eine Natriumbisulfat-Lösung verwendet, die bei pH-Werten zwischen 2 und 3 für eine rasche Reduktion sorgen. Weiters können auch Natriumsulfit, Natriumhydrosulfit und Eisensulfat eingesetzt werden [11].

Neben diesen Methoden kann über elektrochemische Reduktion mit selbstverzehrenden Eisenelektroden beim Anlegen von Strom folgende Reaktion eingeleitet werden:



Die Reaktion erfolgt unmittelbar, bei minimalen Verweilzeiten und kann den Chromgehalt unter 0,05 [mg/l] senken. Bei pH-Werten zwischen 6 und 9 fällt das entstehende Chrom(III) zusammen mit dem Eisen als Hydroxid aus, wodurch aber die Schlammmenge erhöht wird [11].

Da die meisten Schwermetalle stabile Sulfide bilden, kann auch über diesen Weg Chrom aus Abwässern entfernt werden. Es gibt im Wesentlichen zwei Verfahren der Sulfidfällung, die sich in der Wahl ihrer Einsatzstoffe für die Reduktion unterscheiden. Während beim ersten Verfahren ein wasserlösliches Reagenz (meist Natriumsulfid) in Kombination mit geeigneten Sekundärmetall-Ionen (Eisen) als Katalysator für die Reduktion und Fällung des Chroms als Hydroxid sorgen, wird beim zweiten Verfahren (Sulfex-Verfahren) ein Sulfidschlamm durch die Reaktion von  $FeSO_4$  mit NaHS erzeugt. Dieser dient als Quelle der Sulfidionen, indem das gebildete FeS seinem Löslichkeitsprodukt entsprechend in Eisen- und Sulfidionen zerfällt. In dem Ausmaß, in dem die Sulfidionen für die Reduktion des Chroms verbraucht werden, werden sie durch Dissoziation von FeS nachgeliefert und die



Gleichgewichtskonzentration aufrecht erhalten. Unter alkalischen Bedingungen kann das dreiwertige Chrom als Hydroxid aus der Lösung ausgefällt werden [11].

Neben den beschriebenen Verfahren existieren noch weitere teilweise bereits in der Praxis erprobte Verfahren und Ansätze. Dazu gehören das „Re-Elixirization“ Verfahren der Nippon Electric Co. und die „Elektrolytische Ferrit Behandlung“ von Mitsubishi. Daneben gibt es noch Verfahren die mit wasserunlöslichem Stärkexanthat bzw. Zellulosexanthogenat arbeiten. Weitere Ansätze arbeiten mit Zementation, Ionentausch, Umkehrosiose, Extraktion und flüssigen Membranen sowie mit Adsorption an Aktivkohle [11]. Auch hier muss das am besten geeignete Verfahren unter den gegebenen Rahmenbedingungen ausgewählt werden.

## 1.4 Chrom im Zement

Durch die bereits beschriebenen gesundheitlichen Auswirkungen ist Chrom(VI) in Zementen und Klinker ein sehr heikles Thema, welches die Zementwerke zwingt, Maßnahmen zur Erzeugung chromatarmer Zemente zu setzen. So wurde zum Beispiel in Deutschland mit der Branchenregelung „Chromatarme Zemente und Zubereitungen“ im Jahr 1999 von den Bau-Berufsgenossenschaften, den Arbeitsschutzbehörden, den Zementanwendern, dem Baustofffachhandel sowie der Zementindustrie ein Bündel von Maßnahmen mit dem Ziel verabschiedet, den Arbeitsschutz beim händischen Umgang mit zementhaltigen Produkten zu verbessern. Ein Element dieser Vereinbarung ist seit Beginn des Jahres 2000 die ausschließliche Herstellung der bereits seit 1997 flächendeckend angebotenen „chromatarmen“ Sackzemente. Mit der Branchenregelung verpflichtete sich die deutsche Zementindustrie, den Grenzwert von 2 [ppm] wasserlöslichen Chromats gemäß der Technischen Regel für Gefahrstoffe 613 (TRGS 613) durch Zusatz geeigneter Reduktionsmittel in allen deutschen Sackzementen sicherzustellen [12].

Gesamtchromgehalte in Zementklinkern variieren in einem großen Bereich. Die gemessenen Werte liegen in der Regel zwischen 20 und 100 [ppm], teilweise aber bis zu 200 [ppm]. Der Anteil an Chrom im Zementklinker beträgt weniger als 0,02 Gew.-%. Chrom zählt daher zu den Spurenelementen. Das Chrom im Zementklinker stammt überwiegend aus den Rohstoffen. Kalkstein enthält üblicherweise weniger Chrom als die tonhaltigen Komponenten. Je nach Lagerstätte liegen unterschiedliche Gehalte vor. Die nachfolgende Tabelle fasst unterschiedliche Angaben zu Chromgehalten in den Einsatzstoffen zusammen [4].





Tabelle 5 – Chromgehalte in Einsatzstoffen zur Zementklinkerherstellung [4]

Rohstoff	Cr [ppm]	Cr [ppm]
Quelle	Forschungsinstitut der Zementindustrie Düsseldorf, 1998	PCA Research and Development Information No.1971, 1993
Kalkstein	18 – 21	1,2 – 16
Ton, Kalkmergel, Sand	18 – 98	90 – 109
Asche, Kohle	bis 170	5 - 80

Anteile zu einem Chromeintrag in den Zement aus der Ofenausmauerung und den Mahlaggregaten sind in der Literatur unterschiedlich gewichtet. Nach PISTERS spielen die geringen nachweisbaren Einträge keine nennenswerte Rolle. IMLACH berechnete aus dem Verschleiß chromhaltiger Feuerfeststeine einen Chromeintrag von bis zu 14 [ppm] in den Klinker. Durch den Einsatz neuerer, chromfreier, basischer Periklas-Spinellsteine in den letzten Jahren, wird dem erfolgreich entgegengesteuert und der Gesamtchromgehalt nicht erhöht [4].

Die Mahlaggregate der Rohmühlen bestehen häufig aus chromlegierten Stählen. Durch deren Verschleiß ist ebenfalls ein Chromeintrag gegeben. Wenn auch gering, so liegen die berechneten Anteile zwischen 2 und 14 [ppm]. Unterschiede ergeben sich aus den verwendeten Stahlsorten. Chrom liegt in den Rohmaterialien überwiegend dreiwertig vor. Nach gängiger Auffassung kommt es beim Brennen des Zementklinkers aufgrund des Sauerstoffgehaltes in der Ofenatmosphäre zur Oxidation hin zum sechswertigen Chrom, welches vorwiegend als Chromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) vorliegt. Bei der üblichen oxidierenden Ofenfahrweise ist diese Konvertierung nahezu vollständig, so dass Chrom im Klinker fast ausschließlich als Chromat vorliegt. GLASSER besagt hingegen, dass Chrom im Klinker insbesondere in den vier- und fünfwertigen Oxidationsstufen vorliegt. Chrom(VI) entsteht erst bei Kontakt mit Wasser durch Disproportionierungsreaktion von Chrom(V) bzw. Chrom(IV) zu Chrom(III) und Chrom(VI). Vom Gesamtchromgehalt des Klinkers sind durchschnittlich nur ca. 20% wasserlöslich. Andere Angaben variieren im Bereich von 2 - 40 %. Der Anteil an wasserlöslichem Chromat hängt unter Anderem stark von den vorhandenen Alkalien ab. Die folgende Tabelle gibt Auskunft über die in der Literatur angegebenen Gesamtchrom- und wasserlöslichen Chrom(VI)-Gehalte in Zementen [4].





Tabelle 6 – Chrom(VI)-Gehalte in Zementen unterschiedlicher Herkunft [4]

Land	Gesamtchrom [ppm]	Chrom(VI) <sub>w.i.</sub> [ppm]	Anzahl der jeweils untersuchten Zemente
Australien	49 - 112	0,2 - 8,1	8
Australien	65 - 235	1 - 18,5	24
Dänemark	35 - 60	1 - 5	5
DDR	k.A.	0,4 - 24	14
Deutschland	20 - 100	1 - 30	300
Deutschland	k.A.	2 - 27	56
Deutschland	k.A.	2 - 35	139
England	57 - 80	3 - 4	3
Finnland	48 - 80	5 - 17	4
Frankreich	57 - 102	1 - 9	15
Polen	bis 135	1 - 30	k.A.
Norwegen	42 - 173	6 - 40	3
Schweden	38 - 173	2 - 15	8
Schweden	k.A.	0 - 20	8
Schweiz	k.A.	4 - 25	19
Singapur	k.A.	3,6 - 17,7	6
Spanien	20 - 110	0,9 - 7,8	20
USA	5 - 124	0 - 5,2	42
USA, Kanada	28 - 60	0 - 7	100

Geringe Chrom(VI)-Gehalte finden sich demnach vorwiegend in Nordamerika. Als Ursache kommen die niedrigen Chromgehalte der eingesetzten Rohstoffe in Betracht. In Europa liegt die Bandbreite für wasserlösliches Chrom(VI) nahezu überall zwischen 1 und 30 [ppm]. Im Vergleich zu CEM I-Zementen, haben CEM II- und CEM III- Zemente im allgemeinen geringere Chrom(VI)-Gehalte aufgrund ihres geringeren Klinkeranteils [4].

Außerdem wurde nachgewiesen, dass zwischen dem Gesamtchromgehalt und dem Gehalt an Chrom(VI) in Zement kein direkter Zusammenhang besteht [13].

Für den Nachweis von Chromat im Zement existieren mehrere Methoden, die in direkte und indirekte Verfahren eingeteilt werden können. Direkte Techniken zur Bestimmung der verschiedenen Oxidationsstufen von Chrom in Klinker werden selten angewendet. Als geeignet haben sich die optische Spektroskopie und die Elektronenspinresonanz herausgestellt. Mit Elektronenmikroanalyse und Elektronenmikroskopie lassen sich nur qualitative Aussagen zur Chromverteilung treffen. Zur indirekten Bestimmung von Chrom oder Chromverbindungen sind in der Literatur diverse Methoden beschrieben. Hierzu



gehören beispielsweise die Potentiometrie, Atom-Absorptions-Spektroskopie und Polarographie. Auch eine ionenchromatographische Bestimmung ist möglich. Die gebräuchlichste Technik ist jedoch die spektrophotometrische Bestimmung von 1, 5-Diphenylcarbazon, welches in wässriger Lösung mit Chrom(III) einen rotvioletten Komplex bildet. Das Carbazon entsteht durch Oxidation aus Diphenylcarbazid indem Chrom(VI) zu Chrom(III) reduziert wird. Diese Methode ist vielfach in ihren verschiedenen Variationen beschrieben und angewandt worden. Das Verfahren ist nach der Arbeitsvorschrift für Chromatgehalte von 0,5 bis 4  $[\mu\text{g/g}]$  (ppm) geeignet. Auf der rotvioletten Komplexbildung beruhen auch zwei Methoden, die von der Fa. Merck als Schnelltest angeboten werden (Reflectoquant, Merckoquant). Untersuchungen des Heidelberger Technologiezentrums zeigen hingegen keine verlässlichen Prüfergebnisse mit den Schnellverfahren. Denn hierbei erfolgt in der Regel keine repräsentative Probenahme des Zementes und keine präzise Durchführung des Eluiervorganges. Schwierigkeiten macht bislang die Bestimmung des wasserlöslichen Chrom(VI) aus zementhaltigen Zubereitungen, z.B. Putzen, Kleber und Mörtel. Hier liegen neben dem Zement eine Vielzahl anorganischer und organischer Verbindungen vor, die zu schwer beseitigbaren Trübungen führen und die photometrische Chrom(VI)-Bestimmung erschweren. Ein sicherer Nachweis an zementhaltigen Zubereitungen ist daher nur mit arbeitsintensiveren Methoden und nicht mit den o.g. Schnelltests möglich [4].

Maßnahmen zur Reduktion des Chrom(VI) im Zement werden im Hinblick auf die Einhaltung des Grenzwertes momentan stark diskutiert und untersucht. Eine Möglichkeit der Einflussnahme stellen Änderungen im Herstellungsprozess dar, diese sind aber aus technologischer Sicht und aus Gründen der Klinkerqualität nur begrenzt möglich (reduzierende Fahrweise des Drehrohrs). Auch andere Verfahrensweisen wie zum Beispiel das Müller-Kühne-Verfahren erweisen sich aus verfahrenstechnischen und wirtschaftlichen Gründen als nicht praktikabel. Auch das Ausfällen von Chrom aus dem Anmachwasser wird diskutiert. Ideal wäre eine Fällungssubstanz die nur in stöchiometrischen Mengen benötigt wird, zugleich ökologisch unbedenklich ist und die Zementeigenschaften nicht beeinflusst. In der Literatur ist aber kein geeignetes Mittel mit diesen Eigenschaften bekannt [4].

Die gängigste Methode, die heute zur Herstellung chromatarmer Zemente eingesetzt wird, ist die Zugabe von Reduktionsmitteln. Neben dem standardmäßig verwendeten Eisen(II)-sulfat als wirksamstes und ökonomisch effizientestes Reduktionsmittel können noch andere Chemikalien zum Einsatz kommen. Hier sei vor allem Ammoniumeisen(II)-sulfat-Hexahydrat genannt, welches im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 1,0 % annähernd die gleiche Reduktionswirkung zeigt, obwohl es einen um etwa 30 % geringeren Eisengehalt aufweist. Dafür gelangen pro Eisen-Ion zwei Sulfationen in den Zement. Das Eisen liegt in dieser Verbindung in einer luftbeständigeren, aber lichtempfindlicheren zweiwertigen Form vor. Nachteilig ist das geringere Aufkommen und der höhere Preis im Vergleich mit Eisen(II)-sulfat. Außerdem verursacht es bei der Betonherstellung eine Ammoniakexposition, die zwar keine gesundheitsgefährdende Konzentration erreicht, jedoch belästigend wirken kann.



Mangan(II)-sulfat hat eine vergleichbar hohe Effizienz zur Chromatreduzierung wie Eisen(II), ist aber stabiler bezüglich seiner Oxidierbarkeit. Je feiner das Mangansulfat aufgemahlen wird, desto effizienter ist es in seiner Wirkung. Mit Mangan(II)-sulfat sollen auch schon produktionstechnische Chargen an chromatreduziertem Zement hergestellt worden sein. Daneben sind noch Natriumpyrosulfit, Natriumthiosulfat und Natriumdithionit in diversen Studien mit mehr oder weniger großem Erfolg getestet worden. Auch Ascorbinsäure kann zur Reduktion des Chromates eingesetzt werden [4].

Unter Eisen(II)-sulfat wird im Zusammenhang mit Chromatreduzierung meist das Hepta- oder Tetrahydrat oder Mischungen davon verstanden. Von Firmen werden auch Produkte als Eisen(II)-sulfat-Pentahydrat vertrieben. Es handelt sich hierbei um Eisensulfat-Mischungen mit einem mittleren Hydratgehalt von fünf Wassermolekülen pro Molekül Eisensulfat. Bei Verwendung von Eisen(II)-sulfat sollte immer klar definiert sein, welche Modifikationen vorliegen. Nur so lassen sich vergleichende Aussagen zum Reduzierungspotential und zur Wirksamkeit ableiten. In der Industrie sind verschiedene Methoden zur Beimischung von Eisen(II)-sulfat gebräuchlich, die je nach Anlage differieren und abhängig von der Form des eingesetzten Eisensulfats sind. Die skandinavischen Unternehmen bevorzugen die Zugabe vor der Zementmühle. Dadurch werden Klinker, Sulfatträger und Eisensulfat gemeinsam vermahlen und homogenisiert. Problematisch sind hohe Temperaturen, von über 100 [°C], in der Mühle, die zu einer teilweisen Entwässerung der Eisen(II)-sulfat Hydrate führen können und damit eine erhöhte Dosiermenge erforderlich machen. Bei Sackzement bietet sich alternativ die Zudosierung vor der Packmaschine an. Hohe Temperaturen sind in diesem Bereich nicht mehr vorhanden und eine Überdosierung von Eisen(II)-sulfat kann vermieden werden [4].

Durch die Zugabe von Eisen(II)-sulfat als Reduktionsmittel wird die Chromproblematik jedoch nicht vollständig gelöst. In Schweden wird seit mehreren Jahren nur noch chromatreduzierter Zement produziert. Dennoch wurden auch in jüngster Vergangenheit neue Fälle von Zementdermatitis registriert. Bei Überprüfung der Chromatgehalte von Zementproben wurden mehrfach Konzentrationen von größer 2 [ppm] Chrom(VI) gefunden. Es handelte sich dabei meist um Zementsäcke, die schon seit ein paar Tagen offen gelagert wurden. In diesen Fällen hatte das Eisensulfat seine Wirkung größtenteils wieder verloren. Nach Meinung des nationalen schwedischen Chemikalien-Inspektorats kann mit Eisen(II)-sulfat reduzierter Zement in abgesacktem Zustand 6 Monate und im Silo sogar bis zu einem Jahr gelagert werden, ohne dass der Anteil an Chrom(VI) über 2 [ppm] ansteigt. Voraussetzung hierfür sind ausreichende Mengen an Eisen(II)-sulfat (Überdosierung) sowie gute Lagerbedingungen und bei Sackzement geeignetes Sackmaterial. Labor- und Betriebsversuche ergaben, dass die Lagerzeit, der Luftzutritt bei der Lagerung und die Lagerungstemperatur einen bedeutenden Einfluss auf die wirksame Chromatreduzierung im Zement haben. In Zement, der durch Behandlung mit Eisensulfat auf 0 [ppm] Cr(VI) eingestellt werden konnte, stieg der Chrom(VI)-Gehalt bei erhöhter Lagertemperatur von 70 - 110 [°C] innerhalb von drei Wochen auf 20 bis 90 % des Wertes, der im Eluat des



unbehandelten Zements gemessen wurde, an. Bei Umgebungstemperatur und begrenztem Luftzutritt, konnte Zement erfolgreich gelagert werden, ohne dass es zu einem Wiederanstieg des Chrom(VI)-Gehaltes kam. Versuche mit Sackzement waren weitaus weniger erfolgreich, schon nach 3 bis 4 Wochen war die Reduktionswirkung stark zurückgegangen [4].

## 1.5 Abfallverbrennungsanlagen und Flugaschen

Aufgrund fehlender Daten aus Deutschland wird im folgenden Kapitel vorwiegend auf die Situation der Abfallverbrennung in Österreich eingegangen.

Neben den Emissionen in Luft und Wasser fallen bei der Verbrennung auch Abfälle und Rückstände an, die umweltgerecht behandelt bzw. entsorgt werden müssen. Die Diskussion über die Behandlung und Verwertung von Abfällen aus der Verbrennung wird in der Fachwelt kontroversiell geführt, da viele Faktoren die Eigenschaften der Aschen und Schlacken beeinflussen (wie zum Beispiel die Abfallzusammensetzung, die Verbrennungstechnologie, die Fahrweise des Verbrennungsreaktors und die Systeme zur Emissionsminderung). Vor allem aber hängen diese Eigenschaften von der Zusammensetzung der Abfälle, die in die Verbrennung gehen, ab. Diese können keiner hinreichend genauen Probenahme und Analyse unterzogen werden. Zusätzlich gibt es Unsicherheiten über das Langzeitverhalten der Rückstände bei der Deponierung [14].

Die Vorteile der Abfallverbrennung können wie folgt zusammengefasst werden (vorausgesetzt, sie erfolgt nach dem Stand der Technik) [14]:

- Reduktion der Abfallmasse (aus 1 [t] kommunalem Abfall entstehen 250 bis 300 [kg] Schlacke und 25 bis 50 [kg] Flugasche).
- Verringerung des Abfallvolumens auf bis zu einem Zehntel.
- Weitestgehenden Zerstörung organischer Bestandteile, die in einer Deponie zur Emission von Methan, toxischen Verbindungen und geruchsintensiven Stoffen führen und Huminsäuren bilden, die zur langfristigen Mobilisierung der in der Deponie abgelagerten Metalle beitragen könnten.
- Aufkonzentrierung von Schadstoffen in definierten Senken (z. B. Feinfraktion der Flugasche).
- In der Möglichkeit der Hygienisierung und Abtrennung von Inertstoffen (z. B. Metalle) aus dem Abfall bzw. der Schlacke oder Asche.
- In der Energienutzung (die Umwandlung der im Abfall enthaltenden Energie in Strom und Wärme ist die effizienteste Technik).



Bei der Verbrennung von Abfällen fallen verschiedene feste Abfälle und Rückstände an verschiedenen Stellen des Verbrennungsprozesses an [14]:

- Bei geeigneter Verbrennungstemperatur und Teilchengröße können im Verbrennungsraum die Gerüste der im Abfall enthaltenen Silikate und Aluminiumoxide aufbrechen und zu Grobaschen versintern bzw. zu Schlacken bildenden Gläsern aufweichen. Jedoch erfährt die Schlacke bei der Rostfeuerung nur punktuelle Aufschmelzungen bzw. Versinterungen durch lokal auftretende Temperaturspitzen oder lokal auftretende, den Schmelzpunkt erniedrigende Zusammensetzungen. Vom physikalischen Standpunkt ist dieser Rückstand daher als Grobasche anzusehen. Die Verbrennungsrückstände werden bei Rostfeuerung und in Drehrohröfen am Ende des Verbrennungsraumes abgezogen und abgekühlt.
- Bei der Verbrennung aufgewirbelte Teile des Abfalls bilden Partikel verschiedener Größe und Dichte. Die größten Partikel setzen sich im Bereich des Abhitzekessels ab und bilden die Kesselasche.
- Vor allem bei Wirbelschichtfeuerungen kann ein Teil der gröberen Aschefraktion mittels Zyklonen vorabgeschieden werden.
- Der Hauptteil der in Schwebel verbleibenden Flugasche wird durch Elektrofilter oder Gewebefilter zur Abtrennung gebracht.
- In weiterer Folge wird in Abhängigkeit von der Rauchgasreinigungstechnologie das Rauchgas entschwefelt, entstickt und mit Aktivkohle von flüchtigen organischen Verbindungen und Metallen gereinigt. Aus dem Waschwasser der Entschwefelung kann Gips abgetrennt bzw. die Schwermetalle zur Fällung gebracht und abfiltriert werden (Filterkuchen). Bei Trocken- und Halbtrockenverfahren zur Abscheidung saurer Gase und Hg fällt ein Gemisch aus Calciumsulfit, Calciumsulfat, Kalk, Salzen aus abgeschiedenen Säuren sowie abgeschiedene Stäube, welche Schwermetalle, organische Schadstoffe und unverbrauchtes Adsorptionsmittel enthalten können, an.



Abbildung 2 gibt einen Überblick über die Abfallverbrennungstechnologien, Tabelle 7 nennt die wesentlichen Vor- und Nachteile der verschiedenen Feuerungsarten.

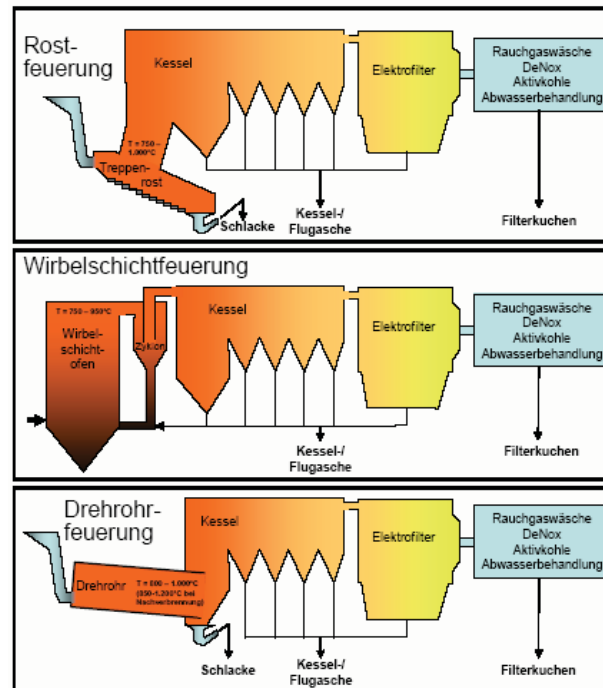


Abbildung 2 – Feuerungsarten der thermischen Reststoffverbrennung [14]

Tabelle 7 – Vergleich der Feuerungsarten der thermischen Reststoffverbrennung [14]

Verfahren	Input-Charakteristik	Durchsatz je Linie in t/h	Vorteile	Nachteile	Ausbrand
Wanderrost (luftgekühlt)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Geringer bis mittlerer Heizwert (5–15 GJ/t)</li> <li>Siedlungsabfall und anderer heterogener Abfall</li> <li>Nicht geeignet für Pulver, Flüssigkeiten und Feststoffe mit niedrigem Ascheerweichungspunkt</li> </ul>	1–50 (meist 5–30)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Robust, niedrige Betriebskosten</li> <li>Viel Erfahrung</li> <li>Geeignet für heterogenen Abfall</li> <li>Geringe Kosten bei großen Kapazitäten (30–300 €/t Siedlungsabfall)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Geringe Bett-durchmischung</li> </ul>	TOC 0,5–2 %
Wanderrost (flüssigkeitsgekühlt)	<ul style="list-style-type: none"> <li>mittlerer Heizwert (5–15 GJ/t)</li> <li>sonst wie luftgekühlt</li> </ul>	1–20	<ul style="list-style-type: none"> <li>Wie luftgekühlt jedoch: <ul style="list-style-type: none"> <li>Heizwertreicherer Input</li> <li>Bessere Verbrennungskontrolle</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Erhöhtes Risiko bei Rostschäden</li> <li>komplexer</li> </ul>	TOC 0,5–2 %
Stationäre Wirbelschicht	<ul style="list-style-type: none"> <li>Nur für feinen, gleichmäßigen Abfall</li> <li>Häufig für Schlämme</li> </ul>	1–10	<ul style="list-style-type: none"> <li>Gute Durchmischung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Risiko der Klumpenbildung im Wirbelbett</li> </ul>	Sehr gut
Zirkulierende Wirbelschicht	<ul style="list-style-type: none"> <li>Nur für feinen, gleichmäßigen Abfall</li> <li>Häufig für Schlämme</li> </ul>	1–20 (meist >10)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Gute Durchmischung</li> <li>Größere Flexibilität bei Änderungen im Input</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Größerer Zyklon erforderlich</li> </ul>	Sehr gut
Drehrohr	<ul style="list-style-type: none"> <li>Neben Feststoffen auch Flüssigkeiten und pastöse Materialien als Input</li> <li>Häufig angewandt für Verbrennung gefährlicher Abfälle</li> </ul>	< 10	<ul style="list-style-type: none"> <li>Viel Erfahrung</li> <li>Breites Einsatzgebiet</li> <li>Lange Verweilzeit (~1 h)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Empfindlicher gegen abrasive Feststoffe</li> <li>Durchsatz geringer als bei Rost</li> </ul>	Sehr gut
Rost + Drehrohr	Für sehr heterogene Abfälle	1–10	<ul style="list-style-type: none"> <li>Verbesserter Ausbrand der Schlacke</li> <li>Möglichkeit der Verglasung der Schlacke</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Verringertes Durchsatz</li> <li>Höhere Kosten</li> </ul>	Sehr gut



Für die Verbrennung von Siedlungsabfall wird in Österreich fast ausschließlich das System der Rostfeuerung angewendet, für die Verbrennung von Klärschlamm, industriellen Schlämmen, aufbereiteten Abfällen sowie gefährlichen Abfällen wird die Wirbelschichtfeuerung eingesetzt. Das Drehrohr kommt in der Regel bei der Verbrennung von gefährlichen Abfällen zum Einsatz. In Österreich gibt es derzeit (Stand 2005) elf Abfallverbrennungsanlagen für nicht gefährliche Abfälle, wovon vier Anlagen auf Basis einer Wirbelschicht, der Rest mit einer Rostfeuerung arbeiten, und eine Drehrohrfeuerungsanlage. Bei Rostfeuerung und Drehrohren fallen – abhängig von der Art des Abfalls – 20 bis 30 % des eingesetzten Abfalls als Schlacke und 1,5 bis 3,5 % als Asche an. Bei der Wirbelschichtfeuerung fallen fast die gesamten nicht brennbaren Feststoffe als Asche an (25 bis 35 % des eingesetzten Abfalls) [14].

Tabelle 8 – Output ausgewählter österreichischer Abfallverbrennungsanlagen [14]

Abfallart	Feuerung	Flötzer-	Spittelau	Wels I	Simmeringer Halde WSO 1–3	Simmeringer Halde Drehrohr
		steig	Restmüll	Restmüll	Restmüll	Klärschlamm
		Rost	Rost	Rost	Wirbelschicht	Drehrohr
<b>Output, bezogen auf eine Tonne Abfall</b>						
Schlacke	kg/t	255,6	207	274		190
Schrott	kg/t	k.A.	22	17		13
Flugasche	kg/t	15,6	19	35	264	15
Filterkuchen	kg/t	0,93	1,00	2,25	23	17
Gips	kg/t			5		
Gereinigtes Ab- wasser	l/t	313	415	358	1.104	1.657
Reingas (trocken)	Nm <sup>3</sup> /t	5.100	4.545	5.692	13.110	7.900

## 1.6 Charakterisierung von Flugaschen

Im zu verbrennenden Restmüll liegen Eisen, Aluminium, Kupfer, Zink und Blei überwiegend in metallischer Form vor. Beim Verbrennungsprozess werden die Metalle zum Teil in Oxide, Sulfide oder Chloride überführt bzw. schmelzen auf. Die geschmolzenen Metalle bilden Schlieren und werden entweder in die ansinternde (aufbrechende) Alumosilikatmatrix eingebunden oder im Rauchgas suspendiert. Auch die niedrig schmelzenden Chloride und metallorganische Verbindungen gehen bevorzugt ins Rauchgas.

Verbrennungsschlacken und Bettaschen bestehen hauptsächlich aus Calcium- und Eisenoxiden sowie aus Alumosilikatverbindungen und schwer flüchtigen Metallen. Daneben können noch größere Metallstücke aus dem eingesetzten Abfall und unverbranntes organisches Material gefunden werden. Die Zusammensetzung von Schlacken aus der



Abfallverbrennung unterliegt Schwankungen, die sich aus der unterschiedlichen, stark schwankenden Abfallzusammensetzung und aus der Verbrennungstechnologie ergeben. Nach dem Verbrennungsprozess werden die Schlacken meist in einem Nassentschlacker mit Wasser abgekühlt, wobei die Verweilzeit im Wasser ca. 1 Stunde beträgt. Dabei bildet sich aus Calciumoxid das basische Calciumhydroxid, welches den pH-Wert erhöht und damit einige Metallionen (z. B. Blei oder Aluminium) mobilisiert [14].

Im Rauchgas sind direkt nach der Verbrennung bis zu 46 [g/Nm<sup>3</sup>] Ascheteilchen suspendiert. Neben den mineralischen und metallischen Inhaltsstoffen besteht die Flugasche auch aus Ruß und adsorbierten flüchtigen Metallen, Säuren und weiteren organischen Verbindungen sowie zu 8 bis 10 % aus Chloriden. In der Flugasche ist die Konzentration von löslichen Verbindungen (NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, CaF<sub>2</sub>) und einigen Schwermetallen (Pb, Zn, Cd) höher als in der Schlacke. Aufgrund der Korngrößenverteilung (meist < 0,1 mm), der Anwesenheit von Silikaten und Oxiden sowie der Bildung von Mischkristallen mit Carbonaten liegen günstige Voraussetzungen für die Adsorption von Schwermetallionen (insbesondere der Elemente Pb und Cu) vor. Durch die Bildung von Schwermetall- und Arsen- bzw. Antimonchloriden und -sulfaten und der Adsorption infolge der hohen spezifischen Oberfläche ist mit einer hohen anorganischen Schadstoffbelastung der Eluate und der Sickerwässer zu rechnen, wenn Flugasche für sich alleine (das heißt ohne Schlacke) abgelagert wird. In Österreich werden die Grobaschen (Schlacken) aus der Abfallverbrennung zum Teil verfestigt und anschließend deponiert. Flugaschen werden entweder exportiert und Untertage deponiert oder vorbehandelt und obertägig deponiert [14].





Tabelle 9 – Gesamtgehalte von Flugaschen aus österreichischen Abfallverbrennungsanlagen [14]

	Gesamtgehalte Flugaschen								Holland Liste: Boden Interventionswerte	Gesamtgehalt	
	MVA-Spittelau				MVA-Flötzersteig*			GW für Rest- stoffdeponie		QA der Qualitäts- Klasse B	
	n	MW	MIN	MAX	n	MW	MAX				
Glüh- verlust	mg/kg TS	28	23.286	3.000	38.000	28	19.541	30.151			
Ag	mg/kg TS	29	36	30	49	26	50	70			
Al	mg/kg TS	29	57.774	40.000	80.000	2	55.000	70.000			
As	mg/kg TS	31	18	3	32	28	24	37	55	5.000 30	
B	mg/kg TS	3	132	119	147						
Ba	mg/kg TS	29	1.827	644	3.200	26	1.603	2.600	625		
Cd	mg/kg TS	55	224	50	500	28	352	1.400	12	5.000 1,1	
Co	mg/kg TS	29	49	15	120	26	41	95	240		
Cr	mg/kg TS	31	473	164	700	28	736	900	380	90	
Cu	mg/kg TS	29	761	400	1.200	26	1.102	1.500	190	90	
Fe	mg/kg TS	4	13.450	10.000	20.000	2	15.000	20.000			
Hg	mg/kg TS	55	17	3	50	28	20	40	10	20 0,7	
Mn	mg/kg TS	5	654	500	800	2	650	900			
Ni	mg/kg TS	31	101	42	240	28	228	700	210	55	
Pb	mg/kg TS	55	4.505	2.500	72.000	28	5.446	7.300	530	100	
Sb	mg/kg TS	3	757	550	1.038						
Sn	mg/kg TS	3	749	651	867						
V	mg/kg TS	3	28	24	31						
Zn	mg/kg TS	55	11.990	7.000	20.600	28	19.786	25.000	720	450	
Cl	mg/kg TS	2	80.000	50.000	110.000	2	95.326	115.578			
F	mg/kg TS	2	8.000	1.000	15.000	2	2.008	3.015			
SO <sub>4</sub>	mg/kg TS	2	85.000	60.000	110.000	2	85.337	125.628			
C org	mg/kg TS	28	16.000	8.000	25.000	28	18.897	21.000			
Σ KW	mg/kg TS	29	21	< 10	210	26	< 10	< 10		5.000	
PAK	µg/kg TS	3	20	10	30	26	11	30	40.000	20.000	
PCB	µg/kg TS	2	< 600	< 600	< 600	2	< 600	< 600			
PCDD/F	µg Teq /kg TS	2	3	1	4	2	2	2			

Tabelle 10 – Konzentrationen von Flugasche-Eluaten aus österreichischen Abfallverbrennungsanlagen [14]

	Flugaschen-ELUATE					Eluat-Werte	
	MVA-Spittelau				MVA-Flötzersteig	GW für Reststoffdeponie	QA für Recyclingbaustoffe der Qualitätsklasse B
	n	MW	MIN	MAX	MW		
pH-Wert	29	12,3	11,9	12,7	12	6–12	7,5–12,5
Leitfähigkeit mS/m	3	3.780	3.530	4.030		1.000	150
Abdampfrückstand mg/kg TS	26	207.231	190.000	230.000	207.000	60.000	
Ag mg/kg TS	3	0,23	0,10	0,40		1	
Al mg/kg TS	3	1	1	3			
As mg/kg TS	3	0,06	0,04	0,05		1	0,5
B mg/kg TS	3	0,67	0,30	1,10			
Ba mg/kg TS	3	4	3,0	6		100	20
Be mg/kg TS	3	0,17	0,10	0,20			
Cd mg/kg TS	27	0,25	0,10	1,60	0	1	0,04
Co mg/kg TS	3	0,23	0,10	0,40		5	
Cr mg/kg TS	3	0,23	0,10	0,40	< 0,5	20	0,5
Cr-VI mg/kg TS	27	0,48	0,05	0,80		1	
Cu mg/kg TS	27	0,52	0,20	1,3	1	10	2
Fe mg/kg TS	29	< 0,5	0,0	6,2	< 0,5		
Hg mg/kg TS	3	0,04	0,01	0,05	< 0,01	0,1	0,01
Mn mg/kg TS	27	0,53	0,10	2,10	< 0,5		
Ni mg/kg TS		< 0,5			< 0,5	10	0,4
Pb mg/kg TS	27	253	6,0	779	120	10	0,5
Sb mg/kg TS	3	0,22	0,05	0,56			0,06
Sn mg/kg TS	3	0,17	0,10	0,20		20	
V mg/kg TS	3	0,23	0,10	0,40			
Zn mg/kg TS	27	23,2	15	220	5	100	4
NH <sub>4</sub> mg/kg TS	29	5	0,8	14,0	3	100	8
Cl mg/kg TS	27	99.841	90.570	111.500	110.000		800
F mg/kg TS	29	41	27	54	13	100	10
NO <sub>2</sub> als N mg/kg TS		0,5	0,2	0,6	1		2
P mg/kg TS		< 3	< 3	< 3	< 3	50	
SO <sub>4</sub> mg/kg TS	53	25.573	22060	38.570	24.500		3.500
C org mg/kg TS	50	15	< 5	26	20		500
Σ KW mg/kg TS	3	4	4	4		100	5
Phenol mg/kg TS	3	0,5	0,2	1,0			1

Die Schwermetalle in den Aschen und Schlacken sind vor allem an Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) und Anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) gebunden und im sauren pH-Bereich löslich. Unter den Bedingungen, wie sie auf einer Reststoffdeponie üblich sind, lösen sich zunächst die Chloride. Durch Carbonatisierung mit dem  $\text{CO}_2$  der Luft senkt sich der pH-Wert der Schlacken bzw. Aschen innerhalb einiger Monate von ca. 11 auf 8,5 und bleibt dort nach Modellrechnungen stabil. Das ist jener pH-Bereich, bei dem die Schwermetalle bzw. Schwermetallverbindungen die geringste Löslichkeit aufweisen. Allerdings sind das Langzeitverhalten und der Einfluss von Komplexbildnern sowie die Wechselwirkung zwischen Schwermetallionen noch nicht restlos



geklärt. Es wird aber davon ausgegangen, dass unter den vorherrschenden Bedingungen Schwermetalle nur langsam ausgewaschen werden. Jene Schwermetalle, die als Oxide auftreten oder in der Schlackeschmelze gebunden sind, können als inert betrachtet werden [14].

Die Flugasche besteht zu einem großen Teil aus Alumosilikaten, an denen flüchtige Elemente wie Cl, Na, K, Cu, Cd, Pb und Zn meist in Form löslicher Verbindungen adsorbiert sind. Diese werden in der heißen Zone der Brennkammer verdampft und kondensieren an der relativ großen Oberfläche der Flugaschepartikel aus, wenn die Temperatur des Abgases sinkt. Die Anwesenheit von Chlor verstärkt diesen Mechanismus durch die Bildung von Metallchloriden mit geringen Siedepunkten. Die Verteilung von Schwermetallen auf die Bett- bzw. Zyklon- und Flugasche wird durch die Kondensationstemperatur, die vorhandene spezifische Oberfläche und die Affinität der Metallkomponenten zu den vorhandenen Mineralphasen der Asche bestimmt [15].

Grundsätzlich kommt es bei der Anwesenheit von Chlor im Abgas zu mehreren parallel ablaufenden Reaktionen: auf der einen Seite konkurriert der Wasserstoff im Abgas mit den vorhandenen Metallen um das Chlor, auf der anderen Seite wiederum haben die Metalle selbst unterschiedliche Affinitäten dazu. Diese Affinität kann in Gleichgewichtsdiagrammen dargestellt werden. Abbildung 3 zeigt Gleichgewichtskurven für die wichtigsten Metallchloride über die Temperatur. Dabei wird die Temperatur über dem Massenanteil an kondensiertem Metall oder umgekehrt ausgedrückt die Gesamtmasse minus dem verdampften Anteil aufgetragen. Die Diagramme a, b, c und d stellen die Zusammenhänge bei einer stufenweise gesteigerten Chlorkonzentration im Abgas dar. Aus Diagramm a ist zu entnehmen, dass Blei, Silber und Barium eine grundsätzlich höhere Affinität zu Chlor haben als Beryllium, Nickel und Chrom. Schon bei einer geringen Chlorkonzentration von 0,056 % im Gas werden Blei und Silber bei deutlich niedrigeren Temperaturen unter Bildung von Chloriden verdampft. Die Nickel- und Berylliumkonzentrationen werden erst bei höheren Chlorgehalten beeinflusst, Chrom bleibt bis 0,56 % Chlor im Abgas vollkommen unberührt. Bei der höchsten untersuchten Konzentration von 5,6 % zeigt sich, dass Chrom in einem Temperaturfenster von 600 – 900 [K] fast vollständig verdampft und in die Gasphase übergeht. Laut Abbildung 4 bildet sich dabei ab einer Konzentration von etwa 2,6 % Cl im Abgas vorwiegend  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , wobei Chrom in dieser Verbindung als Chrom(VI) vorliegt. Es kommt in diesem Temperaturbereich thermodynamisch gesehen zu einem hohen Austrag an Chrom(VI) über die Gasphase. An dieser Stelle muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass es sich hier um theoretische Gleichgewichts-Berechnungen handelt, die in der Praxis aufgrund von kinetischen Gegebenheiten oder durch Anwesenheit nicht berücksichtigter Chrom-Verbindungen von den errechneten Werten abweichen können [15].



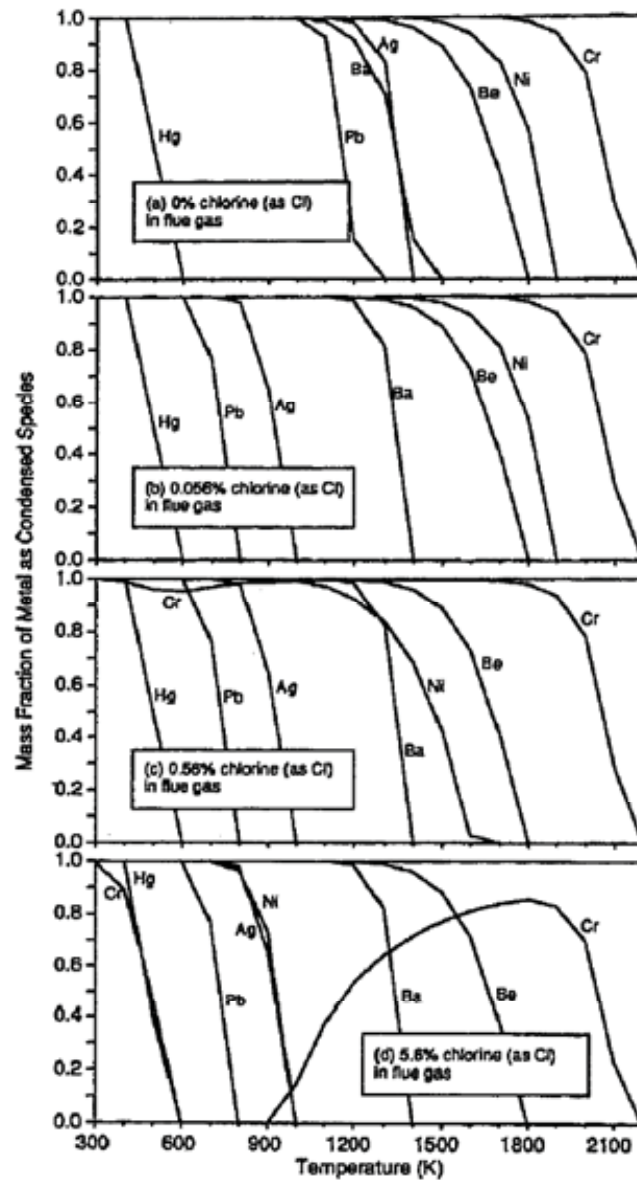


Abbildung 3 – Theoretische Gleichgewichtskurven ausgewählter Metalle mit chlorhaltigem Abgas [15]

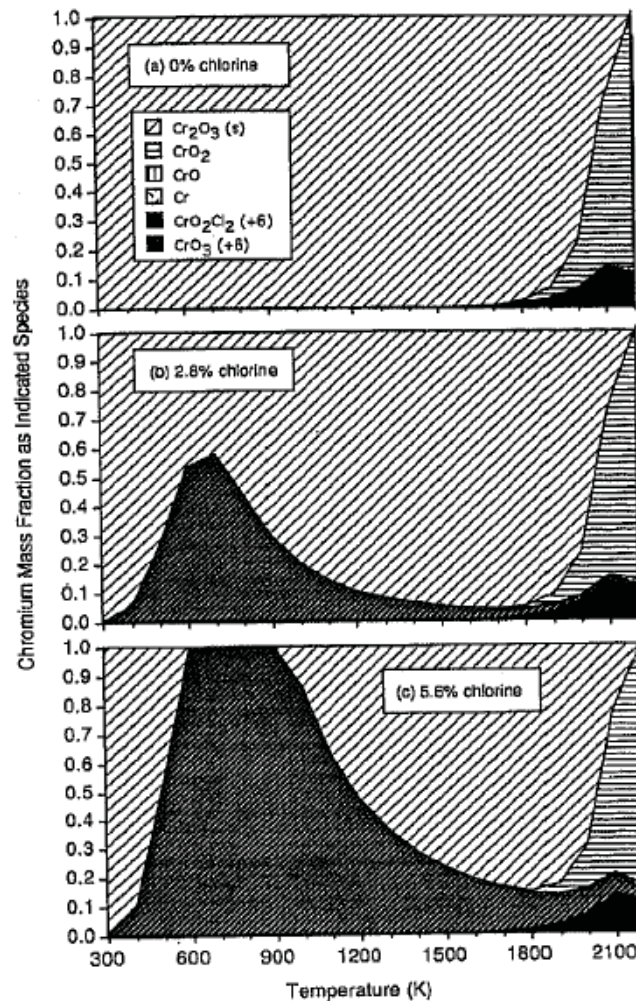


Abbildung 4 – Theoretische Gleichgewichtskurven verschiedener Chromverbindungen in chlorhaltiger Atmosphäre [15]

In manchen Flugaschen kann daher eine hohe Chrombelastung aufgrund des beschriebenen Austragsmechanismus auftreten. Die Beschaffenheit der Ascheoberfläche spielt aber eine mindestens genauso große Rolle bei der Kondensation der Schwermetalle und deren Löslichkeit. RAMESH et. al. stellten zur Beurteilung der Löslichkeit 4 - 5 [mm] große Pellets her, die sie anhand der Zusammensetzung typischer Flugaschen aus reinen chemischen Komponenten pressten und bei verschiedenen Temperaturen (1000, 1400 und 1500 [°C]) in einem Thermogravimetrie-Ofen glühten. Dabei zeigt sich ein großer Einfluss der Temperatur auf die Aschematrix. Durch elektronenmikroskopische Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass die Asche bis zu einer Temperatur von 1000 [°C] partiell gesintert war und poröse Bereiche mit nicht aufgeschmolzenen Partikeln und glasähnlichen Phasen aufwies. Aufgrund dieser Morphologie waren die Schwermetalle nur locker an der Oberfläche der Aschepartikel gebunden. Die Proben, die bei höheren Temperaturen geglüht wurden, bildeten eine homogene Ascheschmelze mit wenig porösen Bereichen und einer sehr guten Einbindung von Schwermetallen in die Alumosilikatstruktur [16].



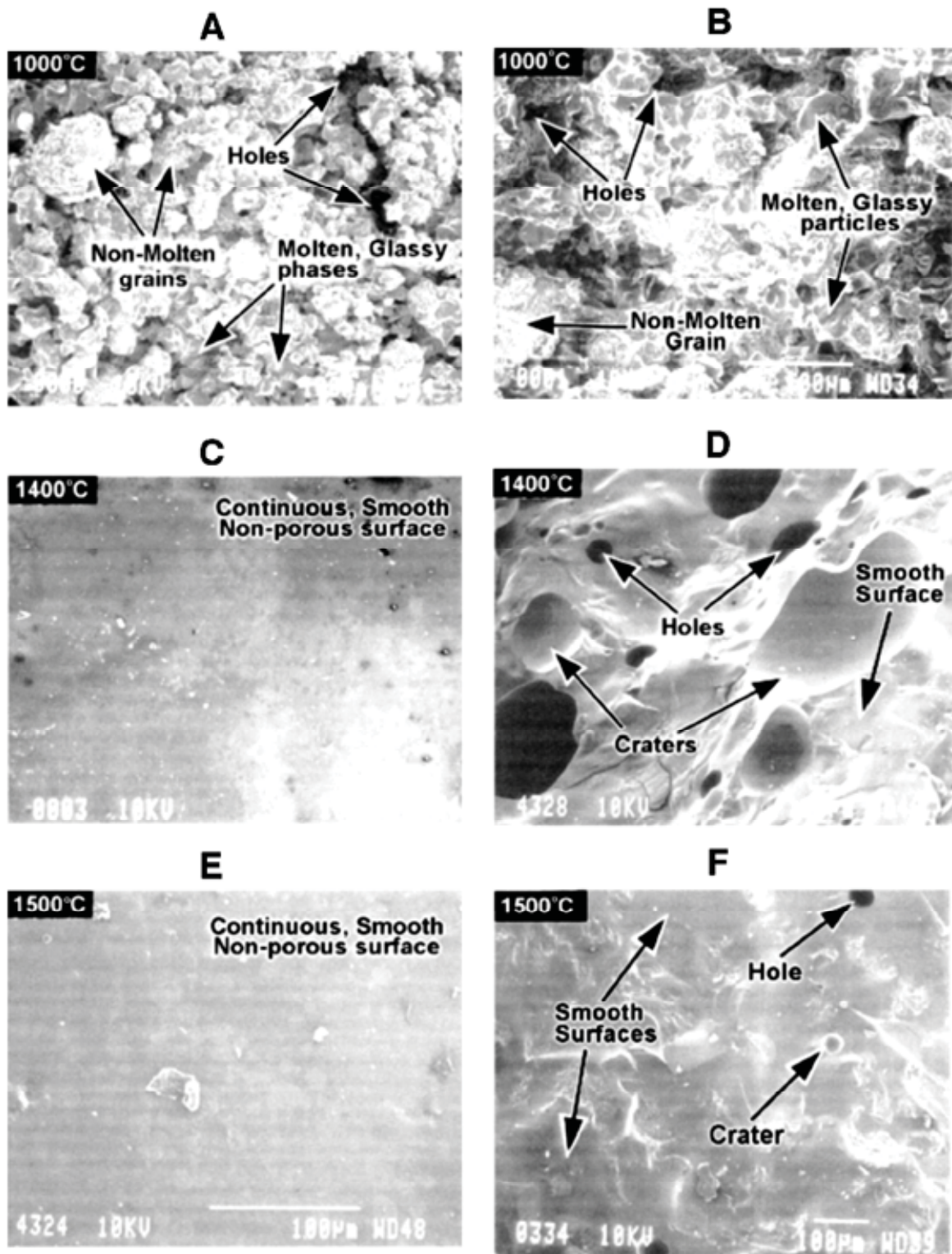


Abbildung 5 – Morphologie von Flugaschepellets abhängig von der Glüh­temperatur (A,C,E ... Oberflächenaufnahmen; B,D,F ... Querschnittsaufnahmen) [16]

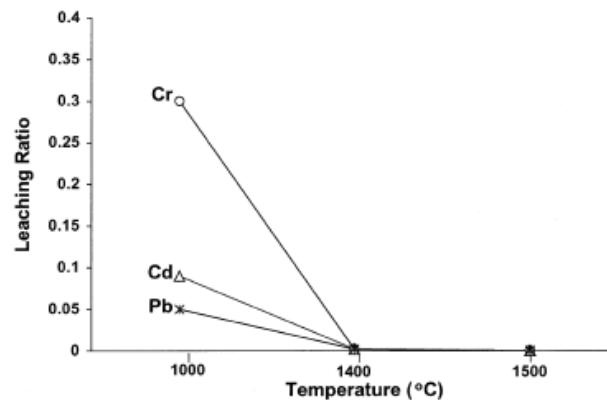
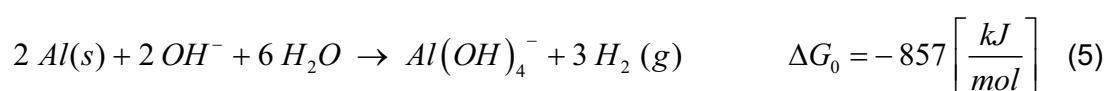


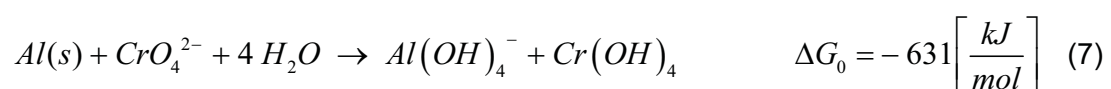
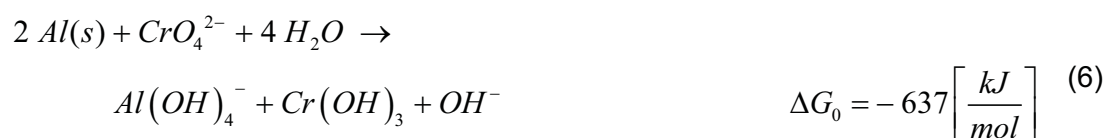
Diagramm 2 – Laugungsrate ausgewählter Metalle aus Aschepellets abhängig von der Glühtemperatur [16]

Dies äußerte sich auch bei der anschließenden Laugung der Proben in 0,5 N Essigsäure. Diagramm 2 zeigt die Laugungsrate (= Schwermetallkonzentration im Eluat / Ausgangskonzentration in der Probe) über die Temperatur. Man kann deutlich erkennen, dass bei höheren Temperaturen aufgrund der Aschestruktur die Schwermetalle nahezu vollständig in der Aschematrix eingebunden und im Eluat praktisch nicht vorhanden sind.

Eine hoher Chrom-Gesamtgehalt in der Flugasche bedeutet jedoch keineswegs zwangsläufig hohe Gehalte an Chrom im Eluat. In den meisten Aschen ist neben den bereits genannten Schwermetallen auch Aluminium vorhanden und zwar teilweise als  $Al^0$ , das heißt in metallischer Form. Das Aluminium stammt dabei vorwiegend von Beschichtungen in Tetra-Packs oder Folien. Bei hohen pH-Werten, die üblicherweise in den Eluaten von Flugaschen vorherrschen, kann es zur Hydrolyse von Aluminium unter Bildung von Wasserstoff kommen.



Das Redoxpotential dieser Reaktion beträgt 1,48 [V]. Die negative Gibbs-Energie zeigt an, dass diese Reaktion in alkalischen Milieu spontan ablaufen kann. Daneben kann durch die Oxidation von  $Al^0$  zu  $Al(III)$   $CrO_4^{2-}$  zu  $Cr(OH)_3$  oder  $Cr(OH)_4^-$  reduziert werden [17].



Auch diese beiden Reaktionen weisen eine negative Gibbs-Energie auf, können daher unter den gegebenen Umständen spontan ablaufen und dadurch eine Reduktion des Chroms in seine dreiwertige Form bedingen. ABBAS et al. zeigen, dass Flugaschen durchwegs das Potential zur Reduktion von Cr(III) haben und diese vor allem in heißer und kalter alkalischer Umgebung abläuft, in der  $Al^0$  eine erhöhte Löslichkeit aufweist (speziell bei  $pH > 12$ ). Diese Annahme wird durch die Bildung von Wasserstoff-Gas bei der Laugung im alkalischen Medium gestützt [17].

Zusammenfassend sei festgehalten, dass nahezu die gesamten festen Abfallbestandteile in Wirbelschichtverbrennungen als Aschen anfallen, die aufgrund von Inhomogenitäten im Abfall und in der Verbrennungsführung mehr oder weniger mit Schwermetallen und Schadstoffen belastet sind. Neben diesen Faktoren trägt die Chlorkonzentration im Abgas wesentlich zur Schwermetallbelastung bei. Außerdem neigen die entstehenden Aschen aufgrund der großen spezifischen Oberfläche dazu Schwermetalle und organische Schadstoffe zu adsorbieren. Daneben gibt es aber auch Effekte wie Redoxreaktionen, die vor Allem Auswirkungen auf die eluierbaren Schwermetalle haben können. Aufgrund des komplexen Zusammenspiels einzelner Aschekomponenten ist es nicht möglich generell gültige Aussagen über das Verhalten und das Gefahrenpotential dieser Reststoffe zu treffen.

## 1.7 Chrom-Analytik

Es gibt zahlreiche Methoden, die zur Analyse von Chrom geeignet sind, doch die wenigsten sind in der Lage, zwischen den verschiedenen Oxidationsstufen von Chrom zu unterscheiden [5]. An dieser Stelle sollen die wichtigsten Analyseverfahren für Chrom angeführt werden, ohne genau auf die Details und Funktionsweise einzugehen. In diesem Zusammenhang sei auf die einschlägige Literatur verwiesen (JANDER). Bei der Auswahl der Analyseverfahren ist auf eine ausreichende Nachweisempfindlichkeit sowie auf die Anwendbarkeit der Methode bei der speziellen Probenzusammensetzung zu achten. Auch Handhabung, Kosten und der benötigte Zeitaufwand sind zu berücksichtigen.

Atomabsorptionsspektroskopie (Flammen- oder Graphitrohrtechnik) ist die am häufigsten eingesetzte Methode zur quantitativen Analyse von Chrom, aber ebenso wie die plasmaangeregte Atomemissionsspektroskopie (ICP-AES), die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) oder die Funkenquellen-Massenspektroskopie (SSMS) erlaubt dieses Verfahren keine Aussage über die Wertigkeit des Chroms. Klassische Methoden wie Gravimetrie, Iodometrie und potentiometrische Titration sind zwar spezifisch, aber zu unempfindlich für Spurenanalytik. Mit der Polarographie, einem elektrochemischen Verfahren, lässt sich Chrom(VI) in Anwesenheit von Chrom(III) bei niedrigen Nachweisgrenzen spezifisch detektieren. Auch die Spektralphotometrie bietet die Möglichkeit Chrom(VI) neben Chrom(III) spezifisch nachzuweisen. Die oxidationsstufenspezifische Trennung und anschließende Bestimmung der Spezies ist eine weitere Möglichkeit, den Gehalt von Cr(III) und Cr(VI) in Proben zu





ermitteln. Dazu eignen sich chromatographische Verfahren wie Gaschromatographie flüchtiger Chromkomplexe, Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und Ionenchromatographie, aber auch Ionenaustausch, flüssig-flüssig-Extraktion oder Mitfällung [5]. Ebenfalls eingesetzt wird die Photometrie, die den Chromgehalt durch Bildung eines färbigen Komplexes mit Diphenylcarbazid bestimmt (siehe [18]).

Die genannten Analyseverfahren erlauben zwar eine genaue Bestimmung von Chrom bis zu sehr geringen Nachweisgrenzen, aber eben nur im flüssigen Medium. Zur Bestimmung von Chrom und dessen Oxidationsstufen in festen Proben, muss dieses erst aus den Proben extrahiert werden. Die Chemie, die hinter diesen Extraktionen steht, kann aber wiederum zu großen Unsicherheiten und Fehlern in der Bestimmung von Chrom führen [19].

Es gibt unzählige Verfahren zur Bestimmung von Chromgehalten in den diversen Materialien wie Boden, Zement und Flugaschen. Für die Bestimmung des wasserlöslichen Anteils an Chrom(VI) im Zement sei die Europäische Norm EN 196-10:2004 angeführt. Daneben gibt es auch nationale Normen wie die „Technischen Regeln für Gefahrstoffe in Deutschland“ (für Zement TRGS 613), die wiederum Vorgehensweisen bei der Probenvorbereitung vorschlagen und untereinander mehr oder weniger vergleichbare Ergebnisse liefern (siehe [20]). Für die Bestimmung von wasserlöslichem Chromat in Boden- und Abfallproben ist die DIN 38414-S4 maßgeblich, wobei auch hier andere standardisierte Richtlinien (z.B. LAGA) verwendet werden können. Zur Bestimmung des Gesamtchromgehaltes existieren mindestens genauso viele unterschiedliche Verfahren, die vom Königswasseraufschluss [21] bis hin zu einem Flusssäureaufschluss [22] und zur Extraktion mit Salz- bzw. Essigsäure [23] führen können. Im letzten Fall zeigt sich, dass der pH-Wert neben dem verwendeten Aufschluss-Reagenz eine wesentliche Rolle spielt. Tabelle 11 zeigt die Konzentration ausgewählter Metalle im Eluat einer Flugascheprobe, die unter Einstellung unterschiedlicher pH-Werte mit 0,1 M Salz- bzw. Essigsäure gelaugt wurden. Es zeigen sich deutliche Unterschiede in den Ergebnissen [23].



Tabelle 11 – Konzentration ausgewählter Metalle im Eluat einer Flugaschprobe abhängig von pH und Laugungsmittel [23]

Table 2  
Concentrations of metals ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) in coal combustion ash leachate (HCl)

pH	Metal							
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
4	12.3 $\pm$ 2*	26.3 $\pm$ 2.0	13.7 $\pm$ 3.0	277.3 $\pm$ 10	518.7 $\pm$ 46	29.0 $\pm$ 1	30.0 $\pm$ 2.0	381.0 $\pm$ 10
5	10.3 $\pm$ 1	23.0 $\pm$ 2.0	7.3 $\pm$ 1.0	113.3 $\pm$ 15	423.7 $\pm$ 50	23.7 $\pm$ 2	25.3 $\pm$ 2.0	284.3 $\pm$ 18
6	10.0 $\pm$ 1	16.7 $\pm$ 5.0	4.0 $\pm$ 0.3	88.0 $\pm$ 4	223.7 $\pm$ 31	15.7 $\pm$ 1	22.3 $\pm$ 1.0	234.7 $\pm$ 21
7	6.3 $\pm$ 1	2.0 $\pm$ 0.1	2.0 $\pm$ 0.1	55.0 $\pm$ 3	22.7 $\pm$ 1	7.7 $\pm$ 1	1.2 $\pm$ 0.1	196.0 $\pm$ 4

\*Standard deviation.

Table 3  
Concentrations of metals ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) in coal combustion ash leachate ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )

pH	Metal							
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
4	8.7 $\pm$ 1.0*	2 $\pm$ 0.1	3 $\pm$ 0.1	74.3 $\pm$ 8	82.3 $\pm$ 15	13.0 $\pm$ 1.0	3.0 $\pm$ 0.1	214.0 $\pm$ 2
5	7.3 $\pm$ 0.5	2 $\pm$ 0.1	3 $\pm$ 0.1	61.3 $\pm$ 1	27.3 $\pm$ 3	9.7 $\pm$ 1.0	2.0 $\pm$ 0.1	202.7 $\pm$ 2
6	6.0 $\pm$ 0.5	2 $\pm$ 0.1	2 $\pm$ 0.1	39.7 $\pm$ 2	21.0 $\pm$ 2	7.0 $\pm$ 0.5	1.6 $\pm$ 0.5	184.0 $\pm$ 3
7	1.0 $\pm$ 0.1	1 $\pm$ 0.1	1 $\pm$ 0.1	34.7 $\pm$ 1	15.3 $\pm$ 1	4.0 $\pm$ 0.2	0.1 $\pm$ 0.05	129.3 $\pm$ 15

\*Standard deviation.

Eine Möglichkeit zur Unterscheidung der Oxidationsstufen von Chrom in festen Ascheproben ohne vorherige Extraktion, stellt die „X-ray absorption fine structure spectroscopy“ (XAFS) dar. Dabei kann aufgrund der Absorption von Röntgenstrahlen quantitativ zwischen Chrom(III) und Chrom(VI) unterschieden werden (Abbildung 6). Allerdings wird dazu ein Synchrotron benötigt, um die notwendige energiereiche Strahlung erzeugen zu können [24]. Die Nachweisgrenze für Chrom in Flugaschen liegt bei 50 [ppm] [25].

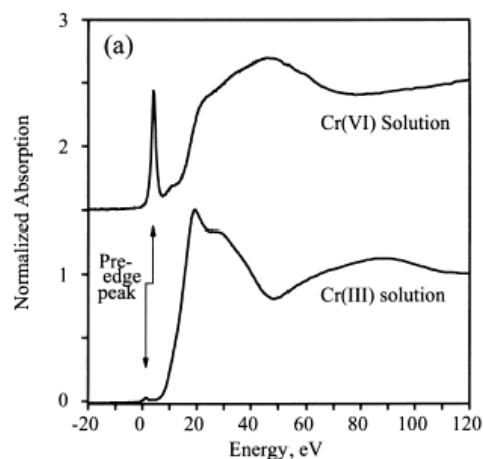


Abbildung 6 – Absorptionsspektren von gelösten Chromsalzen zur Unterscheidung der Oxidationsstufe [24]

In der Literatur konnte kein einfaches, universell geeignetes Verfahren zur Bestimmung von Chrom bzw. zur Unterscheidung der Oxidationsstufen im festen Medium gefunden werden. Der Weg führt in jedem Fall über die Extraktion und die nachfolgende Bestimmung von Chrom in den erhaltenen Lösungen bzw. Eluaten.

## 2 Problemstellung

Durch die Verschärfung der Deponiebestimmung (in Österreich durch die neue Deponieverordnung 2004), die eine Beschränkung des Gehalts an organischen Kohlenstoff in zu deponierenden Abfällen einerseits fordert und den Bau neuer Deponien verbietet, ist eine vermehrte thermische Verwertung von Abfällen notwendig und sinnvoll. Da in den wenigsten Fällen eine vollständige stoffliche Verwertung möglich bzw. ökonomisch sinnvoll ist, kann durch die Nutzung des Energieinhaltes von Reststoffen eine zweckmäßige Verwertung durch Einsparung von Primärbrennstoffen erreicht werden.

Diese Probleme treffen nicht nur Österreich sondern gelten für sehr viele Länder des europäischen Raumes, unter anderem auch für Deutschland. Durch ihr Know-How auf dem Gebiet der thermischen Reststoffverwertung im Allgemeinen und des Engineerings von Wirbelschichtverbrennungsanlagen im Besonderen konnte die Austrian Energy and Environment AG neben Österreich (Lenzing, Niklasdorf) auch in Deutschland mehrere Anlagen konzipieren und bauen. Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung ist eine Anlage zur thermischen Reststoffverwertung in Neumünster (genauere Beschreibung siehe Kapitel 3, „Anlagenbeschreibung Neumünster“).

Die Problemstellung, die in der vorliegenden Diplomarbeit bearbeitet wird, betrifft die bei der Verbrennung entstehenden Aschen und dabei vor allem eine spezielle Asche, die nach dem Strahlungs- und Dackelzug der Anlage Neumünster in einem Vorstaubabscheider (Multizyklon) abgeschieden und getrennt von der Bettasche gesammelt wird. Diese Asche fällt bei Temperaturen von rund 400 [°C] an und ist damit frei von Dioxinen, da die De-Novo-Synthese erst bei niedrigeren Temperaturen einsetzt. Durch die Vorabscheidung soll dieser Teil der Asche (rund ein Drittel der gesamten Aschemenge) zusammen mit der Bettasche für eine obertägige Deponierung geeignet sein. Der Rest muss aufgrund der Gehalte an Dioxinen und anderen problematischen Verbindungen ohnehin unter Tage deponiert werden. Da die anfallende Multizyklonasche jedoch erhöhte Werte bei  $\text{Cr}^{6+}$  im Eluat aufweist und diese die Grenzwerte für die Obertagedeponie teilweise deutlich überschreiten, muss auch dieser Teil der Asche unterirdisch deponiert werden. Bei einem Ascheaufkommen von rund 3 [t/h] stellt dieser Unterschied in der Deponierung einen erheblichen Kostenfaktor dar, der auch in die Wirtschaftlichkeit der Gesamtanlage eingeht.

Neben dem Problem der erhöhten Chrombelastung der Asche gibt es auch teilweise sehr hohe Gehalte an metallischem Aluminium, welches aus Beschichtungen und Bedampfung von Verpackungsmaterialien stammt. Folglich findet sich dieses Metall in bemerkenswert hohen Anteilen auch in seiner elementaren Form in der Flugasche der Verbrennungsanlage. Durch die Oxidschicht an der Oberfläche erscheint dieses Material zunächst passiv und inert. Bei ausreichender Verweilzeit, genügend hohen Temperaturen und Kontakt mit Feuchtigkeit (aus dem Rauchgas) kann es jedoch zu einer zunächst sehr langsamen, dann aber durch die freiwerdende Reaktionswärme sich selbst beschleunigenden Reaktion des metallischen Aluminiums zu Aluminiumoxid kommen. Dabei finden Temperaturanstiege auf weit über



1000 [°C] statt, die zu massiven Beschädigungen von Anlagenteilen führen können, wie sie bei der Anlage in Lenzing in den ersten Betriebstagen am Multizyklon und dem nachfolgenden Aschetransportsystem auftraten [1].

Unter diesen Gesichtspunkten ergeben sich die folgenden Problemstellungen für die Diplomarbeit:

- Identifikation von kostengünstigen und einfachen Möglichkeiten zur Stabilisierung des Chroms in der Multizyklonasche
- Erarbeitung eines platzsparenden Anlagenkonzeptes zur Aschebehandlung (Installation an einer bestehenden Anlage)
- Klärung der Möglichkeiten einer gleichzeitigen Lösung der Aluminium-Problematik





Die Brennstoffzufuhr erfolgt über zwei Förderlinien für Müll bzw. einer weiteren Förderlinie für Steinkohle. Herzstück der Müll-Förderlinien ist ein Schrägbandförderer, der die Brennstoffmenge vergleichmäßig und über eine Drehzahlregelung auch dosiert. Der eigentliche Eintrag in die Brennkammer erfolgt durch pneumatische Einblasung direkt in das dichte Bett der Wirbelschicht. Die Steinkohle wird aus einem Bunker entnommen und mit Hilfe einer Dosierbandwaage in den Rücklauf des Umlaufmaterials nach dem Siphon aufgegeben. Dieser Eintragsort sorgt auf einfache Weise für eine optimale Verteilung des Brennstoffes im Wirbelbett. Die Abdichtung gegenüber der Brennkammer übernimmt eine Zwangsräumschleuse. Da die Steinkohle bei dieser Anlage nur einen Ersatzbrennstoff darstellt und nicht vorgesehen ist, die Anlage über längere Zeit mit diesem Brennstoff zu betreiben, ist der Eintrag nur in einfacher Ausführung und nicht redundant vorhanden [1].

Die Brennkammer ist als runder, im unteren Teil konisch eingezogener Zylinder gestaltet. Durch Einblasung der Verbrennungsluft von unten bildet das in der Brennkammer enthaltene Bettmaterial (vorwiegend Quarzsand) eine Wirbelschicht aus. Durch die typische intensive Durchmischung des Bettinventars verteilen sich die eingebrachten Brennstoffe im gesamten Wirbelbett und verbrennen infolge der starken Wärmeausstauscheffekte mit dem Inertmaterial bei relativ niedrigen Temperaturen von 870 - 880 [°C]. Das bei der zirkulierenden Wirbelschicht stark expandierte Bett und die damit verbundene intensive interne Zirkulation des Bettmaterials in der Brennkammer selbst sorgen auch bei den leichten Brennstoffanteilen für eine gute Einbindung in das Wirbelbett, für ausreichende Verweilzeiten und damit für einen Ausbrand in der Brennkammer. Das mit dem entstehenden Rauchgas ausgetragene Bettmaterial wird in einem Zyklon abgeschieden und gelangt über den Siphon wieder in die Brennkammer zurück. Die Verbrennungsluft wird im unteren Bereich der Brennkammer gestuft zugeführt. Knapp die Hälfte der Luftmenge wird als Primärluft über den Düsenboden eingebracht, der Rest über Sekundär- und Tertiärluftebenen. Dabei ist eine großzügige Vertrimmung der Luftmengen möglich, um die Verbrennungsführung an die jeweiligen Brennstoffeigenschaften anpassen zu können [1].

Zusammen mit der niedrigen Betriebstemperatur der Wirbelschicht von etwa 870 - 880 [°C] lässt sich auf diese Weise die Bildung von thermischem NO<sub>x</sub> wirksam verhindern. Zusätzlich ist die Aufgabe von Rezirkulationsgas in die Brennkammer möglich, um die unterschiedlichen Rauchgasmengen der verschiedenen Brennstoffe auszugleichen sowie den Betrieb der Anlage bei Teillasten zu erleichtern. Für die Einbindung von SO<sub>2</sub> (aus Brennstoff und Verbrennungsluft) ist die Zugabe von Kalkstein in die Brennkammer über ein pneumatisches Einblasesystem möglich. Damit kann der SO<sub>2</sub>-Gehalt im erzeugten Rauchgas auf für den nachfolgenden Kessel ungefährliche 2000 [mg/Nm<sup>3</sup>] begrenzt werden. Brennkammer und Zyklon sind als adiabates System vollkommen ausgemauert, auf Heizflächen in diesen Bereichen wurde aus Korrosionsgründen sowie aus Gründen einer möglichst ungestörten Verbrennungsführung verzichtet. Die Temperaturregelung im Feuerraum erfolgt vielmehr über einen externen Fließbettkühler. Dabei wird ein Teilstrom des umlaufenden, zirkulierenden Bettmaterials aus dem Siphon „abgezweigt“ und vor dem





Wiedereintritt in die Brennkammer über Heizflächen des Wasser-/ Dampfkreislaufes geleitet und damit abgekühlt. Die Regelung dieses Teilstromes erfolgt über ein wassergekühltes Nadelventil, den sogenannten „Spieß“ (System LEE) [1].

Der Fließbettkühler dient zur Abkühlung eines Teilstromes des über den Zyklon umlaufenden Bettmaterials der zirkulierenden Wirbelschicht. Die entzogene Wärmemenge geht in Überhitzer- und Verdampferheizflächen auf den Wasser-/ Dampfkreislauf über. Durch Regelung der abgekühlten Sandmenge lässt sich die Temperatur in der Brennkammer kontrollieren. Der Fließbettkühler besteht aus mehreren, vollständig ausgemauerten Kammern, die durch Wehre voneinander getrennt sind und nach dem Prinzip einer stationären Wirbelschicht fluidisiert werden. Das aus dem Siphon kommende heiße Umlaufmaterial gelangt zunächst in die sogenannte Leerkammer, die keinerlei Heizflächen enthält und ausschließlich der Vergleichmäßigung des Sandstromes dient. In weiterer Folge tritt das Bettmaterial in die beiden Kühlkammern über, die als Tauchheizflächen ausgebildete Wärmetauscher des Wasser-/ Dampfkreislaufes enthalten. Über eine fluidisierte Ablaufrinne gelangt das abgekühlte Umlaufmaterial schließlich in die Brennkammer zurück. Die Fluidisierung der Kammer erfolgt mit Luft, wobei für jede Kammer ein eigenes Verdrängergebläse zur Verfügung steht, um eine gegenseitige Beeinflussung der Kammern, etwa bei Lastschwankungen und dadurch verursachten Änderungen des Umlaufstroms, zu vermeiden. Durch die geringen Fluidisierungsgeschwindigkeiten sind übermäßige Erosionserscheinungen an den eingehängten Tauchheizflächen weitgehend auszuschließen [1].

Der Kornhaushalt des Bettmaterials in der Brennkammer lässt sich durch Zudosieren von Frischsand beeinflussen. Der Abzug des mit Grobasche verunreinigten Bettmaterials erfolgt am unteren Ende der Brennkammer. Ein offener Düsenboden ermöglicht den problemlosen Austrag der in den Brennstoffen enthaltenen Grobteile (Drähte, Metallteile, Steine). Das abgezogene Material wird in zwei großen, parallel geschalteten Kühlschnecken abgekühlt und anschließend in Schwingsieben von den groben Bestandteilen befreit. Dieser unmittelbare Bettascheabzug ist aus Redundanzgründen in zwei parallele Linien aufgeteilt, um auch bei Störungen einer Austragsschnecke den Abfallbetrieb der Anlage nicht einschränken zu müssen. Der abgezogene Feinanteil kann über einen einen Zwischensilo wieder in die Brennkammer zudosiert werden, lediglich das überschüssige Material gelangt über ein pneumatisches Fördersystem in die externe Siloanlage zur Entsorgung. Die an den Schwingsieben abgetrennten Grobteile werden in einer Grobaschemulde gesammelt. Zuvor passieren sie jedoch noch einen Magnetabscheider, um die doch recht beträchtlichen Mengen an Eisenteilen (Drähte, etc.) gesondert verwerten zu können [1].

Die Rauchgase gelangen nach der Abscheidung des Bettmaterials im Zyklon in eine Nachbrennkammer. Danach strömt das Rauchgas abwärts durch den ersten Strahlungszug und wird umgelenkt, um den zweiten Strahlungszug, der mit über die ganze Höhe des Kesselzugs reichenden Schottheizflächen ausgestattet ist, zu passieren. Diese Heizflächen



sind als Verdampfer in den Kreislauf des Kessels eingebunden. Das unter 650 [°C] abgekühlte Rauchgas tritt anschließend in den Dackelzug ein, einem horizontal durchströmten Kanal dessen Seitenwände und Deckenrohre wiederum als Verdampfer in den Naturumlauf des Kessels eingebunden sind. Das Rauchgas verlässt den Dackelzug mit Temperaturen von etwa 420 [°C] und wird im anschließenden Multizyklon von den größeren Aschepartikeln befreit, die als Multizyklonasche über Kühlschnecken abgekühlt und durch pneumatische Förderung in einen Aschebunker verblasen wird. Das vorgereinigte Rauchgas strömt im Anschluss an den Multizyklon durch den Economiser, der gleichzeitig die letzten Wärmetauscherflächen im Rauchgasweg enthält. Die Asche, die im Economiser anfällt wird aufgrund der möglichen Belastung mit Schadstoffen (Dioxinen) zusammen mit der Asche aus dem Gewebefilter in einem eigenen Staubsilo für die Nachbehandlung zwischengelagert bzw. deponiert.





## 4 Auswahl des Behandlungsverfahrens

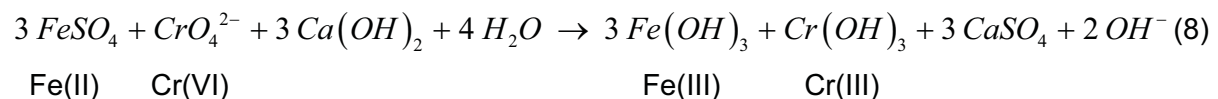
In Anlehnung an die Erfahrungen mit Chrom in der Zementindustrie wurde als angestrebte Verfahrensweise die Behandlung mit Eisen(II)-sulfat ausgewählt.

### 4.1.1 Eisen(II)-sulfat als Reduktionsmittel

Eisen(II)-sulfat kommt in verschiedenen Modifikationen vor, als Heptahydrat, Tetrahydrat und Monohydrat. Als technisches Produkt erhält man in der Regel keine reinen Phasen, sondern Gemische aus zwei oder allen drei Phasen. Am häufigsten ist das Heptahydrat (Melantherit, auch Eisenvitriol genannt). Es handelt sich um eine feuchtkristalline, hellgrüne Substanz. Diese ist Hauptbestandteil des sogenannten Grünsalzes. Es ist thermisch am wenigsten stabil und entwässert bei 60 - 70 [°C] zu Tetrahydrat. Das Tetrahydrat (Rozenit) entwässert wiederum bei 115 [°C] zum Monosulfat. Monosulfat (Smöllnitzit) ist von seiner reduzierenden Wirkung am wenigsten geeignet, da die Löslichkeit beträchtlich vermindert ist. Eisen(II)-sulfat fällt in der Industrie als Nebenprodukt beim schwefelsauren Aufschluss von Ilmenit zur Gewinnung von Titandioxid an. Nicht unerhebliche Mengen ergeben sich auch aus der Beizbadaufbereitung von Walzstahlprodukten [4].

Nach Gefahrstoffverordnung ist Eisen(II)-sulfat als gesundheitsschädlich (Xn) eingestuft. Es gelten die Gefahrenhinweise R22 (Gesundheitsschädlich beim Verschlucken) und R 36/37/38 (Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut). Beim Umgang mit Eisensulfat sind Sicherheitsmaßnahmen zu beachten, z.B. das Tragen von Schutzhandschuhen und Schutzbrille sowie bei staubiger Arbeit auch Atemschutz mit Staubfilter. Eisen(II)-sulfat reagiert bei Hydrolyse sauer, es bildet sich ein pH-Wert von 2-3 und bei längerer Expositionszeit besteht Verätzungsgefahr der Haut. Der Stoff darf nicht in größeren Mengen verschluckt werden, ansonsten können Koliken, Verstopfung, Erbrechen oder Diarrhö hervorgerufen werden. Aus Untersuchungen an Eisen(II)-sulfathaltigen Dammbaustoffen geht hervor, dass Eisen(II)-sulfat selber lokaltoxisch reagieren und eindeutig fibrogene, möglicherweise auch kanzerogene Veränderungen im Gewebe von Versuchstieren hervorrufen kann [4].

Eisen(II)-sulfat reagiert im alkalischen Milieu mit Chrom(VI) nach folgender Gleichung:



Sechswertiges Chrom wird zu dreiwertigem reduziert und fällt in Form von Chromhydroxid aus. Zusätzlich fällt Calciumsulfat aus, wodurch der Gehalt an Sulfat im Porenwasser insgesamt nicht merklich ansteigt. Für ein Atom Chrom(VI) werden stöchiometrisch 3 Atome Eisen(II) benötigt. Mengemäßig bedeutet dies 10 [mg] Eisen(II)-sulfat Monohydrat oder 16 [mg] Eisen(II)-sulfat Heptahydrat pro mg Chrom(VI) [4].



## 5 Laborversuche am Institut für Verfahrenstechnik

Die beschriebene Analytik (siehe Anhang, „Allgemeine Beschreibung verwendeter Untersuchungsmethoden“) für die Chrombestimmung bildet die Grundlage der folgenden Laborversuche, die der Charakterisierung der Flugaschen dienen, aber auch erste orientierende Ergebnisse für die Pilotversuche liefern sollen.

### 5.1 RFA-Analysen

Die Röntgenfluoreszenzanalyse bietet die Möglichkeit mit nur einer Messung die chemische Zusammensetzung einer Probe relativ genau zu ermitteln. Aus diesem Grund wurde diese Analyseverfahren gewählt.

#### 5.1.1 Ziel

Die RFA-Analysen der zwölf Flugascheproben sollen Aufschluss über die chemische Zusammensetzung und damit Interpretationen der Ergebnisse aus der Chromanalytik ermöglichen.

#### 5.1.2 Durchführung

Die RFA-Analysen wurden am Chemie-Institut an der Montanuniversität Leoben durchgeführt, wobei auch die Bestimmung des Glühverlustes notwendig war. Aufgrund der guten Zusammenarbeit mit Dr. Thomas Meisel konnten die Analysen rasch und unkompliziert erledigt werden.

#### 5.1.3 Ergebnisse

Die detaillierten Ergebnisse der RFA-Analysen sind im Anhang in tabellarischer Form angeführt.



### 5.1.4 Diskussion

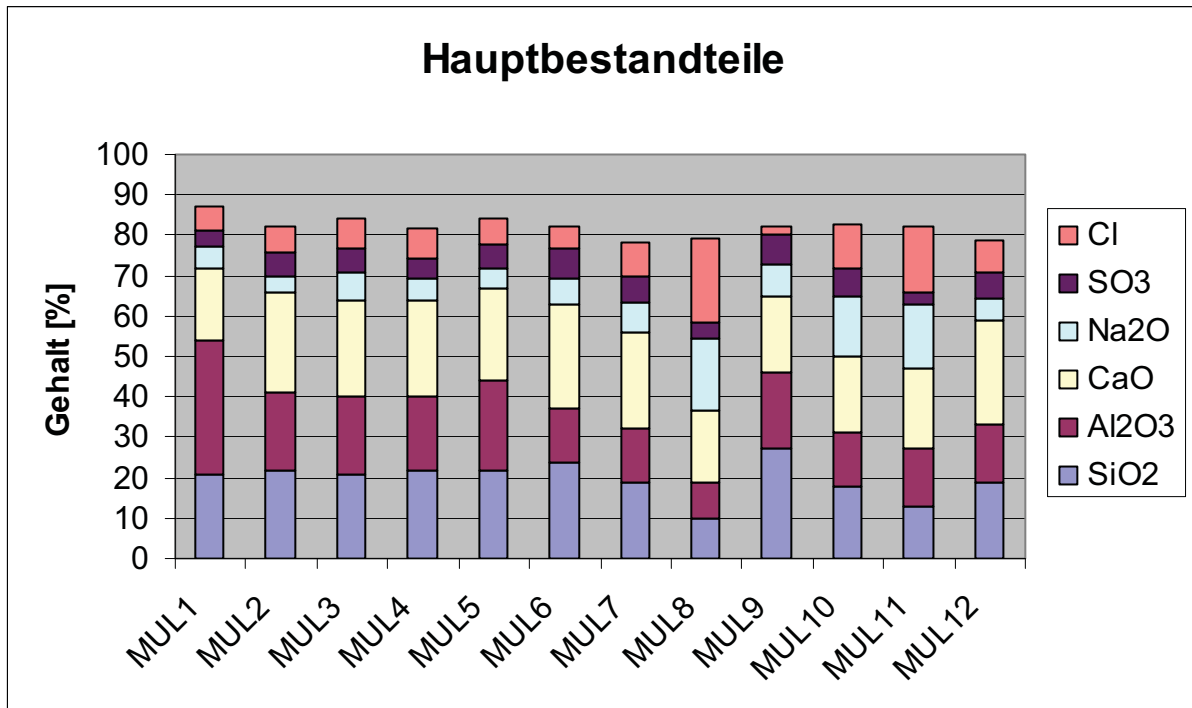


Diagramm 3 - Hauptbestandteile der Flugascheproben MUL1 – MUL12

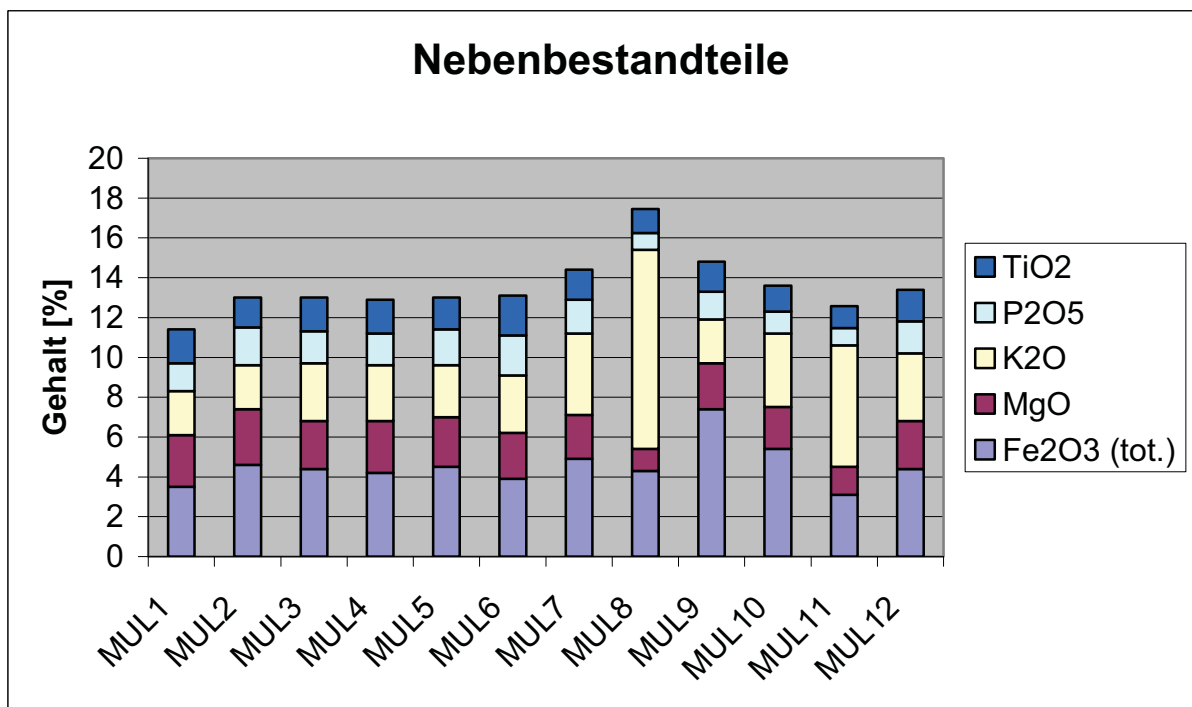


Diagramm 4 - Nebenbestandteile der Flugascheproben MUL1 – MUL12

Die Ergebnisse sind vergleichbar mit den Analysen älterer Flugaschen, die von AEE analysiert wurden. In diesem Fall können jedoch keine Aussagen bezüglich des Gehaltes an metallischem Aluminium gemacht werden, da der gesamte Gehalt an Aluminium auf Aluminiumoxid umgerechnet wird. Die Bestimmung des Glühverlustes zeigt jedoch bei Probe MUL1 einen negativen Glühverlust, was auf die Anwesenheit von metallischem Aluminium und dessen Oxidation im Zuge der Temperaturerhöhung hindeutet. Bei dieser Probe wurde mit 33 % auch der höchste Gehalt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  festgestellt. Bei den anderen Proben ist dieser Anteil geringer und dadurch auch die Gewichtszunahme bei der Oxidation des  $\text{Al}^0$  im Verhältnis zu den Verlusten beim Glühen nicht so groß, dass sich ein negativer Wert für den Glühverlust ergibt.

Die Hauptbestandteile sind neben Al vor allem  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$ , wobei diese sich in der Reihenfolge der Quantität von Asche zu Asche abwechseln.  $\text{CaO}$  ist in jeder Asche mit durchschnittlich 20 % vorhanden, die Aluminiumgehalte schwanken von Asche zu Asche relativ stark. Zu den Hauptbestandteilen muss außerdem  $\text{Na}_2\text{O}$  gezählt werden, welches offensichtlich bei niedrigen  $\text{SiO}_2$ -Gehalten vermehrt zu finden ist. Zusammengenommen machen diese Verbindungen im Großteil der Proben fast 70 % der Aschemasse aus. Einen nicht unwesentlichen Anteil an der Gesamtzusammensetzung haben auch  $\text{SO}_3$  und vor allem Cl, welches in stark unterschiedlichen Mengen in den Proben vorliegt. Neben diesen Hauptbestandteilen findet man in den Aschen vorwiegend  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{TiO}_2$ . Diese Verbindungen zusammen machen rund 98 % aller Bestandteile der Aschen aus. Die Schwankungen in den Zusammensetzungen bzw. Anteilen einzelner Verbindungen sind vor allem durch Unterschiede im Brennstoffeinsatz zu erklären. Vor allem Probe MUL8 sticht mit dem höchsten Gehalt an Chlor und Kalium im Vergleich mit den restlichen Proben heraus, erklärbar durch die erwähnten Inhomogenitäten des Brennstoffs.



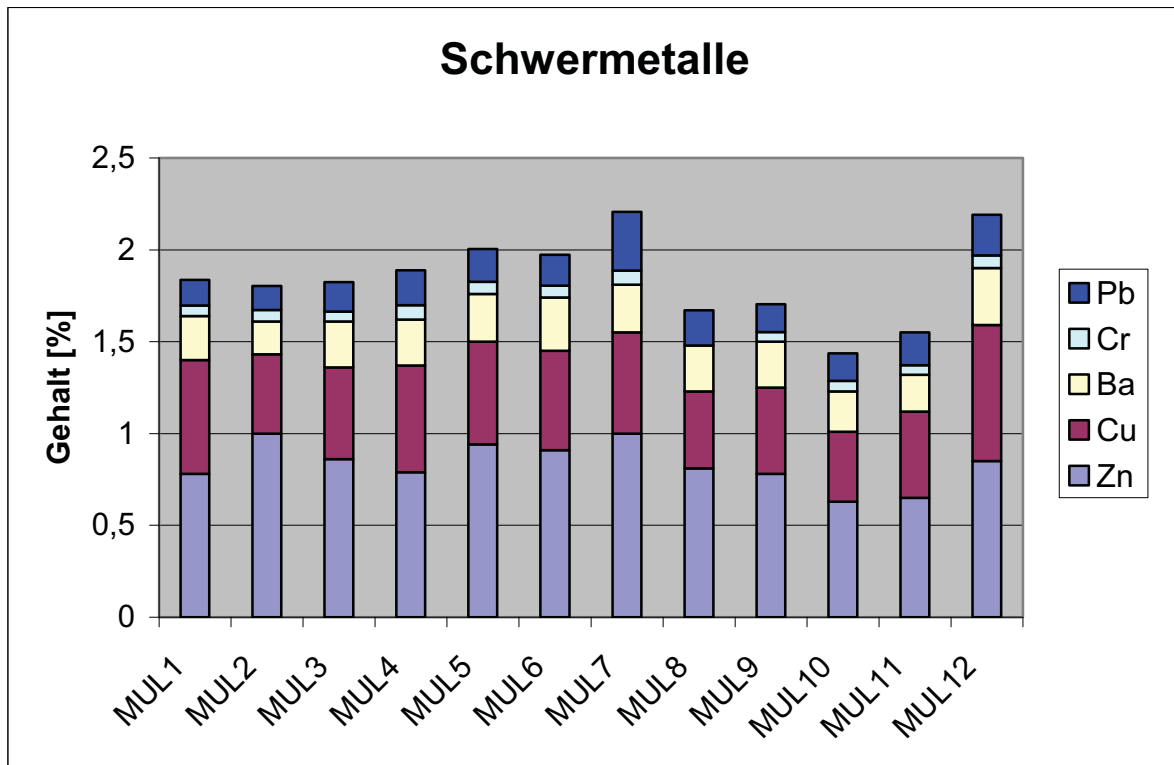


Diagramm 5 - Schwermetalle in den Flugascheproben MUL1 – MUL12

Neben den angeführten Verbindungen sind rund 2 % Spurenelemente und Schwermetalle in den Aschen vorhanden, von denen speziell der Chromgehalt für diese Arbeit interessant ist. Die Chromgehalte liegen bei allen Proben zwischen 0,05 und 0,08 % (500 – 800 [ppm]). Kupfer, Zink, Barium und Blei machen den größten Teil der Schwermetalle aus. Daneben sind in den meisten Aschen Spuren von Strontium, Zirkonium und Zinn. In Probe MUL 9 konnten auch Nickel und Antimon nachgewiesen werden, in Probe MUL 1 Iridium.

Alles in allem zeigt sich, dass die Aschen brennstoffbedingt teilweise starke Schwankungen in den Anteilen der Hauptbestandteile und dabei vor allem im Al-Gehalt aufweisen. Ebenfalls stark unterschiedlich können die Gehalte an Chlor und Kalium sein. An dieser Stelle muss auch erwähnt werden, dass durch die RFA-Analysen nicht geklärt werden kann, in welcher Form einzelne Verbindungen tatsächlich vorliegen. Die Anteile an Chloriden, Sulfiden und ähnlichen Salzen kann nicht gemessen werden, außerdem fehlte für die Messung eine Referenzprobe.

## 5.2 Feuchtegehalt ausgewählter Flugaschen

Die Feuchte ist entscheidend für die Vorgehensweise bei der Elution der Ascheproben. Bei zu hoher Feuchte müssen die Proben vor der Elution getrocknet werden.

### 5.2.1 Ziel

Mit diesen Messungen sollte der Feuchtegehalt der Flugaschen im Hinblick auf die Einwaage der Trockenmasse zur Eluatbestimmung ermittelt werden.

### 5.2.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

- Laborwaage
- Gläser

### 5.2.3 Durchführung

Rund 15 [g] Probe (Gläser zu 2/3 mit Probe bedeckt) wurden 24 [h] im Trockenschrank bei 105 [°C] gelagert und die Gewichtsabnahme gemessen.

Die Berechnung erfolgt anhand der Formel:

$$\text{Feuchte [\%]} = \frac{\text{Pr obenmasse feucht [g]} - \text{Pr obenmasse trocken [g]}}{\text{Pr obenmasse feucht [g]}} * 100 \quad (9)$$

### 5.2.4 Ergebnisse

Tabelle 12 - Feuchte ausgewählter Flugascheproben

ProbenID	Glas leer	Glas + Probe	Probenmasse feucht	Glas + Probe nach Trockenschrank	Probenmasse trocken	Feuchte
	[g]					[%]
29.10.05 - 22 <sup>30</sup> MUL1	31,233	44,784	13,551	44,755	13,522	0,21
15.09.05 - 13 <sup>45</sup> MUL4	37,816	51,865	14,049	51,823	14,007	0,30
19.10.05 - 15 <sup>15</sup> MUL8	31,492	45,145	13,653	45,103	13,611	0,30
08.12.05 - 08 <sup>35</sup> MUL11	31,490	45,042	13,552	45,008	13,518	0,25



### 5.2.5 Diskussion

Die Ergebnisse dieser vier Ascheproben zeigen, dass die Feuchte der Proben sehr gering ist und deshalb auf eine Trocknung vor der Bestimmung der Eluatwerte verzichtet werden kann. Bei einer Einwaage von 10 [g] beträgt die maximale Abweichung durch die Feuchte nur 0,03 [g], welche im Bereich der Ungenauigkeit der Laborwaage liegt.

## 5.3 Chromgehalte ausgewählter Ascheproben

### 5.3.1 Ziel

In dieser Versuchsreihe wurden die  $\text{Cr}^{6+}$  bzw.  $\text{Cr}_{\text{ges}}$ -Gehalte der Eluate ausgewählter Ascheproben ohne Vorbehandlung der Proben mit Wasser oder Reduktionsmittel bestimmt.

### 5.3.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

Für eine Auflistung der verwendeten Geräte und Chemikalien siehe Anhang, „Allgemeine Beschreibung verwendeter Untersuchungsmethoden“.

### 5.3.3 Durchführung

Die Proben wurden laut den festgelegten Vorgaben (Anhang, „Allgemeine Beschreibung verwendeter Untersuchungsmethoden“) vorbereitet und analysiert. Die einzige Ausnahme bildet die Probe CR01, die irrtümlich mit 0,5 [ml] 2 molarer Schwefelsäure versetzt wurde.

Es wurden jeweils drei Bestimmungen pro Flugasche gemacht, wobei nur acht Flugaschen analysiert wurden, die aufgrund ihrer Merkmale aus der RFA-Analyse ausgewählt wurden.

### 5.3.4 Ergebnisse

In der Spalte ProbenID wird neben einer laufenden Nummer zur Probenbezeichnung (MUL1 bis MUL12) auch das Datum und der Zeitpunkt der Probenahme im Werk Neumünster angeführt. In den Spalten  $\text{Cr}^{6+}$  und  $\text{Cr}_{\text{ges}}$  wird der Messwert laut Anzeige am Photometer angeführt, wohingegen die Absolutwerte die Konzentration im Eluat unter nach Berücksichtigung der Verdünnung während der Probenvorbereitung angeben.



Tabelle 13 - Chromgehalte der Eluate ausgewählter Flugascheproben

ProbenID	Probennummer	Einwaage	Cr <sup>6+</sup>	Cr <sub>ges</sub>	Cr <sup>6+</sup> absolut	Cr <sub>ges</sub> absolut
		[g]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
29.10.05 - 22 <sup>30</sup>	Cr-01	10,022	1,36	1,41	4,76	4,94
MUL1	Cr-02	10,025	1,40	1,51	4,90	5,29
	Cr-03	10,018	1,33	1,65	4,66	5,78
Mittelwert					4,77	5,33
15.09.05 - 13 <sup>45</sup>	Cr-04	10,048	0,99	1,01	3,47	3,54
MUL4	Cr-05	10,059	1,21	1,25	4,24	4,38
	Cr-06	10,004	0,95	1,00	3,33	3,50
Mittelwert					3,68	3,81
19.10.05 - 15 <sup>15</sup>	Cr-07	10,045	1,37	1,51	4,80	5,29
MUL8	Cr-08	10,030	1,34	1,53	4,69	5,36
	Cr-09	10,039	1,30	1,46	4,55	5,11
Mittelwert					4,68	5,25
08.12.05 - 08 <sup>35</sup>	Cr-10	10,042	1,02	1,09	3,57	3,82
MUL11	Cr-11	10,003	0,92	1,08	3,22	3,78
	Cr-12	10,025	1,11	1,17	3,89	4,10
Mittelwert					3,56	3,91
16.09.05 - 06 <sup>20</sup>	Cr-A01	10,024	0,73	0,81	2,56	2,84
MUL7	Cr-A02	10,070	0,74	0,83	2,59	2,91
	Cr-A03	10,007	0,69	0,78	2,42	2,73
Mittelwert					2,52	2,83
10.12.05 - 07 <sup>15</sup>	Cr-A04	10,051	1,49	1,53	5,22	5,36
MUL12	Cr-A05	10,044	1,36	1,30	4,76	4,55
	Cr-A06	10,027	1,45	1,49	5,08	5,22
Mittelwert					5,03	5,04



ProbenID	Probennummer	Einwaage	Cr <sup>6+</sup>	Cr <sub>ges</sub>	Cr <sup>6+</sup> absolut	Cr <sub>ges</sub> absolut
		[g]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
07.11.05 - 06 <sup>40</sup>	Cr-A07	10,022	< 0,05* (0,01)	0,23	n.b. (0,04)	0,81
MUL10	Cr-A08	10,029	< 0,05* (0,02)	0,22	n.b. (0,07)	0,77
	Cr-A09	10,065	< 0,05* (0,01)	0,23	n.b. (0,04)	0,81
Mittelwert					n.b. (0,05)	0,80
15.09.05 - 15 <sup>20</sup>	Cr-A10	10,069	> 2,00* (2,01)	> 2,00* (2,00)	n.b. (7,04)	n.b. (7,00)
MUL5	Cr-A11	10,005	> 2,00* (2,02)	> 2,00* (2,03)	n.b. (7,07)	n.b. (7,11)
	Cr-A12	10,062	> 2,00* (2,01)	> 2,00* (2,05)	n.b. (7,04)	n.b. (7,14)
Mittelwert					n.b. (7,05)	n.b. (7,08)

\* außerhalb des Messbereiches

n.b. ... nicht bestimmt

Tabelle 14 - Gelöster Anteil an Chrom im Eluat

Probe		MUL1	MUL4	MUL5	MUL7	MUL8	MUL10	MUL11	MUL12
Cr-Asche	[ppm]	560	780	650	760	-	560	510	700
Cr <sup>6+</sup> -Eluat	[mg/l]	4,77	3,68	7,05*	2,52	4,66	0,05*	3,56	5,03
Cr <sub>ges</sub> -Eluat	[mg/l]	5,33	3,81	7,08*	2,83	5,25	0,80	3,91	5,04
Cr <sup>6+</sup> -Eluat	[ppm]	477	368	705	252	466	5	356	503
Cr <sub>ges</sub> -Eluat	[ppm]	533	381	708	283	525	80	391	504
Cr <sup>3+</sup> -Eluat	[ppm]	56	13	3	31	59	75	35	1
Gelöster Anteil	[%]	95,2	48,8	108,9	37,2	-	14,3	76,7	72,0

### 5.3.5 Diskussion

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen doch deutliche Unterschiede in der Chrombelastung der Eluate. Während sich der Großteil der Proben zwischen 2 und 4 [mg/l] einpendelt, bilden die beiden Proben MUL10 und MUL5 eine Ausnahme. Die Belastung des Eluats aus Probe MUL10 weist eine äußerst niedrige Belastung mit Cr<sup>6+</sup> auf, die außerhalb des Messbereiches liegt, hatte aber eine messbare Cr<sub>ges</sub>-Konzentration. MUL5 wiederum ist so stark belastet, dass der Messbereich nach oben hin überschritten wird.



Die Abweichung zwischen  $\text{Cr}^{6+}$  und  $\text{Cr}_{\text{ges}}$  ist in jedem Fall größer als null, außer bei Probe MUL12, wo einer der drei Messwerte für  $\text{Cr}_{\text{ges}}$  kleiner als der  $\text{Cr}^{6+}$ -Wert ist. Dies könnte an einem Messfehler oder einem Fehler in der Probenvorbereitung gelegen haben.

Betrachtet die Löslichkeit des Chroms bzw. die Aufnahme ins Eluat, so sieht man aus Tabelle 14, dass der gelöste Anteil zwischen 14 und 100 % liegen kann. Bei Probe MUL5 ist der Wert für den gelösten Anteil größer als 100 %, was offensichtlich durch Messungenauigkeiten zustande gekommen ist. Generell ist die Löslichkeit aber nicht einheitlich und kann von wenig gelöstem Chrom im Eluat – wie bei Probe MUL10 - bis hin zu einem vollständigen Übergang ins Eluat schwanken. Die RFA kann nicht zwischen den Wertigkeiten des vorliegenden Chroms unterscheiden und misst nur einen Gesamtgehalt, weshalb die Abschätzung der Anteile an  $\text{Cr}^{6+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$  über die Messwerte aus den Eluatuntersuchungen erfolgen muss. Da das leicht lösliche sechswertige Chrom im Eluat fast vollständig wiedergefunden werden kann, kann davon ausgegangen werden, dass der in der Asche verbleibende Rest hauptsächlich als dreiwertiges Chrom vorliegt. Wiederum kann man die Unterschiede zwischen den Ascheproben auf die Inhomogenitäten im Brennstoff bzw. auf Änderungen in den Prozessparametern zurückführen.

Zusammenfassend sei festgehalten, dass der Anteil an löslichem Chrom in den Aschen keineswegs immer ähnlich groß ist. Es gibt starke Unterschiede zwischen den Aschen, wobei bis jetzt noch kein Zusammenhang mit anderen Ascheparametern oder der Zusammensetzung gefunden werden konnte.

## 5.4 Gasentwicklung

### 5.4.1 Ziel

In diesen ersten Versuchen sollte die Gasentwicklung nach der Zugabe von Wasser bzw. Natronlauge zu den Flugascheproben gemessen werden. Außerdem sollte bei der Reaktion der Flugasche mit Natronlauge durch Messung der entstandenen Gasmenge der Gehalt an metallischem Aluminium bestimmt werden.

### 5.4.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

Als Grundlage für die Gasmessung dient die Idee der Messung des Carbonatgehaltes von Gesteinsproben nach Scheibler. Dazu wurde im Labor eine Apparatur gebaut, die es erlaubt mittels zweier Büretten die Gasentwicklung zu erfassen.

- Gasmessapparatur (Abbildung A 1, S. 129)
- Natronlauge (2 [mol/l])



### 5.4.3 Durchführung

Vor den eigentlichen Versuchen zur Gasentwicklung wurden orientierende Versuche angestellt, die wie folgt durchgeführt wurden:

Für alle drei Versuche wurde die Flugasche MUL2 vom 15.09.05 – 11<sup>45</sup> verwendet.

#### 5.4.3.1 Versuch 1

Die Probe wurde vor der Reaktion gemörsert, um neue Oberflächen zu schaffen und die Aluminiumschicht aufzureißen. Nach Einwaage von 100 [g] Probe in den Kolben wurden 20 [ml] 2 molarer Natronlauge und etwa 150 [ml] destilliertes Wasser zugegeben. Die Probe wurde zuerst ohne Rühren stehen gelassen. Nach etwa 10 [min] zeigte sich eine deutliche Bewegung innerhalb des Kolbens und es begannen erste Flugascheagglomerate an die Flüssigkeitsoberfläche aufzusteigen. Nachdem sich eine etwa 1 [cm] dicke Schicht an Aschepartikeln an der Oberfläche gebildet hatte, wurden nach weiteren 5 [min] erste Gasbläschen sichtbar, die von einem Durchmesser von etwa einem halben Millimeter bis zu einer Größe von 5 [mm] nach etwa 10 [min] anwuchsen (25 [min] nach Start des Experiments). Die Gasentwicklung konnte dabei mittels Durchleiten des Gasstromes durch einen Plastikschauch in ein wassergefülltes Gefäß nachgewiesen werden. Die Gasentwicklung blieb dabei etwa 30 [min] konstant und endete etwa 55 [min] nach Start des Experiments. Das Gas bestand wie erwartet hauptsächlich aus Wasserstoff, der durch Anzünden nachgewiesen werden konnte.

#### 5.4.3.2 Versuch 2

Dieselbe Probenmenge wurde nun ungemörsert in den Glaskolben eingewogen und mit 150 [ml] Wasser versetzt. Selbst nach 1 [h] zeigte sich durch die alleinige Zugabe von Wasser in diesem Fall keine Reaktion, weshalb auch hier 20 [ml] Natronlauge zugegeben wurden. Die erste Bildung von Wasserstoff zeigte sich erst nach ca. 20 [min] Reaktionszeit und war deutlich geringer als beim ersten Versuch. Nach weiteren 10 [min] bildeten sich erste kleine Bläschen und die Gasentwicklung konnte durch Blasenbildung im wassergefüllten Gefäß nachgewiesen werden, war aber deutlich langsamer als im ersten Versuch. Nach weiteren 30 [min] wurde das Experiment abgebrochen.

#### 5.4.3.3 Versuch 3

Da die Gasentwicklung deutlich nachweisbar war, wurde versucht eine erste Messung der Gasmenge anzustellen. Die Probenmenge wurde dazu reduziert und betrug in diesem Fall nur mehr 50 [g], während die Menge an Natronlauge auf 25 [ml] erhöht wurde, um die Reaktion zu beschleunigen. Die Menge an Wasser blieb mit 150 [ml] gleich wie in den Versuchen davor. Der Kolben wurde auf einem Magnetrührer platziert, um ein Absedimentieren der Flugasche auf den Boden zu verhindern. Nachdem die



Gasmessapparatur vorbereitet worden war, wurde die Natronlauge in den Kolben zugegeben und der Versuch gestartet. Nach ca. 3 [min] zeigte sich die erste Reaktion durch aufsteigende Blasen in eine der Messbüretten. Die Gasentwicklung steigerte sich nach etwa 30 Sekunden derart, dass die Büretten das entstehende Gas nicht mehr aufnehmen konnten. Um ein Austreten von Wasserstoff zu verhindern, musste das Experiment abgebrochen werden und der Kolben wurde offen im Abzug abgestellt. Die enorme Gasentwicklung hielt dort noch etwa 15 [min] an.

#### 5.4.3.4 Versuch 4

In diesem Versuch sollte die Gasentwicklung ohne Zugabe von Natronlauge nachgewiesen werden. Dazu wurden 5 [g] gemörserte Probe mit 150 [ml] destilliertem Wasser versetzt und zum Starten der Reaktion auf etwa 70 [°C] aufgeheizt. Nach dem Abkühlen wurde die Gasentwicklung gemessen. Es zeigte sich selbst nach 48 [h] keine messbare Gasentwicklung, weshalb angenommen werden muss, dass die Reaktion sehr langsam verläuft und die Wasserstoffentwicklung nur gering ist und über einen langen Zeitraum hinweg erfolgt.

### 5.4.4 Diskussion

Die bisherigen Versuche dienten dazu, die Gasentwicklung nachzuweisen, ohne genaue Messungen anzustellen. Es zeigte sich, dass das Mörsern der Probe offensichtlich einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Gasentwicklung hat, und dass sich durch Zugabe von Wasser zur ungemörserten Probe keine oder höchstens eine sehr langsame Reaktion einstellt. Die Gasentwicklung durch Zugabe von Natronlauge ist in jedem Fall gegeben, wodurch die Messung des metallischen Aluminiums mit dieser einfachen Apparatur möglich sein sollte. Es müssen jedoch erst die richtigen Parameter für diese Messung gefunden werden (weitere Reduktion der Probenmenge, weniger NaOH; festgelegt in Anhang, „Allgemeine Beschreibung verwendeter Untersuchungsmethoden“). Die Gasentwicklung ohne Zugabe von Natronlauge konnte nicht nachgewiesen werden und erfolgt wahrscheinlich zu langsam bzw. ist zu gering, um gemessen werden zu können.



## 5.5 Versuche mit Wasserzugabe 1

### 5.5.1 Ziel

Im Rahmen dieser Versuche sollte festgestellt werden, welchen Einfluss die Wasserzugabe zu den Flugascheproben hat. Wiederum sind dies nur orientierende Versuche, die der Planung der weiteren Vorgehensweise dienen sollen. Es soll der Einfluss der Wassermenge und der Reaktionszeit nachgewiesen werden.

### 5.5.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

- Mörser
- verschraubbare Plastikfläschchen (125 [ml])
- Laborwaage Technikum

### 5.5.3 Durchführung

In sechs Plastikfläschchen wurden je 50 [g] gemörserte Probe (MUL12; 10.12.05 – 07<sup>15</sup>) in ein 125 [ml] Plastikfläschchen eingewogen und jeweils zwei Fläschchen mit 10, 20 bzw. 30 Vol.-% Wasser versetzt. Die Proben wurden in den Fläschchen etwa alle 30 [min] per Hand geschüttelt. Die ersten drei Proben wurden nach einer Stunde, die letzten drei Proben nach zwei Stunden aus den Fläschchen entnommen und im Trockenschrank bei 105 [°C] für 24 [h] getrocknet. Danach wurden die Aschen laut Anhang, „Allgemeine Beschreibung verwendeter Untersuchungsmethoden“ behandelt und das Eluat auf seinen Chromgehalt untersucht.

### 5.5.4 Ergebnisse

Tabelle 15 - Ergebnisse Wasserzugabe 1

ProbenID	Probennummer	Proben- masse	Reaktions- zeit	Wasser- gehalt	Einwaage Eluat	Cr <sup>6+</sup>	Cr <sub>ges</sub>	Abnahme Cr <sup>6+</sup>
		[g]	[h]	[%]	[g]	[mg/l]	[mg/l]	[%]
10.12.05 - 07 <sup>15</sup>	0 (Nullprobe)	-	-	-	-	5,08	5,22	0
	1	50,00	2	10	9,360	2,63	2,77	48,2
	2	50,00	2	20	10,071	1,79	1,75	64,8
	3	50,00	2	30	10,072	1,37	1,51	73,0
	4	50,00	1	10	10,000	2,98	3,15	41,3
	5	50,00	1	20	10,002	2,14	2,31	57,9
	6	50,00	1	30	10,048	1,79	1,89	64,8



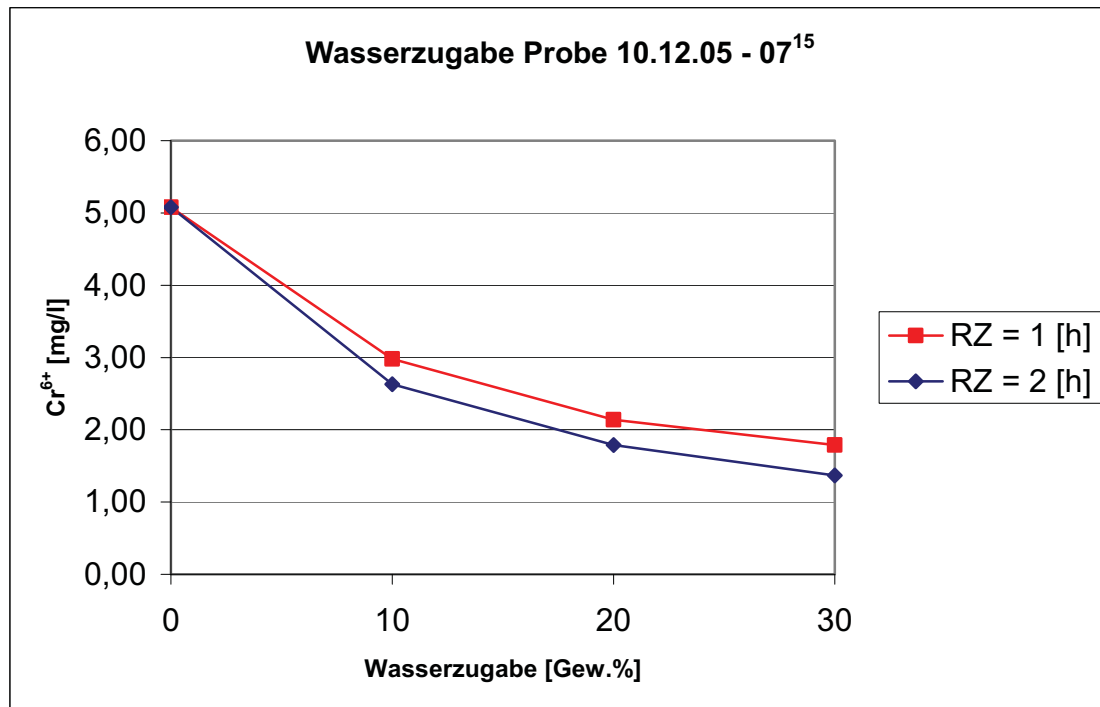


Diagramm 6 - Cr<sup>6+</sup> im Eluat bei Variation des Wassergehaltes (Wasserzugabe 1)

### 5.5.5 Diskussion

Aus den Ergebnissen kann man sowohl den Einfluss der Reaktionszeit, als auch den Einfluss der Wasserzugabe deutlich erkennen. Im Vergleich zur Nullprobe, deren Eluat 5,08 bzw. 5,22 [mg/l] Cr<sup>6+</sup> und Cr<sub>ges</sub> aufweist (Tabelle 13, S. 132), liegen die Messwerte bei Zugabe von Wasser um mindestens 1 [mg/l] bzw. über 40 % (Probe 4) niedriger. Außerdem kann man deutlich erkennen, dass die Belastung der Eluate mit steigender Wasserzugabe abnimmt und ihren niedrigsten Wert bei 30 % erreicht.

Nach zwei Stunden Reaktionszeit ist die Chrombelastung der Eluate um durchschnittlich 0,3 [mg/l] geringer als nach 1 Stunde. Alles in allem konnte das Versuchsziel erreicht und der Einfluss von Reaktionszeit und Wasserzugabe nachgewiesen werden.

## 5.6 Versuche mit Wasserzugabe 2

### 5.6.1 Ziel

Diese Versuche sollen den Einfluss der Wasserzugabe und der Reaktionszeit getrennt voneinander sichtbar machen.

## 5.6.2 Durchführung

Für die Versuche wurde die Probe MUL1 vom 29.10.05 – 22<sup>30</sup> verwendet. Diese weist im Schnitt einen Cr<sup>6+</sup>-Gehalt von 4,77 [mg/l] und einen Cr<sub>ges</sub>-Gehalt von 5,33 [mg/l] auf (Tabelle 13, S. 44). Es wurden jeweils 20 [g] trockene Probe mit der entsprechenden Wassermenge versetzt und im Mörser vermischt. Danach wurden die Proben in Plastikflaschen gefüllt und nach Ablauf der Reaktionszeit über Nacht im Trockenschrank (105 [°C]) gelagert, um die Reaktion „einzufrieren“. Danach wurden die Aschen laut Anhang, „Allgemeine Beschreibung verwendeter Untersuchungsmethoden“ behandelt und das Eluat auf seinen Chromgehalt untersucht.

## 5.6.3 Ergebnisse

Tabelle 16 - Ergebnisse Wasserzugabe 2

Bezeichnung	Wasserzugabe	Reaktionszeit	Cr <sup>6+</sup>	Cr <sub>ges</sub>	Abnahme Cr <sup>6+</sup>
	[%]	[h]	[mg/l]	[mg/l]	[%]
W1	0	1	4,76	5,01	0
W2	5	1	3,05	3,22	36,0
W3	10	1	2,56	2,63	46,3
W4	15	1	2,59	2,49	45,6
W5	20	1	3,15	3,22	33,8
W6	25	1	2,98	3,15	37,5
W7	30	1	3,29	3,33	30,9
W8	35	1	2,49	2,59	47,8
W9	40	1	2,21	2,24	53,7
1	20	0	2,31	2,45	51,5
2	20	0,5	2,17	2,21	54,4
3	20	1	1,96	1,93	58,8
4	20	2	1,72	1,82	64,0
5	20	3	1,30	1,51	72,8
6	20	4	1,51	1,58	68,4
7	20	5	1,58	1,75	66,9
8	20	6	1,75	1,86	63,2

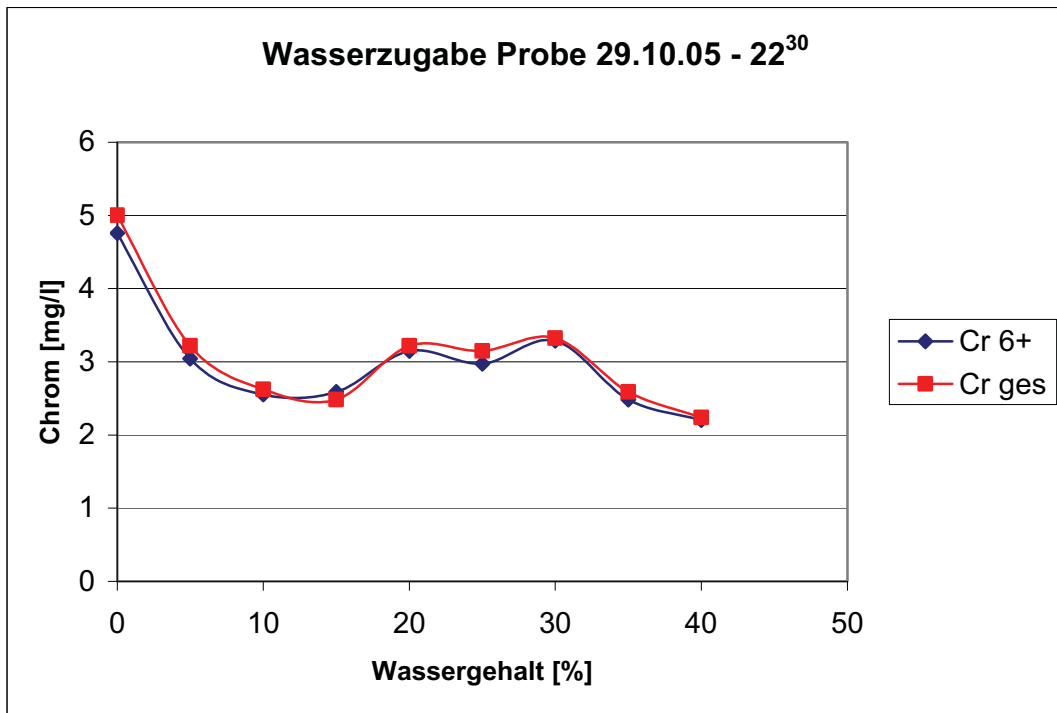


Diagramm 7 - Chrom im Eluat bei Variation des Wassergehaltes (Wasserzugabe 2)

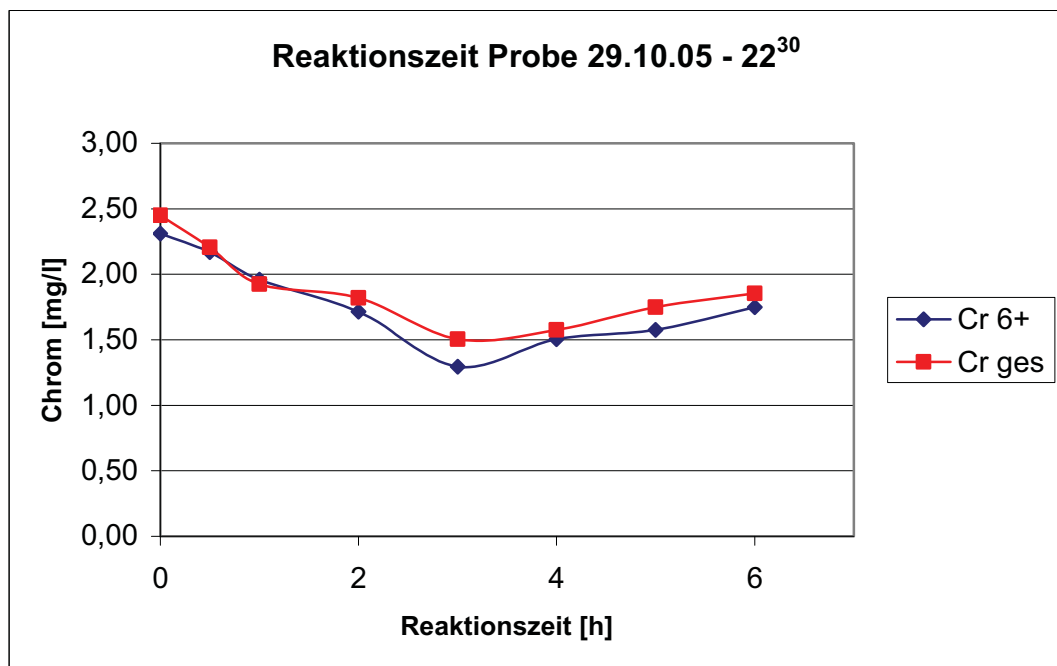


Diagramm 8 - Chrom im Eluat bei Variation der Reaktionszeit (Wasserzugabe 2)



### 5.6.4 Diskussion

Aus den Ergebnissen zeigt sich, dass mit zunehmender Wasserzugabe wie erwartet der Chromgehalt des Eluats sinkt. Zwischen 20 und 30 % jedoch kann man einen erneuten Anstieg des Chromgehaltes erkennen, der erst ab 35 % wieder abnimmt. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass durch die Änderung des Gefüges aufgrund der Wasserzugabe die Aufmahlung im Mörser nicht mehr ideal ist. Das bedeutet, dass man durch das Mörsern bei 20 bis 30 % Wasserzugabe aufgrund eines erhöhten Gleitens der Körner übereinander (durch Anlagerung von Wasser an den Körnern) nicht genügend neue Oberflächen für eine Reaktion des Aluminiums mit dem Wasser schaffen kann, wie in den Versuchen mit weniger Wasser. Die Reibung der Körner untereinander ist wahrscheinlich durch das Wasser herabgesetzt. Der erneute Abfall der Chromkonzentration ist durch folgenden Effekt zu erklären: ab ca. 35 % Wasser zeigte sich beim Mörsern, dass das Wasser wieder aus der Asche ausgepresst wurde. Das Gemisch war sehr schlecht homogenisierbar und verringerte sein Volumen um fast die Hälfte. Dabei bildeten sich feste Agglomerate, die nur schwer zerstoßen werden konnten. Dadurch ergab sich auch eine längere Trockenzeit der Ascheprobe, wodurch die Reaktionszeit wahrscheinlich wesentlich länger andauerte als in den ersten Fällen, wo das Pulver noch relativ locker und gut zu trocknen war.

Vergleicht man die gemörserten Proben mit den Ergebnissen der Wasserzugabe zu den ungemörserten Proben zeigt sich, dass bei einem niedrigen Wassergehalt (10 %, RZ = 1 h) die Abnahme der Chrom-Konzentration im Eluat um etwa 5 % höher ist. Dies kann auf die vermehrte Schaffung neuer Oberflächen und die dadurch angeregte Reduktion durch den entstehenden Wasserstoff zurückgeführt werden. Bei höheren Wassergehalten (ab 20 %, RZ = 1 [h]) ist die Belastung der Eluate der gemörserten Proben um einiges höher als die der ungemörserten Vergleichsproben. Offensichtlich kommt es durch die Aufmahlung auch zu einer stärkeren Mobilisierung des Chroms, ein Effekt der durch den angesprochenen verminderten Abrieb der Aluminiumoxidschicht bei höheren Wassergehalten nicht abgefangen werden kann. Im Hinblick auf die Versuche im Mischer empfehlen sich daher geringe Wassergehalte um 10 %, wobei durch den erhöhten Leistungseintrag möglicherweise auch höhere Wassergehalte möglich sind.

Die Versuche mit variierenden Reaktionszeiten zeigen, dass sich im Vergleich zur Nullprobe auch bei Versetzen der Probe mit Wasser im Mörser und sofortigem Trocknen eine Abnahme des Chromgehaltes im Eluat um fast die Hälfte ergibt. Dies kann auf die Nachreaktion der Probe im Trockenschrank zurückgeführt werden, da diese nicht sofort vollständig getrocknet wird. Im Diagramm 8 kann man deutlich die Abnahme der Chrombelastung mit fortschreitender Reaktionszeit sehen, der neuerliche Anstieg der Belastung im Eluat ab einer Zeit von drei Stunden könnte auf eine Remobilisierung des Chroms hindeuten, die aber im Verlauf der weiteren Versuche noch zu bestätigen ist.



## 5.7 Versuche mit Wasserzugabe 3

### 5.7.1 Ziel

Diese Versuche sollen den Einfluss der Wasserzugabe und der Reaktionszeit getrennt voneinander sichtbar machen.

### 5.7.2 Durchführung

Für die Versuche wurde die Probe MUL8 vom 19.10.05 – 15<sup>15</sup> verwendet. Diese wies im Schnitt aus den Eluatuntersuchungen einen Cr<sup>6+</sup>-Gehalt von 4,68 [mg/l] und einen Cr<sub>ges</sub>-Gehalt von 5,25 [mg/l] auf. Es wurden jeweils 20 [g] trockene Probe mit der entsprechenden Wassermenge versetzt und im Mörser vermischt. Danach wurden die Proben in Plastikflaschen gefüllt und nach Ablauf der Reaktionszeit direkt mit 100 [ml] Wasser für die Elution versetzt und somit auf den Trockenschrank verzichtet. Danach wurden die Aschen entsprechend den Vorgaben (Anhang, „Allgemeine Beschreibung verwendeter Untersuchungsmethoden“) behandelt und das Eluat auf seinen Chromgehalt untersucht.

### 5.7.3 Ergebnisse

Tabelle 17 - Ergebnisse Wasserzugabe 3

Bezeichnung	Wasserzugabe	Reaktionszeit	Cr <sup>6+</sup>	Cr <sub>ges</sub>	Abnahme Cr <sup>6+</sup>
	[%]	[h]	[mg/l]	[mg/l]	[%]
W1	0	1	4,31	4,38	0,0
W2	5	1	2,73	2,77	36,6
W3	10	1	2,00	2,00	53,7
W4	15	1	2,21	2,24	48,8
W5	20	1	2,35	2,38	45,5
W6	25	1	2,14	2,24	50,4
W7	30	1	2,35	2,35	45,5
W8	35	1	2,03	1,86	52,8
W9	40	1	1,61	1,68	62,6
W1	10	0	4,27	4,69	0,8
W2	10	1	2,87	3,05	33,3
W3	10	2	2,00	3,85	53,7
W4	10	3	2,14	2,28	50,4
W5	10	4	2,24	3,01	48,0
W6	10	5	1,61	3,75	62,6
W7	10	6	1,82	2,24	57,7



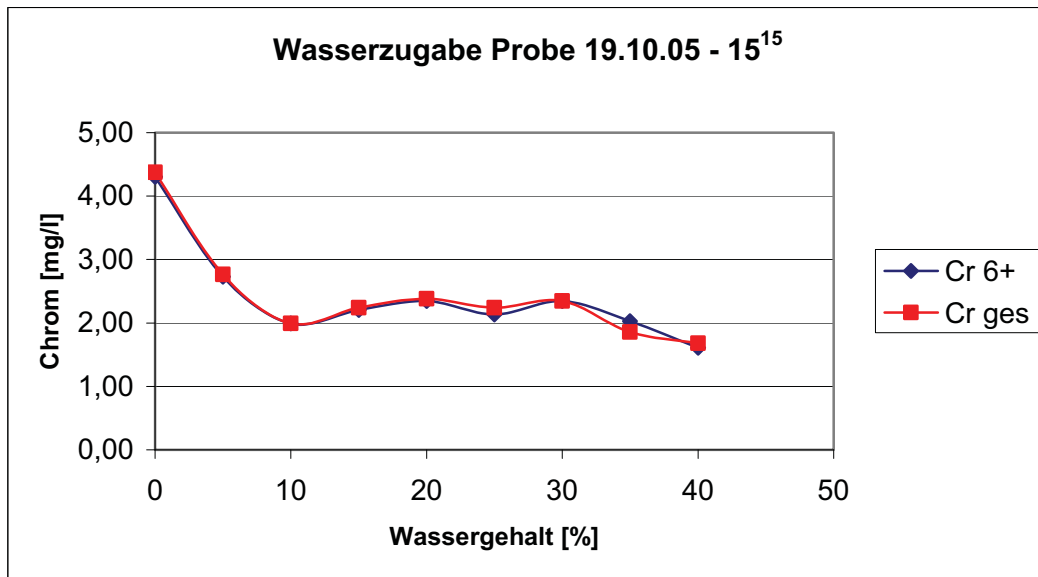


Diagramm 9 - Chrom im Eluat bei Variation des Wassergehaltes (Wassergabe 3)

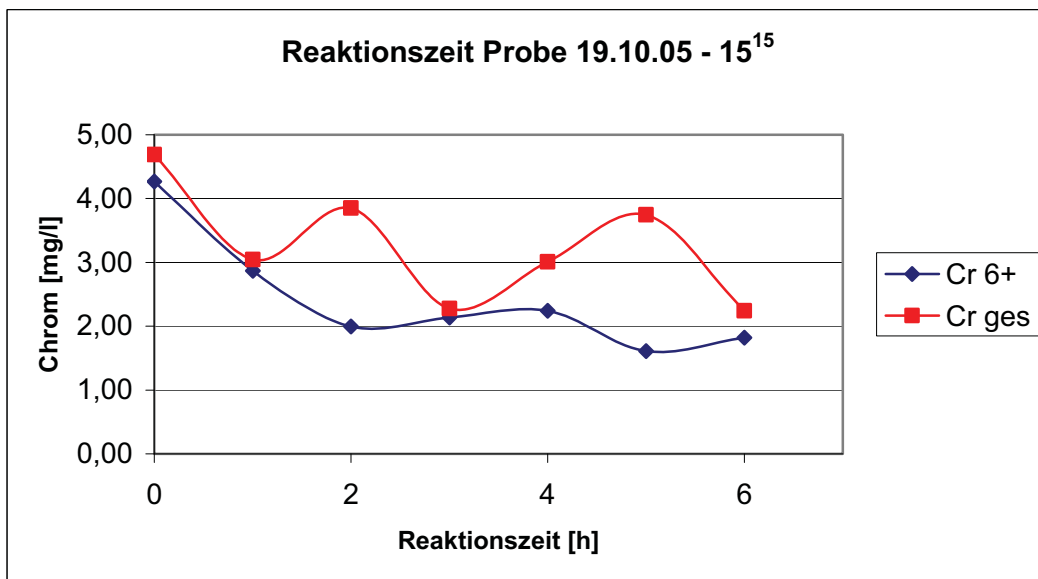


Diagramm 10 - Chrom im Eluat bei Variation der Reaktionszeit (Wassergabe 3)

### 5.7.4 Diskussion

Die Diagramme zeigen ein ähnliches Bild im Hinblick auf die Chromreduktion wie im vorherigen Versuch. Wiederum ist der Gehalt an  $Cr^{6+}$  im Eluat zwischen 10 und 15 % Wasser niedrig und steigt danach an, um sich dann bei 40 % Wasser auf seinen niedrigsten Wert einzupendeln. Der Verlauf über die Reaktionszeit zeigt ebenfalls ein ähnliches Bild, die auffällig hohen Werte für den  $Cr_{ges}$ -Gehalt bei den Reaktionszeiten 2, 4 und 5 [h] sind auf mangelhafte Küvetten zurückzuführen. Im Großen und Ganzen werden die Ergebnisse des



vorhergehenden Versuchs bestätigt und es zeigt sich, dass die Verwendung des Trockenschrankes als Mittel die Reaktion zu stoppen zu keiner qualitativen Beeinflussung der Ergebnisse führen sollte. Wenn die Trocknung jedoch konsequent bei allen Proben durchgeführt wird, ist die Vergleichbarkeit wiederhergestellt und das Handling wird stark vereinfacht.



## 6 Versuche im Technikum der ARP, Donawitz

### 6.1 Erkenntnisse aus den Laborversuchen

Aus den bisherigen Laborversuchen kann die folgende Vorgehensweise für die Versuche im EIRICH-Mischer bei der ARP (Aufbereitungs-, Recycling und Prüftechnik - GmbH) in Donawitz abgeleitet werden.

Zunächst müssen die aus Neumünster angelieferten Aschen chemisch untersucht und charakterisiert werden (RFA-Analysen, Feuchtebestimmung,  $\text{Cr}^{6+}$  im Eluat,  $\text{Al}^0$ ). Danach können die ersten Mischversuche beginnend mit der Einstellung der Mischparameter und ersten Versuchen zur Wasserzugabe durchgeführt werden. Aus den Laborversuchen empfehlen sich dafür Mischungen mit einem Wassergehalt zwischen 10 und 20 Gew.-%. Durch die Zugabe verschiedener Reduktionsmittel soll der Chrom-Gehalt im Eluat unter den Grenzwert gesenkt werden. Ein wichtiger Punkt ist auch die Untersuchung des in den Laborversuchen aufgetretenen Anstiegs in der Chrombelastung des Eluats nach längeren Reaktionszeiten. Außerdem sollen Versuche im Bereich des Aluminiumabbaus angestellt werden.

### 6.2 Proben

Die Proben (insgesamt 6 Big Bags) wurden vom Werk Neumünster an die ARP in Donawitz geschickt. Die Big Bags waren unterschiedlich gefüllt, von 1 bis 6 durchnummeriert und wurden über einen Zeitraum von mehreren Wochen genommen, wobei laut Herrn Jaritz (AEE) davon ausgegangen werden kann, dass jeweils zwei Proben zeitlich unmittelbar hintereinander gezogen wurden. Aufgrund dieser Ausgangslage war es notwendig, die Homogenität der Proben zu überprüfen, bevor mit Versuchen im Mischer der ARP begonnen werden konnte. Dazu wurden in einem ersten Schritt alle sechs Big Bags beprobt und mit Hilfe von RFA-Analysen (NUTECH) und Elutionsversuchen auf ihre Homogenität überprüft.

### 6.3 RFA-Analysen

Die Röntgenfluoreszenzanalyse bietet die Möglichkeit mit einer Messung die chemische Zusammensetzung einer Probe relativ genau zu ermitteln.

#### 6.3.1 Ziel

Die RFA-Analysen der sechs Proben FA1 bis FA6 sollen Aufschluss über die chemische Zusammensetzung und damit die Homogenität der Proben geben.



### 6.3.2 Durchführung

Die Analysen wurden von der Firma NUTECH, einem externen Prüflabor, welches standardmäßig die Aschen der AE&E untersucht, durchgeführt. Die Proben wurden bereits in Neumünster gezogen und der NUTECH zugesandt.

### 6.3.3 Ergebnisse

Die detaillierten Ergebnisse der RFA-Analysen sind in Tabellenform im Anhang angeführt.

### 6.3.4 Diskussion

Die folgenden Diagramme zeigen die wichtigsten Bestandteile der Flugaschen.

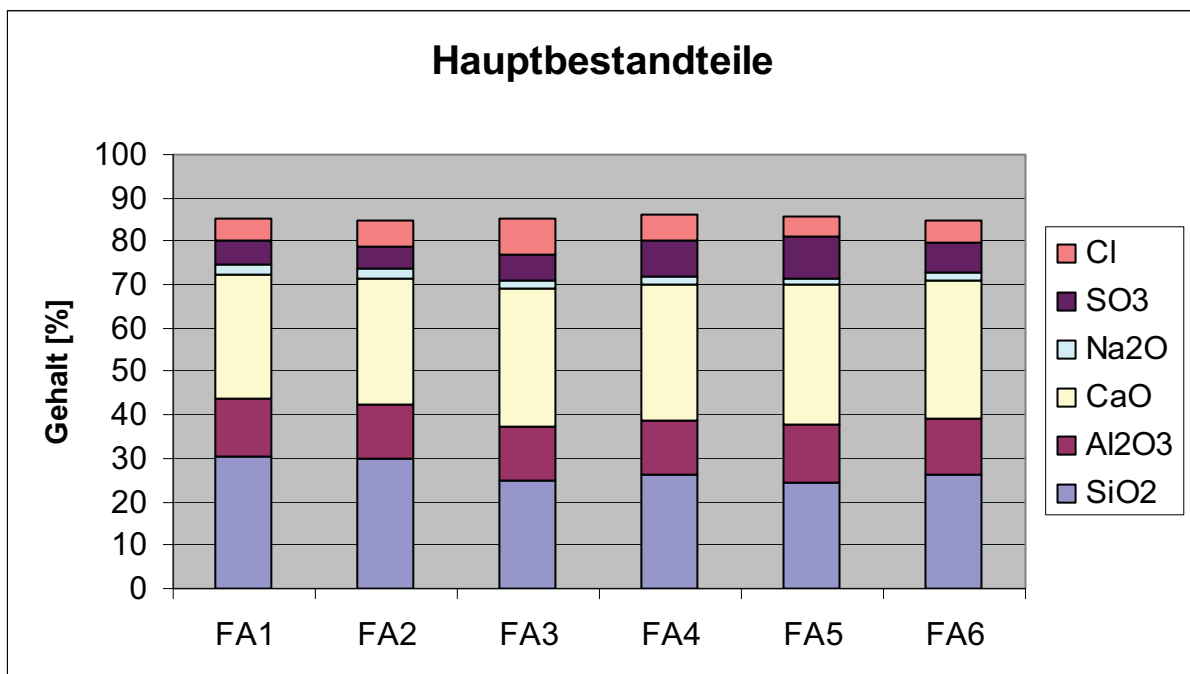


Diagramm 11 - Hauptbestandteile der Flugascheproben FA1 - FA6

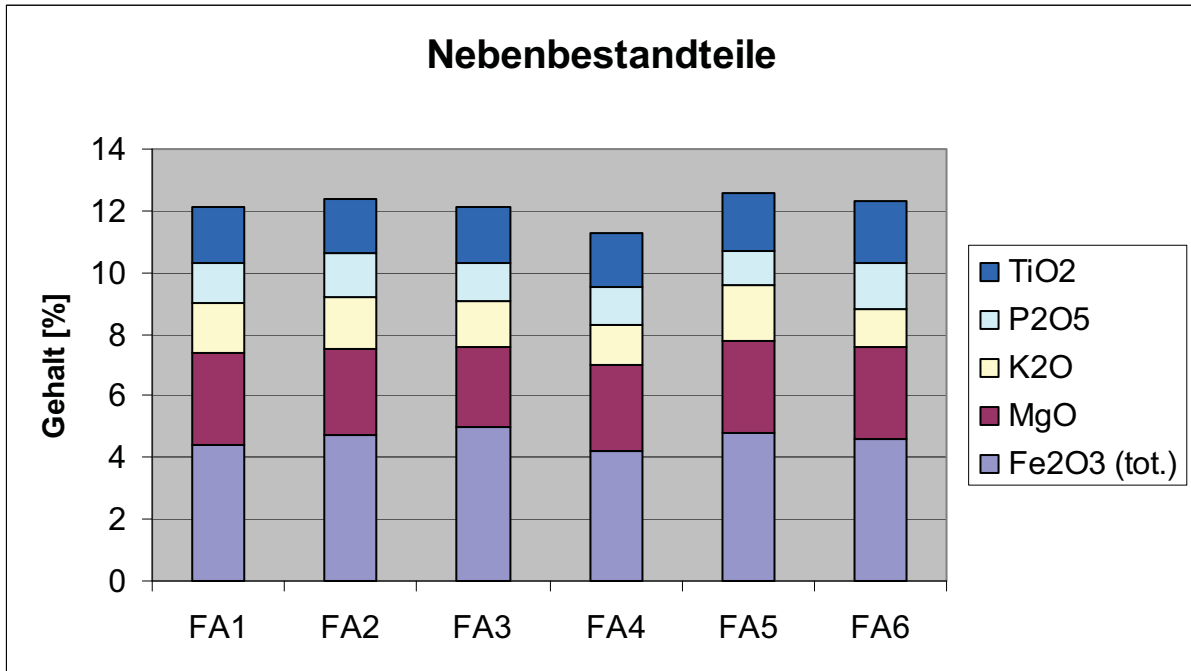


Diagramm 12 - Nebenbestandteile der Flugascheproben FA1 - FA6

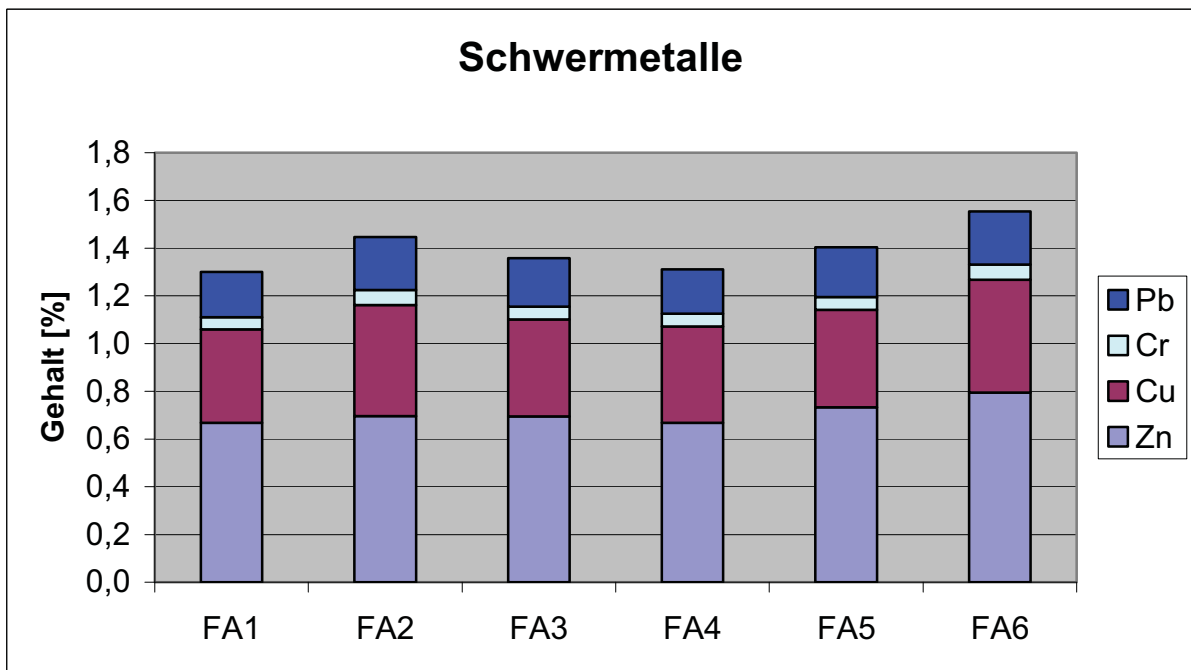


Diagramm 13 - Schwermetalle in den Flugascheproben FA1 - FA6

Die Flugaschen sind im Großen und Ganzen relativ homogen und weisen keine Auffälligkeiten im Vergleich zu den stärker variierenden Messwerten der zwölf Ascheproben MUL1 - MUL12 auf.



Der Anteil an  $\text{SiO}_2$  ist mit durchschnittlich 28 % etwas höher als bei den MUL-Proben,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist dagegen weniger vorhanden. Ebenfalls größer ist der Gehalt an  $\text{CaO}$ , eine Tatsache, die zusammen mit dem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt auf einen erhöhten Einsatz mineralischer Komponenten im Brennstoff hinweist. Die Schwefel- und Chlorgehalte sind im wesentlichen ähnlich zu den MUL-Proben, ein großer Unterschied besteht jedoch im  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt. Geht dieser bei den vorliegenden Proben nicht über 2 % hinaus so weisen die MUL-Proben hauptsächlich Gehalte um 6 % auf, teilweise von über 15 %. Analog dazu sind auch die Gehalte an Kalium in den vorliegenden Proben wesentlich geringer.

Bei den Spurenelementen fehlt in den Analysen der NUTECH Barium komplett, die restlichen Werte sind ähnlich zu den anderen Proben.

## 6.4 Elutionsversuche

### 6.4.1 Ziel

In dieser Versuchsreihe sollen die  $\text{Cr}^{6+}$  bzw.  $\text{Cr}_{\text{ges}}$ -Gehalte der Eluate der Ascheproben FA1 bis FA6 ohne Vorbehandlung mit Wasser oder Reduktionsmittel bestimmt werden.

### 6.4.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

Für eine Auflistung der verwendeten Geräte und Chemikalien siehe Anhang, „Allgemeine Beschreibung verwendeter Untersuchungsmethoden“.

### 6.4.3 Durchführung

Die Proben wurden von den Mitarbeitern der ARP aus jeweils einem Big Bag gezogen. Daraus ergeben sich insgesamt sechs Proben, deren Eluate auf ihren Chromgehalt hin untersucht wurden. Die Aschen wurden laut den entsprechenden (Anhang, „Allgemeine Beschreibung verwendeter Untersuchungsmethoden“) vorbereitet und analysiert.



## 6.4.4 Ergebnisse

Tabelle 18 - Chromgehalte der Flugascheproben FA1 - FA6

ProbenID	Probennummer	Einwaage	Cr <sup>6+</sup>	Cr <sub>ges</sub>	Cr <sup>6+</sup> absolut	Cr <sub>ges</sub> absolut
		[g]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Neumünster	FA1	10,006	0,87	0,87	3,05	3,05
	FA2	10,003	0,97	0,93	3,40	3,26
	FA3	10,003	0,72	0,76	2,52	2,66
	FA4	10,003	0,85	0,86	2,98	2,15
	<b>FA5*</b>	<b>10,000</b>	<b>1,04</b>	<b>1,10</b>	<b>3,64</b>	<b>3,85</b>
	FA6	10,001	0,70	0,71	2,45	2,49
Standardabweichung					0,47	0,61

## 6.4.5 Diskussion

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen erkennbare Unterschiede in der Chrombelastung der Eluate. Die maximale Chrombelastung weist Probe FA5 mit 2,60 [mg/l] Cr<sup>6+</sup> auf, während der Minimalwert mit 1,75 [mg/l] bei Probe FA6 liegt. Die Standardabweichung beträgt bei Cr<sup>6+</sup> 0,47 [mg/l], bei Cr<sub>ges</sub> 0,61 [mg/l]. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass die Proben zwar ähnlich sind, es von Big Bag zu Big Bag jedoch Unterschiede gibt. Aus diesem Grund wird für die Mischversuche zunächst nur ein Big Bag herangezogen (Big Bag 5, FA5), aus dem die jeweilige Menge an Probe für die Versuche an einem Tag gezogen wird. Die Probenmenge, die sich abhängig von der Zahl der durchzuführenden Versuche zwischen 10 und 30 [kg] bewegt, wird von Hand homogenisiert und eine Referenzprobe (Nullprobe) gezogen. Diese dient als Vergleichswert für die Versuche.

## 6.5 Feuchtebestimmung (09. Nov. 2006)

### 6.5.1 Ziel

Es soll die Feuchte des Materials aus Big Bag 5 (FA5) bestimmt werden.

### 6.5.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

- Laborwaage ARP
- Trockenschrank



### 6.5.3 Durchführung

Für die Bestimmung der Feuchte wurden drei verschiedene Proben über die Oberfläche des Materials verteilt genommen. Die Probenmenge, die sich im Bereich von ungefähr 60 [g] bewegte, wurde in Edelstahlschalen möglichst gleichmäßig verteilt und bei 105 [°C] im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz gelagert. Dabei wurde nach 1,5 [h] die erste Wiegung durchgeführt und eine halbe Stunde danach die zweite. Es zeigte sich, dass sich das Gewicht nicht wesentlich verändert hatte, weshalb angenommen werden konnte, dass die Proben vollständig getrocknet waren. Aus den gemessenen Werten konnte die Feuchte der Proben laut Formel 9 (S. 42) bestimmt werden.

### 6.5.4 Ergebnisse

Tabelle 19 - Feuchte der Flugascheprobe FA5

ProbenNr.	Behälter leer	Einwaage	1. Wiegung	2. Wiegung	Auswaage	Feuchte
	[g]					[%]
1	294,84	66,63	360,97	360,91	66,07	0,84
2	366,25	60,21	425,82	425,73	59,48	1,21
3	346,75	61,51	407,56	407,53	60,78	1,18
Mittelwert						<b>1,08</b>

### 6.5.5 Diskussion

Die Feuchte der drei gezogenen Proben liegt um ein Prozent. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Material nicht hygroskopisch ist, da angesichts der freien Lagerung der Big Bags in einer überdachten, aber seitlich offenen Halle die Feuchte relativ gering ist. Außerdem zeigt sich aus den Wiegungen, dass eine Probenmenge von rund 60 [g] nach etwa 2 [h] bereits vollständig getrocknet ist.



## 6.6 Mischparameter (06. Nov. 2006)

### 6.6.1 Ziel

In diesen ersten Versuchen im 30 [l] EIRICH-Mischer der ARP sollen die Parameter für die restlichen Mischversuche festgelegt werden.

### 6.6.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

- 30 [l] EIRICH-Mischer
- Laborwaage ARP
- Trockenschrank

### 6.6.3 Durchführung

Zunächst wurde aus Big Bag 5 (FA5) eine Probe von etwa 15 [kg] entnommen und per Hand homogenisiert. Aus dieser Probe wurden drei Einzelproben gezogen, die als Nullproben in der Ergebnistabelle aufscheinen. Danach wurden zwei Mischungen mit jeweils 3 [kg] Asche und 10 Gew.-% destilliertem Wasser (300 [g]) hergestellt, wobei erst die Flugasche in die Mischtrommel vorgelegt und dann der Mischer gestartet wurde. Die entsprechende Menge Wasser wurde dann über eine Öffnung unmittelbar nach dem Start des Mixers per Hand direkt in die Trommel gefüllt. Diese Vorgehensweise wurde auch bei allen nachfolgenden Versuchen im 30 [l] EIRICH-Mischer eingehalten. Nach Ablauf einer Mischzeit von 2, 4 und 6 [min] wurde der Mischer gestoppt und aus der Trommel eine Probe entnommen, die für 30 [min] in einer Edelstahlschale offen stehen gelassen wurde, um eine definierte Reaktionszeit sicherzustellen. Danach wurden die Proben in den Trockenschrank gegeben, um die Reaktion einzufrieren. Bei den Proben 9 und 10 wurde für Vergleichszwecke statt des Trockenschanks direkt das Eluat (10 [g] Probe auf 100 [ml] Wasser) angesetzt.

Die Drehzahl des Wirblers im EIRICH-Mischer lässt sich auf zwei fixe Drehzahlen A und B einstellen, wobei A für die langsame und B für die schnelle Drehzahl steht. Die genauen Werte der Drehzahlen müssen erst gemessen bzw. aus der Betriebsanleitung entnommen werden.



## 6.6.4 Ergebnisse

Tabelle 20 - Chromgehalte im Eluat (Proben vom 06. Nov. 2006)

ProbenNr.	Mischzeit	Wirbler	Reaktionszeit	Trockenschrank	Cr <sup>6+</sup>	Abnahme**
	[min]	[-]	[min]	[h]	[mg/l]	[%]
1	Nullprobe				3,43	-
2	Nullprobe				4,06	-
3	2	A	30	2	0,59	84,1
4	4	A	30	2	0,88	76,2
5	6	A	30	2	0,04*	98,9
6	2	B	30	2	0,66	82,2
7	4	B	30	2	0,65	82,4
8	6	B	30	2	0,62	83,2
9	4	A	30	-	0,95	74,3
10	4	B	30	-	0,67	81,9
11	Nullprobe				3,61	-
12	6	B	120	2	0,48	87,0

\* außerhalb des Messbereiches

\*\* bezogen auf den Mittelwert aus den drei Nullproben; Abnahme =  $(3,07 - Cr^{6+}) / 3,07 \cdot 100$  [%]

## 6.6.5 Diskussion

Die Cr<sup>6+</sup>-Bestimmung der Eluate der Nullproben zeigt, dass die Werte etwas auseinander liegen. Die Standardabweichung ist mit 0,33 [mg/l] jedoch deutlich geringer als bei den Proben aus den unterschiedlichen Big Bags. Es kann davon ausgegangen werden, dass durch ausreichende Homogenisierung der Ausgangsmenge an Asche die Vergleichbarkeit der Proben für die Mischversuche erreicht werden kann.

Bei der langsamen Wirblerdrehzahl A kann aus den gemessenen Werten keine Aussage getroffen werden, da sie völlig unterschiedlich sind. Man kann annehmen, dass durch die geringe Drehzahl die Durchmischung des Materials nicht ausreichend ist, weshalb die Probenahme in diesem Fall über die Ergebnisse entscheidet. Es dürften sich in der Mischtrommel Bereiche mit hohem Wassergehalt und solche mit geringem Wassergehalt ausbilden, was sich in den unterschiedlichen Chrom-Werten im Eluat widerspiegelt.



Bei der Wirblerdrehzahl B zeigt sich der zu erwartende Verlauf, nämlich eine Abnahme des Chromgehaltes im Verlauf der Mischzeit. Je länger das Material im Mischer ist, desto geringer ist der Chromgehalt, weil die Reaktionszeit länger und der Anteil der neu geschaffenen Oberflächen höher ist. Daraus ist ersichtlich, dass bei dieser Drehzahl offensichtlich eine weitgehende Homogenisierung des Materials stattfindet. Für die weiteren Versuche wird aus diesem Grund die Drehzahl B verwendet.

Die Proben 9 und 10 zeigen im Vergleich zu den entsprechenden Proben (4 & 7), die im Trockenschrank gelagert wurden, eine höhere Chrombelastung, was durch die Nachreaktion im Trockenschrank erklärt werden kann.

Probe 12 wurde erst nach 120 [min] Reaktionszeit in den Trockenschrank gegeben und hat einen wesentlich geringeren Chrom-Wert als die Vergleichsprobe nach 30 [min], ein erster Hinweis auf den Einfluss der Reaktionszeit auf den Chromgehalt.

## 6.7 Mischversuche (09. Nov. 2006)

### 6.7.1 Ziel

Durch die Herstellung einer Mischung im 30 l-EIRICH-Mischer soll der im vorigen Versuch bereits gezeigte Einfluss der Probentrocknung auf den  $\text{Cr}^{6+}$ -Gehalt abgeschätzt werden.

### 6.7.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

- 30 l EIRICH-Mischer
- Laborwaage ARP
- Trockenschrank

### 6.7.3 Durchführung

Als Probenmaterial wurde eine Mischung mit 20 Gew.-% Wasser hergestellt (1,5 [kg] Flugasche, 300 [g] destilliertes Wasser) und nach einer Reaktionszeit von 30 [min] für die verschiedenen Untersuchungen aufgeteilt. Eine Probe wurde im Trockenschrank bei 105 [°C] getrocknet, vier Proben wurden in den zur Elution verwendeten 125 [ml] Plastikflaschen mit je 100 [ml] Wasser versetzt, um die Chrom-Reduktion durch die Verdünnung zu stoppen und somit direkt das Eluat anzusetzen. Die Proben wurden dann von Donawitz ins Labor des Instituts für Verfahrenstechnik gebracht und nach 1 bzw. 5 Stunden in den Überkopfschüttler gegeben. Zwei weitere Proben wurden nach 3 bzw. 5 Stunden filtriert und getrocknet um die Aluminiumoxidation messen zu können. Außerdem wurde der  $\text{Al}^0$ -Gehalt der Nullprobe bestimmt.



## 6.7.4 Ergebnisse

In den folgenden beiden Tabellen findet man die Ergebnisse der Chrommessungen bzw. der Bestimmung des metallischen Aluminiums.

Tabelle 21 - Elutionseffekte und Trocknung (Proben vom 09. Nov. 2006)

ProbenNr.	Beschreibung	Trocken- schrank	Elution	Elution	Filtrieren & Trocknen	Cr <sup>6+</sup>	Al <sup>0</sup>	Abnahme Cr <sup>6+</sup>
			ohne Schüttler	Überkopf- schüttler		[mg/l]	[%]	[%]
1	Nullprobe	-	-	13:00	-	3,58	2,73	-
2	Trockenschrank	12:00	-	13:00	-	1,08	2,32	69,8
3	Abbau Al <sup>0</sup>	-	12:00	-	15:00	-	1,98	-
4	Abbau Al <sup>0</sup>	-	12:00	-	17:00	-	1,76	-
5	Cr-Elution	-	12:00	13:00	-	1,18	-	67,0
6	Cr-Elution	-	12:00	17:00	-	1,10	-	69,3

Tabelle 22 - Aluminiumgehalte (Proben vom 09. Nov. 2006)

Probe 09. Nov. (1)	Einwaage	H <sub>2</sub> -Menge	Al <sup>0</sup>
Bestimmung	[g]	[cm <sup>3</sup> ]	[%]
1	2,010	71,0	2,61
2	2,000	70,1	2,59
3	2,000	60,2*	2,23*
4	2,007	78,8	2,90
5	2,010	76,2	2,80
Mittelwert			<b>2,73</b>

\* unbeabsichtigter Gasverlust

## 6.7.5 Diskussion

Bei der 20 %-igen Mischung dieses Laborversuchs zeigt sich eine deutliche Abnahme der Chrom-Konzentration um fast 2,5 [mg/l], ein Wert, der dennoch um etwa 0,4 [mg/l] höher liegt als der bei einem Wassergehalt von 10 % gemessene Wert. Die Abnahme liegt bei rund 70 %, während die Abnahme beim geringeren Wassergehalt über 80 % lag. Der Grenzwert





von 0,1 [mg/l] ist auch in diesem Fall nicht zu erreichen. Ein geringerer Wassergehalt wirkt sich aber offensichtlich auf den Chrom-Gehalt im Eluat aus.

Probe 2 wurde bei 105 [°C] im Trockenschrank getrocknet und weist einen etwas geringeren  $\text{Cr}^{6+}$ -Wert auf, als die direkt eluierten Proben 5 und 6. Es zeigt sich wiederum der Einfluss der Nachreaktion auf die Chromkonzentration im Eluat. Probe 6 wurde 4 Stunden länger als Probe 5 eluiert und ist etwas weniger belastet, was auf eine Reaktion des Chroms im Eluat hinweist.

Ein ähnlicher Effekt zeigt sich auch beim Aluminium. Hier wird durch die 30 [min] Reaktionszeit und die Trocknung ein gewisser Anteil an metallischem Aluminium abgebaut (Proben 1 und 2), im Vergleich zur direkten Elution ist dieser Anteil jedoch geringer. Im Eluat ist die Abnahme des  $\text{Al}^0$ -Gehaltes wesentlich ausgeprägter als bei der Trocknung (Proben 3 und 4).

Es ist deshalb für die weiteren Versuche zu empfehlen, die Elutionszeit von 24 [h] genau einzuhalten. Aus diesem Grund bzw. weil die Proben von Donawitz zur Analytik ins Labor am Institut gebracht werden müssen, ist es ratsam, die Proben zu trocknen und dadurch eine kontrollierte Nachreaktion sicherzustellen. Außerdem ist für die Einwaage bei der Gasmessung bzw. für die  $\text{Cr}^{6+}$ -Bestimmung ohnehin trockene Asche notwendig. Somit sind die Proben inert und können - in Plastikfolie eingeschweißt - auch als Rückstellproben gelagert werden.

## 6.8 Mischversuche (13. Nov. 2006)

### 6.8.1 Ziel

Im Rahmen dieses Versuchs sollte der Einfluss verschiedener Mischzeiten und Wassergehalte auf die Chromreduktion und auf den Abbau metallischen Aluminiums gezeigt bzw. erstmals die Zugabe eines Reduktionsmittels erprobt werden.

### 6.8.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

- 30 [l] EIRICH-Mischer
- Laborwaage ARP
- Plastikflaschen 2 [l]
- Trockenschrank
- Eisen(II)-sulfat Heptahydrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )



### 6.8.3 Durchführung

Im 30 [l] EIRICH-Mischer wurden Mischungen mit 2 [kg] Flugasche und 25 und 30 % Wasser mit verschiedenen Mischzeiten von 3 und 6 [min] hergestellt. Außerdem wurde bei zwei Mischungen der Wassergehalt auf 20 % gesenkt und mit Zugabe von Eisen(II)-sulfat als Reduktionsmittel gearbeitet. Dabei wurde das Eisen(II)-sulfat vor der Zugabe in die Mischtrommel in der vorbereiteten Wassermenge aufgelöst. Nach Ablauf der entsprechenden Mischzeit wurden die Mischungen jeweils in 2 [l] Plastikgefäße gefüllt und mit einer Glasplatte abgedeckt im Trockenschrank bei 70 [°C] eingelagert. Dadurch sollte ein Auskühlen der Proben verhindert und Bedingungen wie sie im Silo zu erwarten sind eingestellt werden. Nach Ablauf der Reaktionszeit von 30 [min], 24 [h] und 48 [h] wurden die Plastikgefäße aus dem Trockenschrank entnommen und mit einem Probenstecher beprobt. Nach 48 [h] wurde das gesamte Material aus dem Kunststoffgefäß entleert und eine optische Beurteilung der Aschen durchgeführt bzw. aus der gesamten Probemenge die 48 [h] Probe gezogen.

### 6.8.4 Ergebnisse

Tabelle 23 - Chromgehalte im Eluat (Proben vom 13. Nov. 2006)

ProbenNr.	Wassergehalt	Mischzeit	Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Probe 1 (30 min)	Probe 2 (24 h)	Probe 3 (48 h)
	[%]	[min]	[%]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
0	Nullprobe; Cr <sup>6+</sup> -Gehalt: 3,15 [mg/l]			-	-	-
1	20	6	0	0,74	-	-
2	25	3	0	0,06	0,1	0,07
3	25	6	0	0,08	0,06	0,19
4	30	3	0	0,06	0,05	0,08
5	30	6	0	0,04*	0,09	0,16
6	20	3	0,5	0,02*	0,02*	0,06
7	20	3	2	0,01*	0,02*	1,08

\* außerhalb des Messbereiches



Tabelle 24 - Aluminiumgehalte (Proben vom 13. Nov. 2006)

ProbenNr.	Wassergehalt	Mischzeit	Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Probe 1 (30 min)	Probe 2 (24 h)	Probe 3 (48 h)
	[%]	[min]	[%]	[%]	[%]	[%]
0	Nullprobe, Al <sup>0</sup> -Gehalt: 3,21 [%]			-	-	-
1	20	6	0	-	-	-
2	25	3	0	2,49	1,39	1,06
Abnahme Al <sup>0</sup>				22,4	56,7	67,0
3	25	6	0	2,41	1,30	0,81
Abnahme Al <sup>0</sup>				24,9	59,5	74,8
4	30	3	0	2,70	1,14	0,77
Abnahme Al <sup>0</sup>				15,9	64,5	76,0
5	30	6	0	2,73	1,15	0,68
Abnahme Al <sup>0</sup>				15,0	64,2	78,8
6	20	3	0,5	-	-	-
7	20	3	2	-	-	-

Tabelle 25 - Optische Beurteilung nach 48 [h] (Proben vom 13. Nov. 2006)

ProbenNr.	Wassergehalt	Mischzeit	Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Beurteilung
	[%]	[min]	[%]	[-]
2	25	3	0	Material dampft, rieselfähig, Kunststoffbehälter durch Überdrehen selbst entleert, geringer Bodensatz, hoher Feinanteil mit wenigen ca. 1 [cm] großen Agglomeraten, Agglomerate mit geringem Kraftaufwand händisch zerkleinerbar
3	25	6	0	Material dampft, rieselfähig, Kunststoffbehälter durch Überdrehen selbst entleert, kein Bodensatz, wenig Agglomerate, händisch zerkleinerbar
4	30	3	0	Material dampft, bedingt rieselfähig, Hälfte des Materials bleibt in Kunststoffbehälter hängen, durch Rütteln entleerbar, mehr und teilweise harte Agglomerate



5	30	6	0	Material dampft, rieselfähig, teilweise sehr harte Agglomerate
6	20	3	0,5	Material dampft leicht, erscheint feucht, rieselfähig, wenig Bodensatz, wenige große Agglomerate, leicht zerkeinerbar
7	20	3	2	Wie Probe 6
Anmerkung: Bei allen Proben zeigt sich, dass manche der gebildeten Agglomerate nach dem Abkühlen und nach längerer Zeit der Lagerung an der Luft teilweise sehr hart werden und händisch nicht mehr zu zerkleinern sind.				

### 6.8.5 Diskussion

Die Ergebnisse der  $\text{Cr}^{6+}$ -Messungen zeigen, dass durch Zugabe von 25 bzw. 30 Gew.-% Wasser eine deutliche Reduktion der Chromkonzentration im Eluat erreicht werden kann. Die Messwerte bleiben über 48 [h] annähernd konstant und schwanken im Bereich um den Grenzwert. Niedrigere Chromkonzentrationen im Eluat können durch Zugabe von Eisen(II)-sulfat auch bei einem geringeren Wassergehalt von 20 % und einer kürzeren Mischdauer erreicht werden. Der Vergleichswert mit 20 % Wasser liegt deutlich über der mit 25 bzw. 30 % Wasser erreichbaren Konzentration im Eluat. Daraus kann man schließen, dass bei höherer Wassermenge die Chromreduktion stärker ist.

Bezieht man in diese Betrachtung die Ergebnisse der letzten beiden Versuche mit ein, so ist festzuhalten, dass bei Wassergehalten über 25 % der Grenzwert ohne Zugabe von Reduktionsmittel erreicht werden kann. Im Hinblick auf die Lagerfähigkeit und auf die Transportkosten durch Einbringen von zusätzlichem Wasser ist aber eine Reduktion der Wassermenge erwünscht. Wie in Kapitel 6.6 (S. 63) gezeigt, ist bei 10 % Wasser der Chromgehalt zwar nicht unter den Grenzwert absenkbar, er ist aber geringer als bei 20 %. Das Optimum hinsichtlich Chromreduktion und möglichst geringer Wassermenge liegt daher im Bereich von 10 bis 20 % Wasser, wobei der Grenzwert durch Zugabe von Reduktionsmittel erreicht werden könnte. Durch weitere Versuche gilt es nun die erforderliche Mindestmenge an Eisen(II)-sulfat bzw. Wasser festzulegen.

Der erhöhte Werte bei Probe Nummer 7 nach 48 [h] kann durch die Veränderung in der Art der Probenahme erklärt werden.

Vergleicht man die Werte des  $\text{Al}^0$ -Gehaltes, so sieht man, dass die Abnahme des metallischen Aluminiums bei einem geringeren Wassergehalt anfangs schneller vor sich geht. Während die Mischungen mit 25 % Wasser nach einer halben Stunde Reaktionszeit etwa 0,75 % Aluminium abgebaut haben, liegt dieser Wert bei den 30 % Mischungen bei etwa 0,5 % Abnahme. Interessanterweise sind die Werte nach 24 [h] Reaktionsdauer bei den 30 % Mischungen niedriger, was darauf hindeutet, dass die Reaktion erst nach einer gewissen Zeit anspringt und dann bei einem höheren Wassergehalt (höherer Feuchte) besser abläuft.



Im folgenden Diagramm wird die Rate des Aluminiumabbaues gegen die Zeit aufgetragen. Die Abbaurate wird anhand folgender Formel berechnet:

$$\text{Al-Abbau [\%]} = \frac{\text{Al}^0_{\text{Nullprobe}} - \text{Al}^0_{\text{Messwert Probe}}}{\text{Al}^0_{\text{Nullprobe}}} * 100 \quad (10)$$

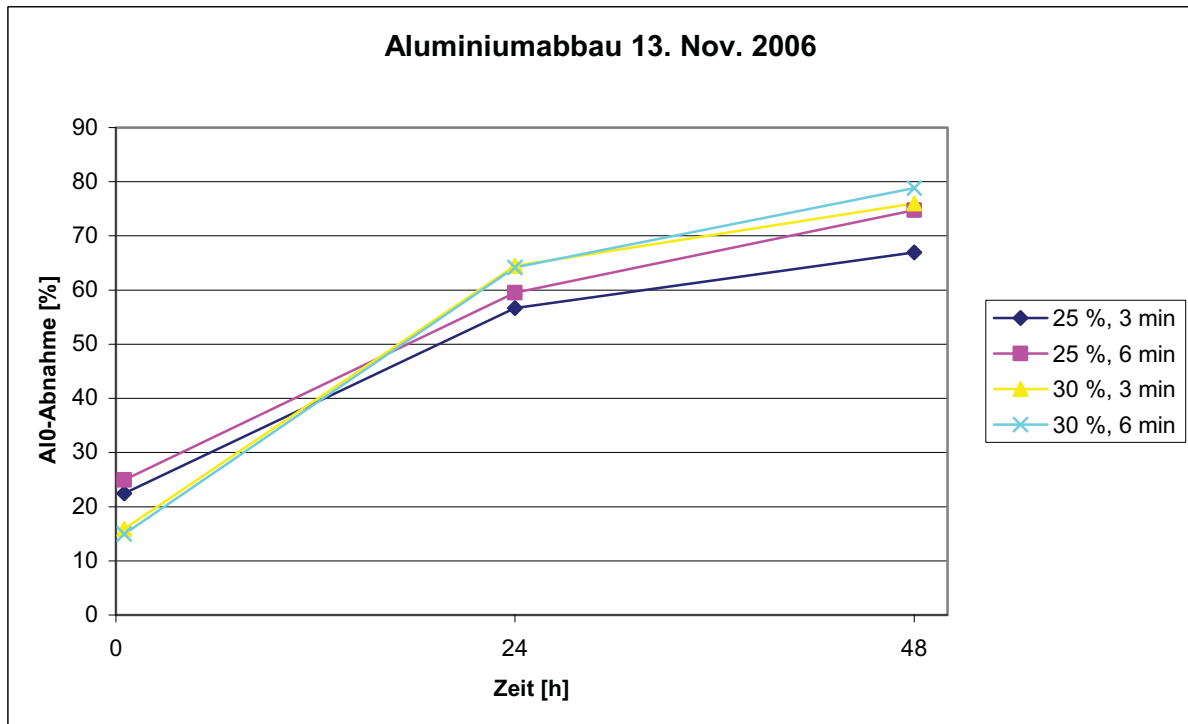


Diagramm 14 - Aluminiumabbau (Proben vom 13. Nov. 2006)

In Diagramm 14 kann man den anfänglich rascheren Abbau des Aluminiums bei den trockeneren Mischungen deutlich erkennen, aber auch die höhere Abbaurate nach den ersten 24 [h].

Außerdem wird nach 48 [h] der Einfluss der Mischzeit auf den Aluminiumabbau deutlich. Es zeigt sich, dass bei gleicher Feuchte aber längerer Mischdauer der erreichte Endgehalt an metallischem Aluminium geringer ist, wodurch der Einfluss der Schaffung neuer Oberflächen deutlich wird. Um eine Reaktion des Wassers mit dem Aluminium zu ermöglichen, muss die schützende Oxidschicht von den aluminiumhaltigen Körnern abgetragen werden, was durch Reibung zwischen den Körnern während des Mischens verursacht wird. Daraus kann geschlossen werden, dass bei längerer Dauer des Mischvorganges das Aluminium anfangs schneller abgebaut wird, ein Effekt der mit zunehmendem Wassergehalt jedoch geringer wird, da durch die höhere Feuchte im Material weniger Reibung auftritt. Dies äußert sich dadurch, dass die Aluminiumwerte bei 30 % Wasser und unterschiedlichen Mischzeiten nicht so weit auseinander liegen, wie bei den 25 % Mischungen.

Der Effekt des anfänglich rascheren Abbaus des metallischen Aluminiums durch Schaffung neuer Oberflächen wird jedoch durch die höhere Feuchte bei Fortschreiten der Reaktionsdauer überlagert und äußert sich in niedrigeren  $Al^0$ -Werten nach 24 bzw. 48 [h] bei den Mischungen mit mehr Wasser.

Die optische Beurteilung lässt keine Schlüsse auf das Verhalten im Silo zu, da das Material in den Plastikflaschen nicht verdichtet wurde. Unter diesen Voraussetzungen bleibt es zwar rieselfähig, bildet aber auch hier bereits teilweise Agglomerate, die bei der Lagerung im Silo zu Problemen führen können.

## 6.9 Ionenchromatographie (13. Nov. 2006)

### 6.9.1 Ziel

Die Eluate der Proben aus dem letzten Versuch (Kapitel 6.8, „Mischversuche (13. Nov. 2006)“) wurden mittels Ionenchromatographie im Labor der AE&E auf ihren Gehalt an anderen Schwermetallen neben  $Cr^{6+}$  untersucht. Dadurch soll sichergestellt, dass die Grenzwerte für die Obertagedeponierung bei anderen Schwermetallen eingehalten werden können.

### 6.9.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

- Spritzenfilter (45 [ $\mu$ m])
- Plastikfläschchen (125 [ml])

### 6.9.3 Durchführung

Die Eluate wurden mit 45 [ $\mu$ m] Spritzenfiltern filtriert und in 125 [ml] Plastikfläschchen zur AE&E gebracht, wo sie analysiert wurden.

### 6.9.4 Ergebnisse

Die Probenbezeichnungen in folgender Tabelle sind an die Bezeichnungen in Tabelle 23 (S. 68) angelehnt. Die Werte für  $Cr^{6+}$  stammen ebenfalls aus dieser Tabelle und sind zu Vergleichszwecken angeführt. Alle anderen Messwerte wurden von der AE&E übermittelt.



Tabelle 26 - Schwermetalle im Eluat (Proben vom 13. Nov. 2006)

ProbenNr.	Cr <sup>6+</sup>	Cr <sub>ges</sub>	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Al
[mg/l]										
2 (30 min)	0,06	0,057	0,012	< 0,01	< 0,01	0,025	< 0,01	< 0,01	< 0,01	3,02
3 (30 min)	0,08	0,065	0,012	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	8,22
4 (30 min)	0,06	0,062	0,013	< 0,01	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	11,85
5 (30 min)	0,04*	0,064	0,013	< 0,01	< 0,01	0,15	< 0,01	< 0,01	0,01	8,88
6 (30 min)	0,02*	0,068	0,012	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	12,89
7 (30 min)	0,01*	0,054	0,13	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	16,56
2 (24 h)	0,10	0,105	0,013	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	16,04
3 (24 h)	0,06	0,091	0,014	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	10,03
4 (24 h)	0,05	0,076	0,015	< 0,01	< 0,01	0,05	< 0,01	< 0,01	0,02	15,11
5 (24 h)	0,09	0,093	0,015	0,02	< 0,01	0,03	< 0,01	< 0,01	< 0,01	13,10
6 (24 h)	0,02*	0,066	0,014	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	17,63
7 (24 h)	0,02*	0,073	0,017	0,02	< 0,01	0,05	< 0,01	< 0,01	0,015	18,35
2 (48 h)	0,07	0,104	0,014	0,01	< 0,01	0,03	< 0,01	< 0,01	< 0,01	10,3
3 (48 h)	0,19	0,18	0,014	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	3,97
4 (48 h)	0,08	0,124	0,013	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	5,32
5 (48 h)	0,16	0,197	0,016	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	6,11
6 (48 h)	0,06	0,11	0,014	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	8,49
7 (48 h)	1,08	1,10	0,012	< 0,01	< 0,01	0,03	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,13

\* außerhalb des Messbereiches

### 6.9.5 Diskussion

Die gemessenen Werte für Cr<sup>6+</sup> sind im Großen und Ganzen mit den ionenchromatographisch bestimmten Cr<sub>ges</sub>-Werten der AE&E vergleichbar, da sie bis auf wenige Ausnahmen geringer sind als die Cr<sub>ges</sub>-Werte. Die Konzentrationen der anderen Schwermetalle in den Eluaten liegen unter den vorgegebenen Grenzwerten für die Obertagedeponierung in Deutschland und stellen somit kein Problem dar.



## 6.10 Mischversuche (27. Nov. 2006)

### 6.10.1 Ziel

Im Rahmen dieses Versuchs sollte die erforderliche Mindestmenge an Wasser und an Reduktionsmittel festgelegt werden. Durch Vorwärmung des Materials sollte eine bessere Reaktion im Hinblick auf die Chrom-Reduktion erreicht werden.

### 6.10.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

- 30 [l] EIRICH-Mischer
- Laborwaage ARP
- Plastikflaschen 2 l
- Trockenschrank
- Eisen(II)-sulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )

### 6.10.3 Durchführung

Es wurden vier verschiedene Mischungen hergestellt wobei die Flugasche und das benötigte Wasser auf jeweils 80 [°C] vorgewärmt wurden. Die Probe wurde direkt aus der Mischtrommel gezogen und an der Luft für die Dauer der Reaktionszeit stehen gelassen. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die Proben getrocknet und analysiert.

### 6.10.4 Ergebnisse

Tabelle 27 - Chromgehalte im Eluat (Proben vom 27. Nov. 2006)

ProbenNr.	Wassergehalt	$\text{Fe}_2\text{SO}_4$	Mischzeit	Reaktionszeit	$\text{Cr}^{6+}$
	[%]	[%]	[min]	[h]	[mg/l]
0	Nullprobe; $\text{Cr}^{6+}$ -Gehalt: 3,08 [mg/l]				
1	10	0,1	6	0,5	0,05
2	10	0,25	6	0,5	0,25
3	15	0,1	6	0,5	0,07
4	15	0,25	6	0,5	0,97
5	15	0,5	6	0,5	0,00*

\* außerhalb des Messbereiches





## 6.10.5 Diskussion

Aus den gemessenen Werten ist ersichtlich, dass die  $\text{Cr}^{6+}$ -Konzentration im Eluat durch Zugabe von 0,5 Gew.-% Eisen(II)-sulfat zur Mischung unter die Nachweisgrenze gesenkt werden konnte. Es zeigt sich jedoch auch, dass die Werte teilweise stark streuen und entgegen der Annahme bei größeren Reduktionsmittelgehalten (0,25 %) auch deutlich über den anderen Werten liegen können. Dies könnte auf eine nicht ausreichende Verteilung des Eisen(II)-sulfates in der Mischung hindeuten.

Die optimale Mischung hinsichtlich Chromreduktion stellt in diesem Fall die mit 15 % Wasser und 0,5 % Eisen(II)-sulfat dar.

## 6.11 Mischversuche (11. Dez. 2006)

### 6.11.1 Ziel

Im Rahmen dieses Versuchs sollten die Ergebnisse des letzten Mischversuchs vom 27. November 2006 verifiziert und die Wirksamkeit der gefundenen Mischung mit 15 % Wasser und 0,5 % Eisen(II)-sulfat hinsichtlich Chromreduktion erneut gezeigt werden.

### 6.11.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

- 30 [l] EIRICH-Mischer
- Laborwaage ARP
- Plastikflaschen 2 l
- Trockenschrank
- Eisen(II)-sulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )

### 6.11.3 Durchführung

Es wurden drei Mischungen (2 [kg] Flugasche) mit jeweils 15 % Wasser und 0,5 % Eisen(II)-sulfat hergestellt, die dann in drei separate Kunststoffbehälter gefüllt wurden. Die Asche und das Wasser wurden dabei auf je 80 [°C] vorgewärmt und in die Mischtrommel gegeben. Die Kunststoffbehälter wurden für die Dauer der Reaktionszeit im Trockenschrank bei 70 [°C] eingelagert und nach Ablauf der Reaktionsdauer beprobt, indem der gesamte Inhalt einer Plastikflasche im Probenteiler heruntergeteilt wurde. Dadurch sollte eine repräsentative Probenahme gewährleistet werden. Die entnommene Probenmenge wurde im Trockenschrank bei 105 [°C] getrocknet, die restliche Menge wieder in das Plastikgefäß zurückgefüllt und bei 70 [°C] für die weitere Dauer der Reaktionszeit eingelagert, welche auf insgesamt 96 [h] verlängert wurde.



## 6.11.4 Ergebnisse

Tabelle 28 - Chromgehalte im Eluat und Al<sup>0</sup>-Gehalte (Proben vom 11. Dez. 2006)

ProbenNr.	Wassergehalt	Mischzeit	Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Probe 1 (30 min)	Probe 2 (48 h)	Probe 3 (96 h)	Probe 1 (30 min)	Probe 2 (48 h)	Probe 3 (96 h)
	[%]	[min]	[%]	Cr <sup>6+</sup> [mg/l]	Cr <sup>6+</sup> [mg/l]	Cr <sup>6+</sup> [mg/l]	Al <sup>0</sup> [Gew.-%]	Al <sup>0</sup> [Gew.-%]	Al <sup>0</sup> [Gew.-%]
0	Nullprobe; Cr <sup>6+</sup> -Gehalt: 3,10 [mg/l]; Al <sup>0</sup> -Gehalt: 3,46 %								
1	15	6	0,5	0,00*	0,02*	0,05	2,76	1,54	1,30
Abnahme Al <sup>0</sup>							23,1	55,5	62,4
2	15	6	0,5	0,01*	0,02*	0,04*	2,56	n.b.	n.b.

\* außerhalb des Messbereiches

n.b. ... nicht bestimmt

## 6.11.5 Diskussion

Die gemessenen Werte decken sich mit den Ergebnissen des vorhergegangenen Versuchs dahingehend, dass durch Zugabe von 0,5 % Eisen(II)-sulfat bei einem Wassergehalt von 15 % die Cr<sup>6+</sup>-Konzentration im Eluat wieder deutlich unter dem Grenzwert liegt, wodurch die Wirksamkeit dieser Mischung hinsichtlich Chromreduktion nachgewiesen werden konnte. Es zeigt sich jedoch eine leichte Zunahme der Chromkonzentration nach 96 h, was auf eine Remobilisierung hindeuten könnte. Dies muss in jedem Fall weiter untersucht werden.

Hinsichtlich des Gehaltes an metallischem Aluminium kann man feststellen, dass der Abbau anfangs ähnlich rasch wie bei den 25 % Mischungen vonstatten geht. Durch die geringere Feuchte ist jedoch der Wert nach 48 [h] Lagerung bereits wesentlich niedriger als bei Mischungen mit mehr als 25 % Wasser. Für 96 [h] Stunden liegen leider keine Vergleichswerte mit den feuchteren Mischungen vor.



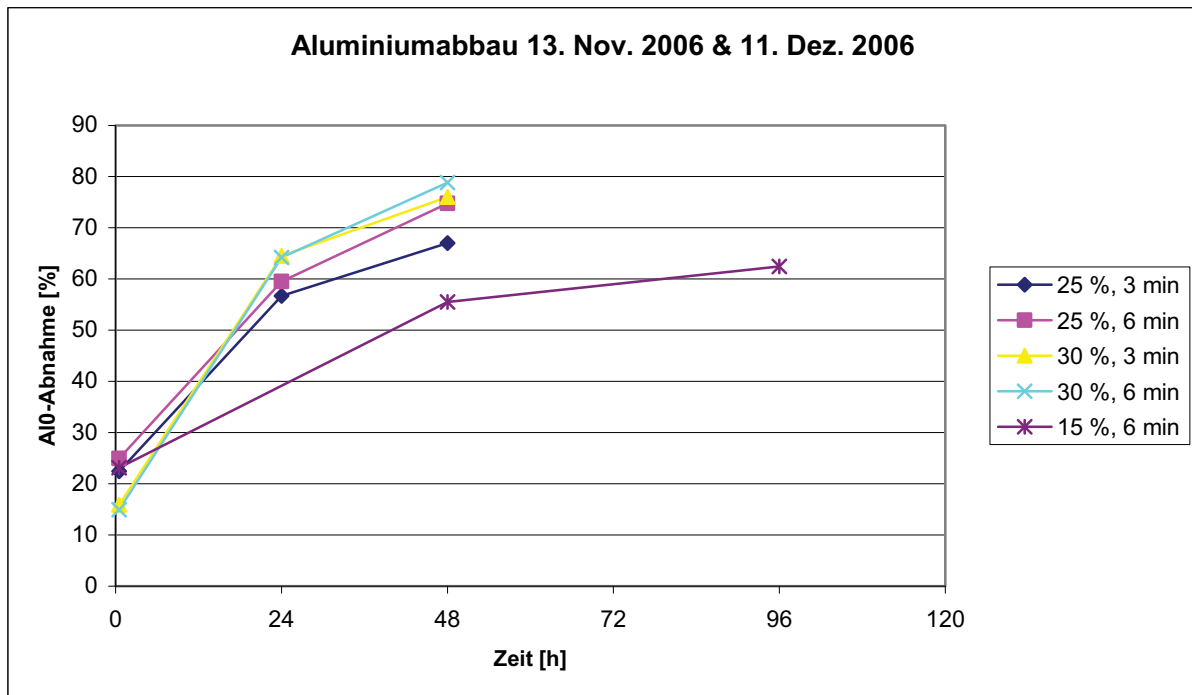


Diagramm 15 - Aluminiumabbau (Proben vom 13. Nov. &amp; 11. Dez. 2006)

## 6.12 Temperaturverläufe (13. Nov. – 11. Dez. 2006)

### 6.12.1 Ziel

Während der letzten Versuche wurde parallel die Temperaturentwicklung in den Mischungen gemessen, um einen Eindruck vom Verlauf der exothermen Reaktion des Aluminiums zu bekommen. Dadurch sollen die Einflüsse von Feuchte, Mischdauer und Vorwärmung deutlich werden.

### 6.12.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

- 30 [l] EIRICH-Mischer
- Plastikflaschen 2 l
- Temperaturfühler

### 6.12.3 Durchführung

Es wurden mehrere Mischungen mit unterschiedlichen Wassergehalten und Mischzeiten bzw. mit und ohne Vorwärmung hergestellt. Die Wassergehalte bewegen sich in dem Bereich, der in den vorherigen Versuchen als optimal bestimmt wurde. Mit dem Material wurde unmittelbar nach dem Mischvorgang jeweils eine 2 [l] Plastikflasche randvoll gefüllt und ein Messfühler mittig in der Probe platziert. Dann wurde der Verlauf der Erwärmung des Materials aufgezeichnet und für die Auswertung herangezogen.



## 6.12.4 Ergebnisse

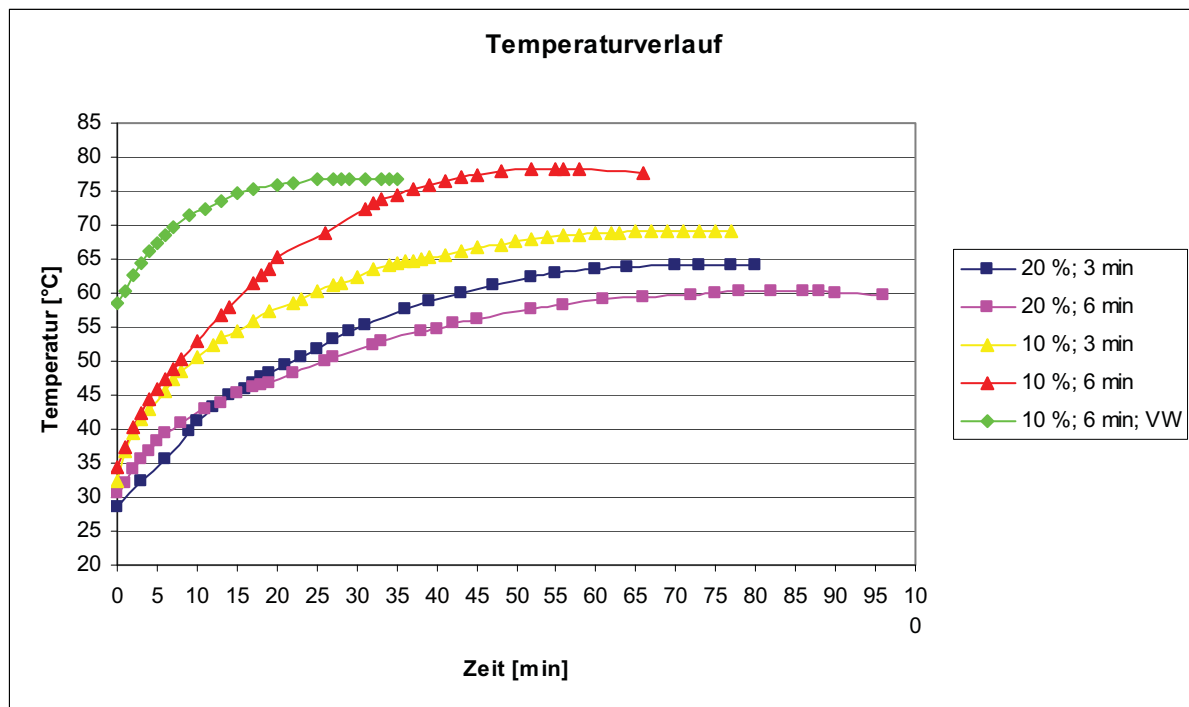


Diagramm 16 - Temperaturverläufe

## 6.12.5 Diskussion

Betrachtet man zunächst den allgemeinen Trend, so wird deutlich, dass die Erwärmung bei den trockeneren Proben stärker ist, was auf eine stärkere Reaktion des Aluminiums mit dem Wasser hindeutet. Dies ist einerseits bedingt durch die geringere Feuchte und damit einer geringeren Wärmeaufnahme des Wassers in der Mischung, andererseits durch die vermutete Schaffung zusätzlicher neuer Oberflächen bei trockenerem Mischen. Betrachtet man die 10 % Mischungen wird der Mischzeiteinfluss sehr deutlich. Durch den Leistungseintrag über eine längere Zeit werden mehr Oxidschichten abgetragen und die Reaktion schneller und stärker. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der vorherigen Versuche, wonach der Aluminiumabbau - zumindest anfänglich - positiv durch trockenere und längere Mischung des Materials beeinflusst wird.

Interessant ist jedoch der offensichtlich umgekehrte Trend bei der 20 % Mischung. Hier erreicht man durch längere Mischung niedrigere Temperaturen, woraus man schließen kann, dass hier durch die höhere Feuchte die Reaktion bereits teilweise im Mischer abläuft, was auch durch die höhere Ausgangstemperatur bestätigt wird. Im Verlauf der Reaktion steht dann weniger reaktive Oberfläche zur Verfügung, wodurch die Erwärmung nicht in dem Ausmaß stattfindet wie bei der kürzer gemischten Probe. Man kann daraus schließen, dass bei höherer Feuchte die Schaffung neuer Oberflächen während des Mischens nicht so ausgeprägt ist, weil die Reibung durch das zugegebene Wasser herabgesetzt wird. Zusätzlich dazu führt die höhere Feuchte zu einer vermehrten Reaktion im Mischer selbst,



wodurch der Verlauf der Erwärmung nach dem Mischen nicht so ausgeprägt ist. Vergleicht man dazu die Ergebnisse aus Tabelle 24 (S. 69) und nimmt man an, dass sich dieser Trend bei höherer Feuchte fortsetzt, so sieht man, dass bei 30 % die Unterschiede des Aluminiumabbaus hinsichtlich Mischzeit tatsächlich nicht sehr groß sind, was diese Theorie bestätigt.

Ebenfalls deutlich ist der Einfluss der Vorwärmung auf die Reaktionsdauer zu erkennen. Es kommt zwar zu keiner Erhöhung der Reaktionstemperatur aber zu einer deutlichen Verkürzung der Reaktionsdauer um fast die Hälfte. Dadurch kann ein schnellerer Abbau des Aluminiums und eine raschere Reduktion des Chroms erreicht werden.

Hält man die Ergebnisse dieser Untersuchungen fest, lassen sich zusammenfassend folgende Schlüsse ziehen:

- niedrigerer Wassergehalt führt zu höherer Erwärmung (Oberflächenschaffung, Wärmekapazität Wasser)
- längere Mischdauer bei niedrigem Wassergehalt führt zu stärkerer Erwärmung (Oberflächenschaffung)
- längere Mischdauer bei höherem Wassergehalt führt zu geringerer Erwärmung (Reaktion im Mischer)

## 6.13 Feuchtebestimmung (11. Dez. 2006)

### 6.13.1 Ziel

In diesem Versuch soll die Feuchte einer vorgewärmten Mischung direkt nach dem Mischen bzw. nach verschiedenen Reaktionszeiten bestimmt werden.

### 6.13.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

- 30 [l] EIRICH-Mischer
- Trockenschrank
- Plastikflaschen 2l
- Laborwaage ARP

### 6.13.3 Durchführung

Es wurde eine Mischung mit 2 [kg] vorgewärmter Flugasche und 15 % Wasser (beide 80 [°C]) hergestellt. Danach wurde direkt nach dem Mischen eine Probe gezogen bzw. eine 2 [l] Plastikflasche befüllt und im Trockenschrank bei 70 [°C] eingelagert. Nach einer halben



Stunde wurde die Plastikflasche beprobt, die restliche Menge offen an der Luft gelagert und nach weiteren 30 bzw. 60 [min] die Feuchte bestimmt.

### 6.13.4 Ergebnisse

ProbenNr.	Beschreibung	Behälter leer	Einwaage	Auswaage	Feuchte
		[g]	[g]	[g]	[%]
1	nach Mischen	20,96	21,89	19,1	12,7
2	nach Reaktionszeit in TS	20,95	22,81	20,18	11,5
3	30 min nach TS, offen	20,74	25,03	22,41	10,5
4	60 min nach TS, offen	20,75	25,4	22,9	9,8

### 6.13.5 Diskussion

Geht man von einer Ausgangsfeuchte von 1 % aus, dann zeigt sich, dass unmittelbar nach dem Mischen der Wassergehalt von ursprünglich 16 % auf 12,7 % gefallen ist. Nach der Reaktionszeit im Trockenschrank sind durch die Reaktion des Aluminiums mit dem Wasser einerseits und durch Abdampfverluste an der Oberfläche andererseits bereits weitere 1,2 % verloren gegangen. Dieser Trend setzt sich auch bei offener Lagerung fort, da durch die Temperatur der Mischung Wasser verdunstet wird. Nach insgesamt 1,5 [h] ist die Feuchte unter 10 % gefallen, wobei bei durchgehender Lagerung im Trockenschrank dieser Wert noch geringer sein müsste.

Es kommt daher durch die Wärmeentwicklung der Aluminiumreaktion und die daraus resultierenden Temperaturen bis zu einem gewissen Grad zu einer selbstständigen Trocknung der Probe. Dieser Effekt kann für die vollständige Trocknung genutzt werden, da ein nicht unwesentlicher Teil des Wassers bereits während der Reaktionszeit entfernt wird. Eine weitere Auswirkung, die zur Abnahme der Feuchte führen kann, sind Reaktionen des Wassers mit gewissen Aschekomponenten, die durch Hydratbildungen und Einbindung in verschiedene Kristallstrukturen Wasser binden, welches dann im Zuge der Feuchtebestimmung bei 105 [°C] nicht ausgetrieben und erfasst werden kann.

Es zeigt sich aber, dass eine eventuelle Trocknung des Materials relativ unproblematisch durchführbar sein müsste, da keine Hygroskopie festgestellt werden konnte und - zumindest das oberflächlich angelagerte - Wasser bei 105 [°C] leicht entfernt werden kann.



## 6.14 Siloverhalten (16. Jan. 2007)

### 6.14.1 Ziel

In dieser Versuchsreihe soll einerseits die Eignung der Aschemischungen zur Lagerung im Silo und im Rahmen eines Langzeitversuchs die Remobilisierung von  $\text{Cr}^{6+}$  untersucht werden.

### 6.14.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

- 30 [l] EIRICH-Mischer
- Stahlrohre DN 100, 700 [mm] lang
- Plastikflaschen 2 l
- Trockenschrank
- Eisen(II)-sulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )

### 6.14.3 Durchführung

Zunächst wurden im EIRICH-Mischer mehrere 2 [kg] Mischungen mit 15 Gew.-% Wasser und unterschiedlichen Eisen(II)-sulfat-Gehalten hergestellt. Diese Mischungen wurden in die auf 700 [mm] zugeschnittenen Stahlrohre gefüllt und entweder durch Stampfen oder am Rütteltisch mehrmals während des Befüllens verdichtet. Die Stahlrohre wurden anschließend liegend im Trockenschrank bei 70 [°C] ohne Abdeckung für 48 [h] eingelagert. Danach wurden Materialproben aus der Randzone der Stahlrohre entnommen, wobei versucht wurde immer einen 5 [cm] tiefen Bereich über den gesamten Querschnitt zu entnehmen. Die Stahlrohre wurden dann bei einem Drittel ihrer Länge durchgeschnitten und aus der Mitte der Rohre wiederum Proben gezogen. Diese wurden getrocknet und zur Analyse im Labor eingeschweißt.

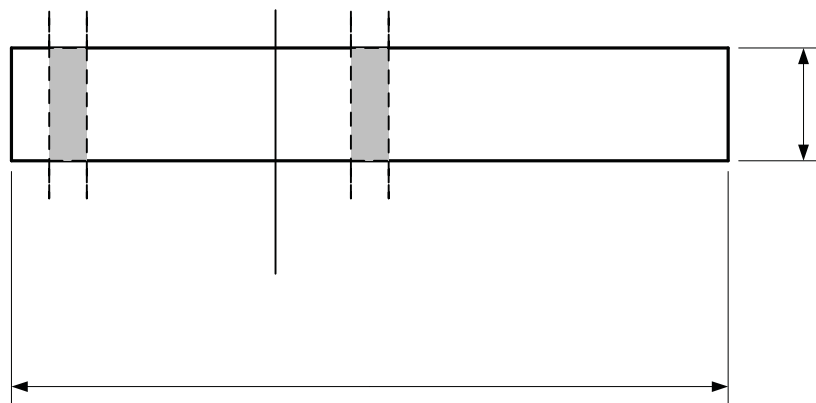


Abbildung 8 - Probenahmestellen Siloverhalten

Für die Langzeitproben wurden drei Mischungen mit jeweils 15 Gew.-% Wasser und 0,5 Gew.-% Eisen(II)-sulfat hergestellt und mit einer Glasplatte abgedeckt im Trockenschrank bei 70 [°C] gelagert und nach der entsprechenden Reaktionsdauer beprobt.

Außerdem wurde von einer Eluatprobe (P5/R) der Abdampfrückstand bestimmt, indem der Kolben offen unter dem Abzug stehen gelassen wurde. Vor und nach dem Verdunsten des Wassers wurde der Kolben gewogen, um die Salzfracht zu bestimmen.

### 6.14.4 Ergebnisse

Tabelle 29 - Chromgehalte und Feuchte (Proben vom 16. Jan. 2007)

Probe	Feuchte	Eisen(II)-sulfat	Behandlung	Beprobung	Cr <sup>6+</sup>	Feuchte
	[%]	[%]	[-]	[-]	[mg/l]	[%]
P7	15	0	Gerüttelt	Rand	0,10	3,5
				Mitte	0,00*	8,0
P5	15	0,5	Gerüttelt	Rand	0,69	3,8
				Mitte	0,09	8,2
P6	15	0	Gestampft	Rand	0,98	2,8
				Mitte	0,09	8,9
P4	15	0,5	Gestampft	Rand	0,83	2,9
				Mitte	0,75	9,5

\* außerhalb des Messbereiches

Tabelle 30 - Remobilisierung von Cr<sup>6+</sup> (Proben vom 16. Jan. 2007)

#### Feuchte Lagerung

ProbenNr.	Wasser-gehalt	Mischzeit	Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Probe 1 (9 d)	Probe 2 (16 d)	Probe 3 (32 d)
	[%]	[min]	[%]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
0	Nullprobe; Cr <sup>6+</sup> -Gehalt: 3,10 [mg/l]					
1	15	6	0,5	0,38	0,60	0,83

#### Trockene Lagerung

ProbenNr.	Wasser-gehalt	Mischzeit	Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Probe 1 (27.11.2006)	Probe 2 (29.01.2007)
2	15	6	0,5	0,00*	0,01*

\* außerhalb des Messbereiches





Tabelle 31 - Bestimmung des Abdampfrückstandes

ProbenNr.	Wasser- gehalt	Mischzeit	Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kolben leer	Kolben + Probe	Kolben - Probe nach Abdampfen	Abdampfrückstand
	[%]	[min]	[%]	[g]	[g]	[g]	[%]
P5/R	15	6	0,5	115,725	135,699	116,104	<b>1,9</b>

## 6.14.5 Diskussion

### 6.14.5.1 Siloverhalten

Nach Ablauf der 48 [h] zeigte sich, dass die Asche in den Rohren stark abgebunden hat und Material nur schwer aus den Rohren entnommen werden kann. Die gerüttelten Proben sind etwas lockerer, Probenmaterial kann aber auch dabei nur durch einigen Kraftaufwand aus dem harten Material herausgebrochen werden. Die Fließfähigkeit ist nicht mehr gegeben. Lange Lagerzeiten im Silo sind aufgrund dieser Ergebnisse sehr bedenklich und nicht empfehlenswert.

Die Messwerte für Cr<sup>6+</sup> im Eluat streuen sehr stark und lassen keinen Schluss auf die Reaktionen im Stahlrohr zu. Die Ergebnisse sind in diesem Fall nicht interpretierbar und deuten auf Unregelmäßigkeiten bei der Probenahme bzw. -vorbereitung hin. Tatsächlich zeigt sich folgender interessante Sachverhalt im Laufe genauerer Untersuchungen. Bei der Probenahme aus den Stahlrohren konnten durch das Abbinden der Aschemischung nur große Agglomerate mit einem geringen Feinanteil entnommen werden. Diese wurden laut DIN-Norm unter eine Größe von 1 [cm] gebrochen und die entstandene Mischung aus Agglomeraten und Feinanteil zur Bestimmung der Cr<sup>6+</sup>-Konzentration im Eluat herangezogen. Durch Siebung dieser Mischung mit 5 [mm] Siebmaschenweite und getrennter Elution der Grob- bzw. Feinfraktion, konnte der Einfluss der Korngröße auf das Ergebnis der Elution deutlich gemacht werden. Dabei wies das Eluat der Fraktion < 5 [mm] eine Chromkonzentration von 0,88 [mg/l] auf, während die Grobfraktion nur 0,03 [mg/l] verzeichnete. Die Belastung der Eluate kann durch die Bildung von unterschiedlich feuchten Bereichen und variierenden Diffusionswegen des Wassers im Stahlrohr verschieden stark sein. Dadurch sind die Verteilung der Ionen und die Reduktion des Chroms in manchen Bereichen größer als in anderen. Außerdem zeigt sich während des Mischens, dass Eisen(II)-sulfat dazu neigt, größere Agglomerate in der Mischung und Anbackungen an Stahloberflächen zu bilden. Es könnte also zusätzlich der Effekt auftreten, dass die Agglomerate bereits nach dem Mischen mehr Eisen(II)-sulfat enthalten als die Feinfraktion.

Dieser Effekt ist bei den bisherigen Eluatversuchen vernachlässigbar, da dabei nur wenige Agglomerate entstanden, die teilweise beim Transport wieder zerfallen waren.



Vergleicht man die Feuchte der Randzonen mit durchschnittlich 3,2 % mit den Proben aus der Rohrmitte (8,7 %), so zeigt sich, dass die Feuchte erwartungsgemäß in der Rohrmitte länger gehalten werden konnte als am Rand. Lässt man zunächst das Eisen(II)-sulfat außer Acht, weisen gerüttelte Proben im Schnitt am Rand eine höhere Feuchte auf als die gestampften Proben. Diese sind aber wiederum in der Rohrmitte feuchter als in den Randzonen.

Tabelle 32 - Feuchtevergleich (Proben vom 16. Jan. 2007)

Behandlung	Beprobung	Feuchte P5	Feuchte P7	Feuchte Durchschnitt
[-]	[-]	[%]	[%]	[%]
Gerüttelt	Rand	3,8	3,5	<b>3,6</b>
	Mitte	8,2	8,0	<b>8,1</b>
		Feuchte P4	Feuchte P6	Feuchte Durchschnitt
Gestampft	Rand	2,9	2,8	<b>2,9</b>
	Mitte	9,5	8,9	<b>9,2</b>

Es zeigt sich, dass der Gradient der Feuchteverteilung über die Rohrlänge bei gestampften Proben größer ist als bei gerüttelten. Diese sind dichter und behindern die Diffusion und Nachlieferung von Wasser aus der Rohrmitte zu den Randzonen. Die höhere Dichte der gestampften Proben bestätigt den beschriebenen, optischen Eindruck bei der Probenahme.

Betrachtet man nun noch den Effekt der Eisensulfatzugabe, so zeigt sich, dass die Proben mit Eisen(II)-sulfat durchwegs etwas feuchter sind als Probe ohne Eisensulfat. Die zusätzliche Feuchte, die durch das Heptahydrat eingebracht wird, beträgt theoretisch rund 0,23 %. Abgesehen von Messungenauigkeiten äußert sich dieser Anteil größtenteils auch in den gemessenen Feuchten.

$$\begin{aligned}
 \text{Feuchte}_{\text{Eisensulfat}} [\%] &= \text{Menge}_{\text{Eisensulfat}} \frac{7 * \text{MM}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{MM}_{\text{Fe}} + \text{MM}_{\text{S}} + 4 * \text{MM}_{\text{O}} + 7 * \text{MM}_{\text{H}_2\text{O}}} \\
 &= 0,5 * \frac{126}{151,8 + 126} = \mathbf{0,23 [\%]}
 \end{aligned}
 \tag{11}$$

#### 6.14.5.2 Langzeitversuche

Die Langzeitversuche zeigen eine sehr deutliche Zunahme der Chrombelastung im Eluat über die Zeit. Es kommt daher zu einer Remobilisierung des Chroms bei feuchter Lagerung der Asche. Im Gegensatz dazu ist bei trockener Lagerung der Aschemischung kein Anstieg der  $\text{Cr}^{6+}$ -Belastung des Eluats nachweisbar.



Da der Mechanismus der Chromreduktion in der Asche noch nicht vollständig geklärt ist, kann man über die tatsächlichen Gründe nur spekulieren. Es könnte sein, dass durch die Zugabe von Eisen(II)-sulfat das  $\text{Cr}^{6+}$  in der Asche nur teilweise reduziert und in unlösliche Form überführt wird. Der restliche Anteil an löslichem Chrom wird während der Analytik durch den vorhandenen Überschuss an  $\text{Fe}^{2+}$  maskiert und im Eluat selbst reduziert. Bei feuchter Lagerung der Asche kommt es zu einem schleichenden Abbau von  $\text{Fe}^{2+}$ , welches in wässriger Lösung unter Anwesenheit von Luftsauerstoff in dreiwertiger Form stabiler ist. Dadurch wird der stöchiometrische Überschuss langsam verbraucht und steht bei der Elution nicht zur Verfügung. Aus diesem Grund kann der in der Asche verbliebene Anteil an nicht reduziertem  $\text{Cr}^{6+}$  in Lösung gehen und führt zu den erhöhten Messwerten bei längerer Lagerung. Bei der getrockneten Asche bleibt der Überschuss an  $\text{Fe}^{2+}$  in der Asche vorhanden und kann somit auch nach längerer Zeit noch als Redoxreagens wirken.

Da die trockene Lagerung zwar im Silo, nicht aber auf der (Obertage-)Deponie realisiert werden kann, gilt es nun, diesen Effekt entweder durch Verwendung eines anderen, stärkeren Reduktionsmittels zu verhindern oder durch geeignete Maßnahmen sicherzustellen, dass sämtliches in der Asche vorhandene  $\text{Cr}^{6+}$  reduziert wird und in dieser unlöslichen Form auch bei feuchter Lagerung stabil bleibt.

#### 6.14.5.3 Abdampfrückstand

Die löslichen Bestandteile wie Salze und andere Ionen aus der Asche, die ins Eluat gehen und die Salzfracht bilden, liegen unter 2 % und damit unterhalb des zulässigen Grenzwertes für die Obertagedeponierung in Deutschland.

## 6.15 $\text{SO}_2$ -Versuche (26. Jan. & 22. Feb. 2007)

### 6.15.1 Ziel

In dieser Versuchsreihe sollte die Wirksamkeit von schwefeliger Säure, also in Wasser gelöstem  $\text{SO}_2$ , als Reduktionsmittel untersucht werden.

### 6.15.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

- 30 [l] EIRICH-Mischer
- Trockenschrank
- Schwefelige Säure (6 % Lösung)
- Plastikfläschchen (125 [ml])



### 6.15.3 Durchführung

Um die Versuche durchführen zu können, musste zunächst im Labor die schwefelige Säure hergestellt werden. Dies erfolgte laut den festgelegten Vorgaben (Anhang, „Allgemeine Beschreibung verwendeter Untersuchungsmethoden“).

Vor der Durchführung der Mischversuche wurden die entsprechenden Lösungen im Labor hergestellt und in 125 [ml] Plastikfläschchen aufbewahrt. Dabei wurden die Proben vom 26.01.2007 nur bis jeweils 100 [ml] mit Wasser aufgefüllt und dann verschraubt, weshalb durch Reaktion des Sulfitions mit dem Luftsauerstoff ein gewisser Verbrauch während der Lagerung gegeben ist. Das Sulfitssystem reagiert sehr empfindlich auf Sauerstoff, wird an der Luft sehr schnell zu  $\text{SO}_4^{2-}$  oxidiert und steht als Reduktionsmittel nicht mehr zur Verfügung. Deshalb ist auch ein entsprechender Umgang mit der Lösung erforderlich.

$$\text{wegreagiertes SO}_3 = \frac{25 [\text{ml}] * 0,21}{1000 \left[ \frac{\text{ml}}{1} \right] * 22,414 \left[ \frac{1}{\text{mol}} \right]} = 0,00023 [\text{mol}] \quad (12)$$

Dies entspricht bei der geringsten  $\text{SO}_3$ -Konzentration (Probe W1) einer Menge von ca. 3 %, die durch die Reaktion im Plastikfläschchen verloren gegangen ist. Die Minderung des Sulfitgehaltes in der Lösung kann daher aufgrund der Signifikanz bei den Werten der  $\text{SO}_3$ -Menge in der Tabelle unberücksichtigt bleiben.

Die vorbereiteten Lösungen wurden unmittelbar nach dem Start des Mischvorganges mit der entsprechenden Menge an destilliertem Wasser, welches zur Einstellung der gewünschten Feuchte erforderlich war, vermischt und zügig in den Mischer eingebracht. Nach Ablauf der Mischzeit wurde aus der Mischtrommel eine Probe entnommen und für 30 [min] offen an der Luft gelagert, bevor die Proben nach Ablauf dieser Reaktionszeit im Trockenschrank bei 105 [°C] getrocknet und für die Analytik eingeschweißt wurden.

Da die Vermutung bestand, dass die  $\text{SO}_3$ -Lösung während des Mischens relativ schnell ausgasen könnte, wurden einige Proben durch Zugabe von Natronlauge auf einen pH-Wert um 7 eingestellt. Die verminderte Geruchsentwicklung bei diesen Proben deutete darauf hin, dass das Ausgasen tatsächlich verhindert werden konnte.



## 6.15.4 Ergebnisse

Tabelle 33 - Chromgehalte SO<sub>2</sub>-Versuche (Proben vom 26. Jan. & 22. Feb. 2007)

	Probe	SO <sub>3</sub> -Menge	SO <sub>3</sub> -Menge	SO <sub>3</sub> -Verhältnis *	Feuchte	Reaktionszeit	Messwert Cr <sup>6+</sup>
		[ml]	[mol]	[-]	[%]	[h]	[mg/l]
26.01.2007	W1	10	0,009	0,3	10	0,5	1,41
	W2	20	0,016	0,6	10	0,5	1,52
	W3	30	0,024	0,9	10	0,5	1,40
	W4	40	0,032	1,2	15	0,5	0,81
	W3 pH-neutr.	50	0,040	1,5	15	0,5	0,30
22.02.2007	W1 pH-neutr.	70	0,057	1,9	15	0,5	0,68
	W2 pH-neutr.	100	0,081	2,7	15	0,5	0,72

\* = mol SO<sub>2</sub> / mol Fe<sup>2+</sup>, wobei die molare Fe<sup>2+</sup>-Menge bei 0,5 % FeSO<sub>4</sub> berechnet wurde

## 6.15.5 Diskussion

Betrachtet man zunächst die Proben W1 bis W4 ohne pH-Stabilisierung, so ist kein Einfluss der Zugabe von schwefeliger Säure auf die Chrom-Konzentration im Eluat zu erkennen. Vergleicht die Cr<sup>6+</sup>-Konzentration einer Mischung vom 06. November 2006 bei der 3 [kg] Flugasche mit 10 % Wasser gemischt wurden, so ist eher das Gegenteil der Fall. Der Wert ohne Reduktionsmittel liegt bei 0,66 [mg/l], was deutlich unter dem mit SO<sub>3</sub> erreichten Wert liegt. Probe W4 weist eine geringere Chrombelastung im Eluat auf, was aber auch auf die höhere Feuchte der Mischung zurückgeführt werden kann. Auch hier liegt der Vergleichswert einer Mischung mit reinem Wasser deutlich niedriger (0,15 [mg/l] bei einer 25 [kg] Mischung vom 26. Februar 2007). Die Zugabe von SO<sub>3</sub> bewirkt keine Reduktion des in der Asche vorhandenen 6-wertigen Chroms, sondern verursacht Reaktionen, die offensichtlich das Reduktionspotential der Asche weiter herabsetzen, als es bei Zugabe von reinem Wasser der Fall ist.

Die Mischungen, in denen pH-stabilisierte Sulfitlösungen eingesetzt wurden, liegen etwas besser, der Grenzwert konnte aber auch mit diesen Mischungen nicht erreicht werden. Die Stabilisierung des Sulfits in der Lösung wurde auch durch die geringere Geruchsbelästigung während des Mischens untermauert. Bei den Proben, die nicht mit Natronlauge versetzt wurden, war der Geruch nach Schwefel am Beginn des Mischens sehr deutlich, ließ aber dann stark nach und war nach etwa zwei Minuten nicht mehr wahrzunehmen.



Bei den stabilisierten Proben zeigt sich aber, dass bei höherer Sulfitkonzentration die Chrombelastung im Eluat wieder ansteigt, eine Tatsache, die wiederum auf eine Herabsetzung des Reduktionspotentials in der Asche hinweist. Da bei keinem der Versuche die Chromkonzentration im Eluat unter dem Grenzwert lag, kommt der Einsatz von schwefeliger Säure als Reduktionsmittel nicht in Frage.

## 6.16 Großversuch I (31. Jan. 2007)

### 6.16.1 Ziel

In diesem Versuch im 200 [l] EIRICH-Mischer soll die Wirksamkeit der Chromreduktion an einer größeren Aschemenge gezeigt werden. Trotz der bereits im kleinen Maßstab nachgewiesenen Remobilisierung soll überprüft werden, ob die Mischung mit Eisen(II)-sulfat auch bei größerer Probemenge wirksam ist.

### 6.16.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

- 200 [l] EIRICH-Mischer
- Trockenschrank
- Plastikflaschen 2 l
- Eisen(II)-sulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )

### 6.16.3 Durchführung

Es wurden 20 [kg] Flugasche im EIRICH-Mischer mit 15 % Wasser und 0,5 % darin gelöstem Eisen(II)-sulfat versetzt und für 6 [min] bei einer Wirblerdrehzahl von 1600 [U/min] bzw. langsamer Tellerdrehzahl gemischt. Danach wurden direkt aus der Mischtrommel drei Proben entnommen (P1, P2, P3), wobei absichtlich die Bereiche der Probenahme variiert wurden (Randbereiche und Trommelmitte). Diese Proben wurden offen eine halbe Stunde lang gelagert und danach im Trockenschrank bei 105 [°C] getrocknet. Die restliche Aschemenge wurde aus der Mischtrommel entnommen und durch Kegeln und Vierteln auf die Hälfte der Menge heruntergeteilt, welche dann im Probenteiler weiter bis auf eine Menge von etwa 500 [g] verringert wurde (P4). Die aus der Probenteilung stammende Restmenge wurde auf zwei Kunststoffbehälter aufgeteilt (A3, A4), die für den Nachweis der Remobilisierung mit einer Glasplatte abgedeckt bei 70 [°C] im Trockenschrank eingelagert wurden. Die restliche Menge wurde in einer Plastikwanne aufbewahrt. Nach etwa einer Stunde konnte man bei der Restmenge eine starke Dampfungwicklung beobachten, die auf eine heftige Erwärmung hindeutete. Die daraufhin durchgeführte Messung ergab eine Temperatur von deutlich über 105 [°C], ein Wert der alle bisher gemessenen Temperaturen deutlich überstieg. P5 wurde für etwaige Vergleiche direkt aus dieser Restmenge ohne Probenteilung entnommen und getrocknet.



## 6.16.4 Ergebnisse

Tabelle 34 - Chromgehalte Großversuch I (Proben vom 31. Jan. 2007)

Probe	Beschreibung	Zweck	Cr <sup>6+</sup> [mg/l]
0	Nullprobe	-	3,54
P1	Direkt nach Mischen aus Trommel entnommen, ½ h Reaktionszeit	Mischgüte	0,35
P2	Direkt nach Mischen aus Trommel entnommen, ½ h Reaktionszeit	Mischgüte	0,84
P3	Direkt nach Mischen aus Trommel entnommen, ½ h Reaktionszeit	Mischgüte	0,01*
P4 ges	Korrekt geteilte Probe nach Mischen (Kegeln und Vierteln, Probenteiler), ½ h Reaktionszeit	Referenzprobe	0,02*
P5 n. 1,5 h	Nach Reaktionszeit von 1 ½ h aus restlicher Probenmenge entnommen	Aluminiumbestimmung, Reaktionszeiteinfluß	0,01*
A3	Aus Mischung geteilt und in Trockenschrank bei 70 [°C] gelagert; 48 h	Remobilisierung	0,12
A4	Aus Mischung geteilt und in Trockenschrank bei 70 [°C] gelagert; 12 d	Remobilisierung	0,60

\* außerhalb des Messbereiches

## 6.16.5 Diskussion

Betrachtet man zunächst die Proben, die direkt aus verschiedenen Bereichen der Mischtrommel entnommen wurden, zeigt sich, dass die Verteilung im großen Mischer ebenso wie im kleinen nicht vollkommen homogen ist. Der Effekt der Reduktion ist jedoch bei allen Proben deutlich zu erkennen. Die korrekt geteilte Probe weist eine Cr<sup>6+</sup>-Konzentration von 0,02 [mg/l] auf, ein Wert der deutlich unter dem Grenzwert liegt. Auch die Probe, die nach längerer Reaktionszeit genommen wurde, liegt darunter. Daraus kann man schließen, dass die Reduktion - zumindest anfangs – funktioniert und sich die Ergebnisse der Versuche im kleinen Mischer auch auf größere Aschemengen umlegen lassen. Dennoch wurde auch bei der größeren Aschemenge die Remobilisierung nachgewiesen. Deshalb muss auch hier das weitere Augenmerk auf die Stabilisierung der reduzierten Form des Chroms und auf das Verständnis der ablaufenden Reaktionen in der Asche gelegt werden.

Während nach weiteren Ansätzen gesucht wurde, wurden vor dem Hintergrund der hohen gemessenen Reaktionstemperatur der Mischung aus dem 200 [l] EIRICH-Mischer weitere Versuche hinsichtlich der Minderung des Gehalts an metallischem Aluminium gemacht. Diese werden auf den folgenden Seiten beschrieben.



## 6.17 Großversuch II (12. Feb. 2007)

### 6.17.1 Ziel

Im zweiten Versuch im 200 [l] EIRICH-Mischer soll der Aluminiumabbau in der feuchten Aschemischung näher untersucht werden. Dazu sollen neben der Messung des Aluminiumgehaltes nach verschiedenen Reaktionszeiten auch Testprismen zur Beurteilung der Eignung der Asche als Deponieersatzbaustoff hergestellt werden.

### 6.17.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

- 200 [l] EIRICH-Mischer
- Trockenschrank
- Plastikflaschen 2 l
- Temperaturfühler
- Formen für Testprismen

### 6.17.3 Durchführung

Analog zum vorigen Versuch wurde bei 1600 [U/min] des Wirblers und schneller Tellerdrehzahl eine Aschemischung (20 [kg] Flugasche) mit 15 % Wasser aber ohne Zugabe von Eisen(II)-sulfat hergestellt (Mischzeit 6 [min]). Von dieser Mischung wurden Proben entnommen und in 2 [l] Plastikflaschen gefüllt, die dann mit einer Glasplatte abgedeckt im Trockenschrank bei 70 [°C] eingelagert wurden. Die Entleerung des gesamten Materials erfolgte nach den entsprechenden Reaktionszeiten (0; 0,5; 1; 2; 24; 48 & 96 [h]), wobei mittels Probenteiler eine entsprechende Aschemenge für die Aluminiumanalytik entnommen wurde. Die restliche Aschemenge aus dem Mischer wurde in einem verschließbaren 25 [l] Eimer ebenfalls bei 70 [°C] im Trockenschrank aufbewahrt und diente als Probenmaterial für die Testprismen. Die Herstellung dieser Prismen durch einen Mitarbeiter der ARP erfolgte zu genau denselben Zeiten, zu denen auch Proben aus den 2 [l] Plastikflaschen entnommen wurden. Dabei wurden jeweils zwei Stahlformen mit der feuchten Asche befüllt und diese festgestampft, um formstabile Prismen zu erhalten, welche mit einer Glasplatte abgedeckt freistehend im Labor lagerten. Zusätzlich wurde jeweils auch eine Probe von der Oberfläche des Materials aus dem 25 [l] Eimer entnommen. Alle gezogenen Proben wurden im Trockenschrank getrocknet und für die Analytik im Labor des Instituts für Verfahrenstechnik in Plastik eingeschweißt.





### 6.17.4 Ergebnisse

Die erste Probe in Tabelle 35 ist die Nullprobe, die vor dem Mischen aus der Flugasche entnommen wurde. Die Proben AI1 bis AI6 sind die korrekt geteilten Proben aus den Plastikflaschen, die Bezeichnungen AI ARP1 bis AI ARP 5 stehen für die Proben, die direkt und ohne Teilung aus dem 25 [l] Eimer mit Restmaterial für die Prismenherstellung entnommen wurden.

Tabelle 35 - Aluminiumgehalte Großversuch II (Proben vom 12. Feb. 2007)

Probe	Reaktionszeit	Feuchte	Al <sup>0</sup>	Abnahme*	Differenz**	Rate***
	[h]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%/h]
0AI / 12. 02.	0 (Nullprobe)		3,36			
0AI / 12. 02.	0 (Nullprobe)		3,44			
		1,8	<b>3,40</b>	0	0	0
AI1 / 12. 02.	0,5		2,41			
AI1 / 12. 02.	0,5		2,53			
		10,1	<b>2,47</b>	27,4	27,4	54,7
AI2 / 12. 02.	1		2,48			
AI2 / 12. 02.	1		2,20			
		8,7	<b>2,34</b>	31,2	5,3	10,5
AI3 / 12. 02.	2		1,93			
AI3 / 12. 02.	2		1,87			
		6,2	<b>1,90</b>	44,1	18,8	18,8
AI4 / 12. 02.	24		1,4			
AI4 / 12. 02.	24		1,29			
		4,6	<b>1,35</b>	60,4	29,2	1,33
AI5 / 12. 02.	48		1,06			
AI5 / 12. 02.	48		1,24			
		3,1	<b>1,15</b>	66,2	14,5	0,6
AI6 / 12. 02.	96		1,04			
AI6 / 12. 02.	96		1,03			
		1,8	<b>1,04</b>	69,6	10,0	0,21

Probe	Reaktionszeit	Feuchte	Al <sup>0</sup>	Abnahme*	Differenz**	Rate***
	[h]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%/h]
Al ARP1 / 12. 02.	1		2,51			
Al ARP1 / 12. 02.	1		2,16			
		n.b.	<b>2,34</b>	31,3	31,3	31,3
Al ARP2 / 12. 02.	2		2,06			
Al ARP2 / 12. 02.	2		2,19			
		n.b.	<b>2,13</b>	37,5	9,0	9,0
Al ARP3 / 12. 02.	24		1,47			
Al ARP3 / 12. 02.	24		1,50			
		n.b.	<b>1,49</b>	56,3	30,1	1,4
Al ARP4 / 12. 02.	48		1,24			
Al ARP4 / 12. 02.	48		1,09			
		n.b.	<b>1,17</b>	65,7	21,5	0,9
Al ARP5 / 12. 02.	96		1,10			
Al ARP5 / 12. 02.	96		1,08			
		n.b.	<b>1,09</b>	67,9	6,4	0,3

\* die Abnahme ist die Abnahme des Aluminiumgehaltes in Prozent bezogen auf den Gehalt an Al<sup>0</sup> in der Nullprobe  
 =  $(Al^0_{\text{Nullprobe}} - Al^0_{\text{aktuelle Probe}}) / Al^0_{\text{Nullprobe}} * 100$

\*\* die Differenz stellt immer die Abnahme von einer Probe zur anderen bezogen auf die Ausgangsprobe dar  
 =  $(Al^0_{\text{vorherige Probe}} - Al^0_{\text{aktuelle Probe}}) / Al^0_{\text{vorherige Probe}} * 100$

\*\*\* die Rate ist die Differenz bezogen auf den jeweiligen Zeitraum zwischen den Probenahmen  
 =  $\text{Differenz} / (\text{Zeitpunkt}_{\text{aktuelle Probenahme}} - \text{Zeitpunkt}_{\text{vorherige Probenahme}})$

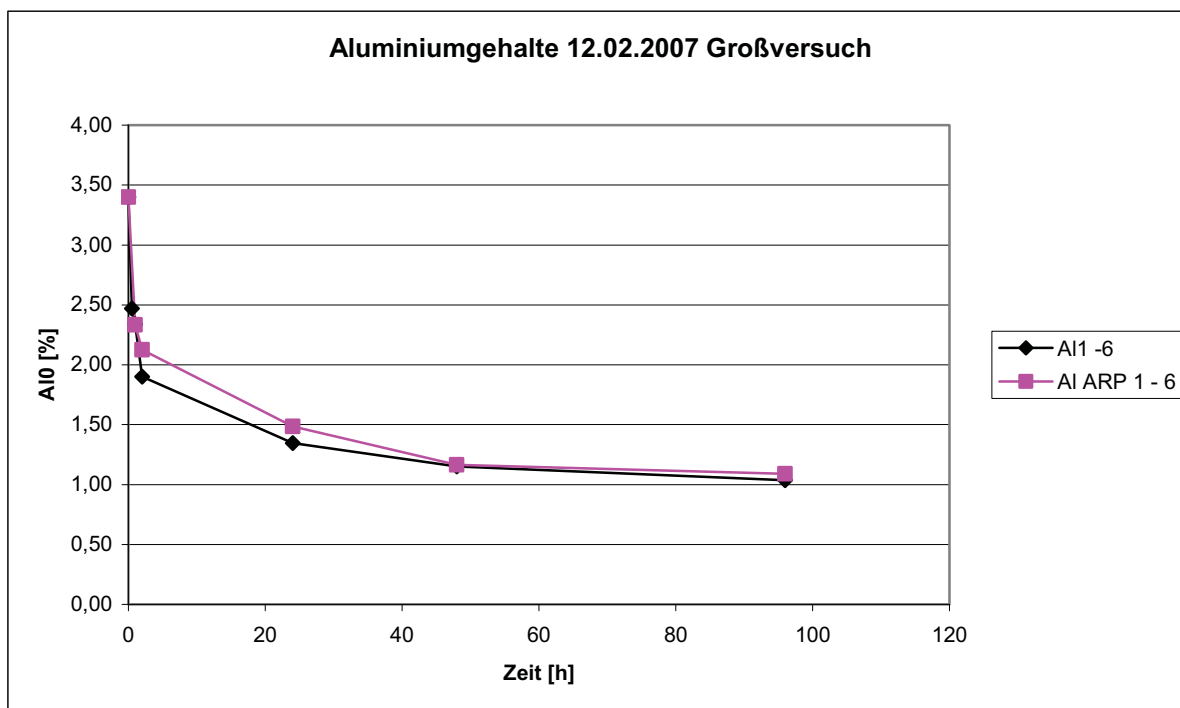


Diagramm 17 - Aluminiumgehalte Großversuch II (Proben vom 12. Feb. 2007)



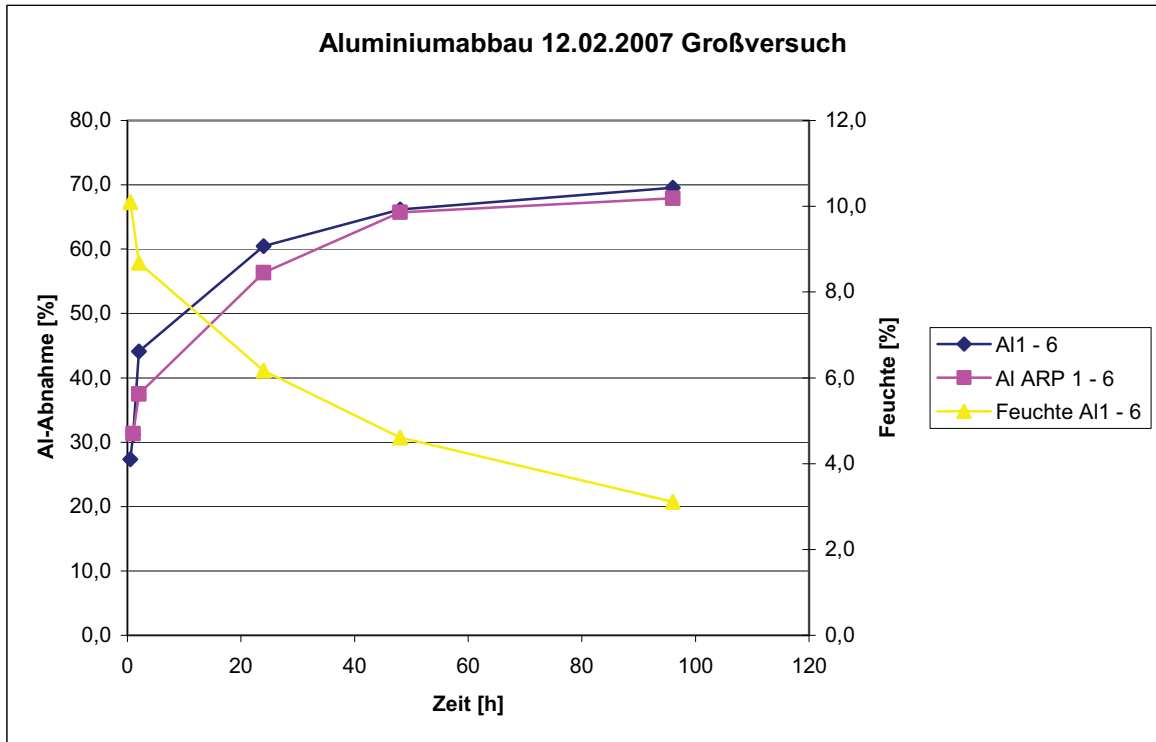


Diagramm 18 - Aluminiumabbau Großversuch II (Proben vom 12. Feb. 2007)

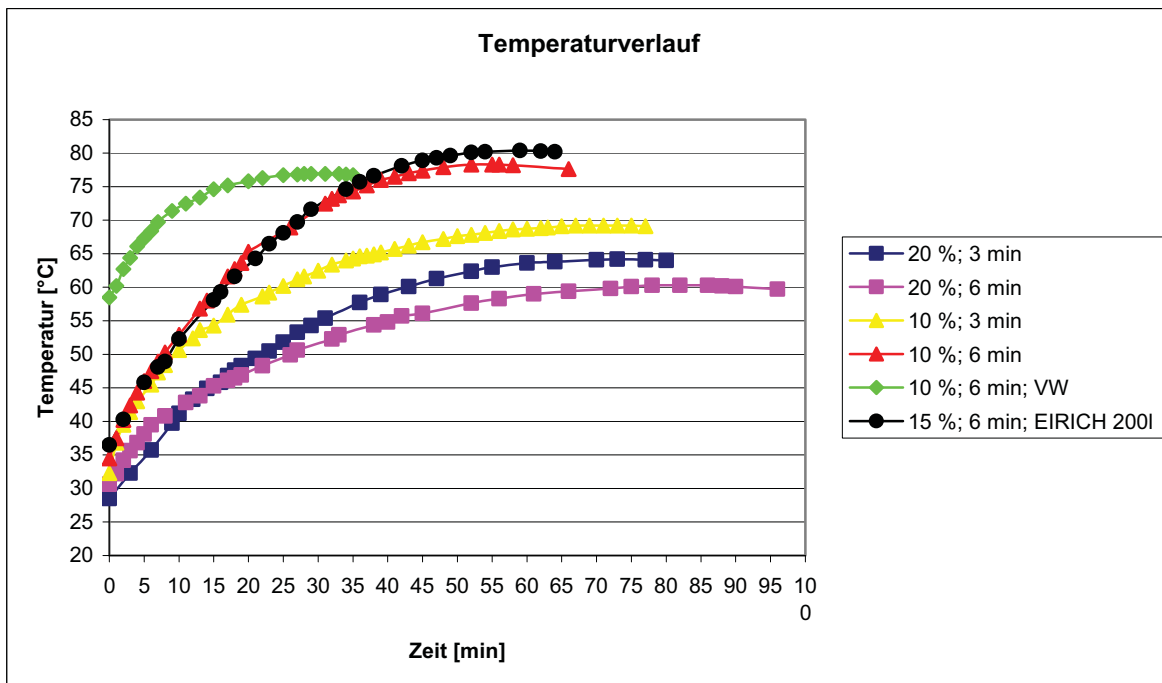


Diagramm 19 - Temperaturverlauf Großversuch II (Proben vom 12. Feb. 2007)



### 6.17.5 Diskussion

Die gesamte Abnahme des Aluminiumgehaltes nach 96 [h] liegt bei den beiden Serien jeweils bei rund 70 %. Die Proben nach 1 [h] sind vom Aluminiumgehalt her noch gleich, danach erfolgt der Abbau in den Plastikflaschen etwas schneller, gleicht sich aber nach 96 [h] wieder ziemlich genau an den Messwert der zweiten Serie an. Eine mögliche Ursache dafür ist, dass im großen Eimer, in dem das Material für die Prismen gelagert wurde nur oberflächlich Proben gezogen wurden, die offensichtlich - und dieser Eindruck bestätigte sich auch optisch - trockener waren als die geteilten Proben aus den Flaschen. Über die Zeit hinweg wird dieser Effekt jedoch durch die höhere Proben- und Wassermenge im Eimer wieder ausgeglichen. Die Messungen der Feuchte lassen erkennen, dass in der ersten halben Stunde und während des Mischens bzw. Umfüllens der Probe eine deutliche Menge Wasser verloren geht, nämlich unter Berücksichtigung der Ausgangsfeuchte etwa 7 %. Danach geht die Abnahme relativ langsam vor sich und erreicht nach 96 [h] die Ausgangsfeuchte der Nullprobe.

Der aufgenommene Temperaturverlauf bestätigt die bereits im vorigen Versuch getroffene Annahme, nämlich dass durch den erhöhten Leistungseintrag im großen Mischer die Reaktionstemperaturen höher sind. In der Mischung wurden im vorhergehenden Versuch Temperaturen über 100 [°C] gemessen, was durch die große Materialmenge zu erklären ist. Bei der analogen Vorgehensweise, nach der auch die bisherigen Temperaturverläufe aufgenommen wurden (2l Plastikflasche, Temperaturfühler), zeigt sich, dass die Mischung aus dem 200 [l] EIRICH Mischer die höchste Temperatur aller bisherigen Proben erreicht. Anfangs erfolgt die Erwärmung ähnlich zur 10 %-Kurve aus dem kleinen EIRICH-Mischer, die Endtemperatur liegt aber trotz des höheren Wassergehaltes bei knapp über 80 [°C] und damit etwa 2 [°C] über dem bisherigen Spitzenwert. Daraus lässt sich auch ableiten, dass die Reaktion nach etwa 1 [h] voll angelaufen ist.

Betrachtet man in der Tabelle die Differenzen der Proben aus den Plastikflaschen (Al 1 – 6) fällt eines deutlich auf: In der ersten halben Stunde geht der Al<sup>0</sup>-Gehalt um fast 30 % zurück, in der halben Stunde darauf nur um etwa 5 %, um dann in der nächsten Stunde wieder schneller zu fallen und zwar um fast 20 %. Dies zeigt, dass die Reaktion wie schon aus den Temperaturverläufen sichtbar, erst nach etwa 1 [h] voll anläuft und daher der Abbau in der ersten Stunde zunächst langsamer vor sich geht. Die hohe Abnahme nach der ersten halben Stunde kann auf die Reaktionen während des Mischens zurückgeführt werden. Die hohe Abnahme zwischen den Proben bei 2 [h] und 24 [h] ist durch die lange Dauer zwischen den Probenahmen zu erklären. Betrachtet man die zugehörigen Abbauraten, sieht man, dass die zweithöchste Abbaurate in der bereits angesprochenen 2. Stunde nach dem Mischen erzielt wird. Daraus ergeben sich zwei Schlussfolgerungen:

- der Abbau des Aluminiums erfolgt zu rund einem Drittel während des Mischvorgangs



- der Abbau in der feuchten Aschemischung ist nach etwa 1 [h] Lagerung am größten, da dann die Reaktion angelaufen ist

Dieses Bild zeigt sich auch in der zweiten Probenserie (Al ARP 1 -6), allerdings wurde hier keine Probe nach 0,5 [h] Reaktionszeit gezogen.

Die Beurteilung der Prismen zeigt, dass bei keiner der Proben tatsächlich Formstabilität erreicht werden kann. Da die Prismen beim Entformen teilweise zerbrechen, ist es nicht möglich Festigkeiten oder ähnliche Parameter zu bestimmen. Es zeigt sich außerdem, dass die Prismen, die mit Probenmaterial vor Ablauf einer Reaktionsdauer von 48 [h] hergestellt wurden, zum Aufblähen neigen. Dabei sind teilweise deutliche Hebungen der Abdeckplatten von ca. 0,5 bis 1 [cm] zu beobachten. Nach 48 [h], das heißt ab einem Aluminiumgehalt von unter 1,2 %, war dieses Aufblähen nur mehr minimal. Durch Mischung dieser Asche mit Zement könnte es daher möglich sein, einen geeigneten Deponieersatzbaustoff mit den notwendigen Festigkeiten herzustellen. Die nächsten Versuche sollen Möglichkeiten zum rascheren Abbau des Aluminiums aufzeigen bzw. zur weiteren Klärung der Kinetik beitragen.

## 6.18 Großversuch III (26. Feb. 2007)

### 6.18.1 Ziel

Im dritten Versuch im 200 [l] EIRICH-Mischer soll die Kinetik des Aluminiumabbaues untersucht werden, wobei durch Verwendung von verschraubbaren Schott-Flaschen Einflussfaktoren wie Feuchte, Gasentwicklung und Temperatur konstant gehalten werden sollen. Nebenbei werden von der ARP Versuche hinsichtlich Aschepelletierung durchgeführt.

### 6.18.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

- 200 [l] EIRICH-Mischer
- Trockenschrank
- Plastikflasche 2l
- Schott-Duran-Flaschen 1 l

### 6.18.3 Durchführung

Aus Bedarfsgründen (Pelletierung ARP) wurde die Aschemenge auf 25 [kg] erhöht. Die Mischung wurde wiederum bei einer Wirblerdrehzahl von 1600 [U/min] und schneller Drehzahl mit 15 % Wasser und ohne Eisen(II)-sulfat hergestellt (Mischzeit 6 [min]). Danach wurde eine Probe aus der Mischtrommel entnommen und in einer mit einem Deckel verschlossenen 2 [l] Plastikflasche aufbewahrt. Aus dieser Flasche wurden dann jeweils 20



[g] Asche in fünf Schott-Flaschen gefüllt, die verschraubt und im Trockenschrank bei 105 [°C] gelagert wurden. Nach Ablauf einer Reaktionsdauer von 0,5, 2, 24, 48 und 96 [h] wurde jeweils eine Flasche aus dem Trockenschrank genommen, entleert und die Feuchte der Ascheprobe bestimmt. Die getrocknete Probe wurde eingeschweißt und auf ihren Gehalt an metallischem Aluminium untersucht (S1 – 5).

Daneben wurden wiederum fünf 2 [l] Plastikflaschen befüllt und abgedeckt im Trockenschrank bei 70 [°C] gelagert (Beprobung nach 0,5, 2, 24, 48 und 96 [h]) um die Ergebnisse des vorhergegangenen Versuchs zu bestätigen (2 – 6). Außerdem wurde eine Probe direkt nach dem Mischvorgang gezogen (1).

### 6.18.4 Ergebnisse

Tabelle 36 - Aluminiumgehalte Großversuch III (Proben vom 26. Feb. 2007)

Probe	Reaktionszeit	Feuchte	Al <sup>0</sup>	Abnahme*	Differenz**	Rate***
	[h]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%/h]
0 / 26. 02.	0 (Nullprobe)		3,51			
0 / 26. 02.	0 (Nullprobe)		3,53			
		1,8	<b>3,52</b>	0	0	0
S1 / 26. 02.	0,5		2,52			
S1 / 26. 02.	0,5		2,54			
		8,1	<b>2,53</b>	28,1	28,1	56,3
S2 / 26.02.	2		2,11			
S2 / 26.02.	2		2,19			
		6,1	<b>2,15</b>	38,9	15,0	10,0
S3 / 26. 02.	24		1,97			
S3 / 26. 02.	24		2,04			
		3,4	<b>2,01</b>	43,0	6,7	0,3
S4 / 26. 02.	48		1,35			
S4 / 26. 02.	48		1,43			
		2,9	<b>1,39</b>	60,5	30,7	1,3
S5 / 26. 02.	96		1,40			
S5 / 26. 02.	96		1,39			
		3,8	<b>1,40</b>	60,4	-0,4	0,0
1 / 26. 02.	0		3,06			
1 / 26. 02.	0		2,93			
		n.b.	<b>3,00</b>	14,9	14,9	-
2 / 26. 02.	0,5		2,80			
2 / 26. 02.	0,5		2,72			
		n.b.	<b>2,76</b>	21,6	7,8	15,7



Probe	Reaktionszeit	Feuchte	Al <sup>0</sup>	Abnahme*	Differenz**	Rate***
	[h]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%/h]
3 / 26. 02.	2		1,97			
3 / 26. 02.	2		2,25			
		n.b.	<b>2,11</b>	40,1	23,6	15,7
4 / 26. 02.	24		1,71			
4 / 26. 02.	24		1,65			
		n.b.	<b>1,68</b>	52,3	20,4	0,9
5 / 26. 02.	48		1,50			
5 / 26. 02.	48		1,46			
		n.b.	<b>1,48</b>	58,0	11,9	0,5
6 / 26. 02.	96		1,33			
6 / 26. 02.	96		1,49			
		n.b.	<b>1,41</b>	59,9	4,7	0,1

\* die Abnahme ist die Abnahme des Aluminiumgehaltes in Prozent bezogen auf den Gehalt an Al<sup>0</sup> in der Nullprobe  
 =  $(Al^0_{\text{Nullprobe}} - Al^0_{\text{aktuelle Probe}}) / Al^0_{\text{Nullprobe}} * 100$

\*\* die Differenz stellt immer die Abnahme von einer Probe zur anderen bezogen auf die Ausgangsprobe dar  
 =  $(Al^0_{\text{vorherige Probe}} - Al^0_{\text{aktuelle Probe}}) / Al^0_{\text{vorherige Probe}} * 100$

\*\*\* die Rate ist die Differenz bezogen auf den jeweiligen Zeitraum zwischen den Probenahmen  
 =  $\text{Differenz} / (\text{Zeitpunkt}_{\text{aktuelle Probenahme}} - \text{Zeitpunkt}_{\text{vorherige Probenahme}})$

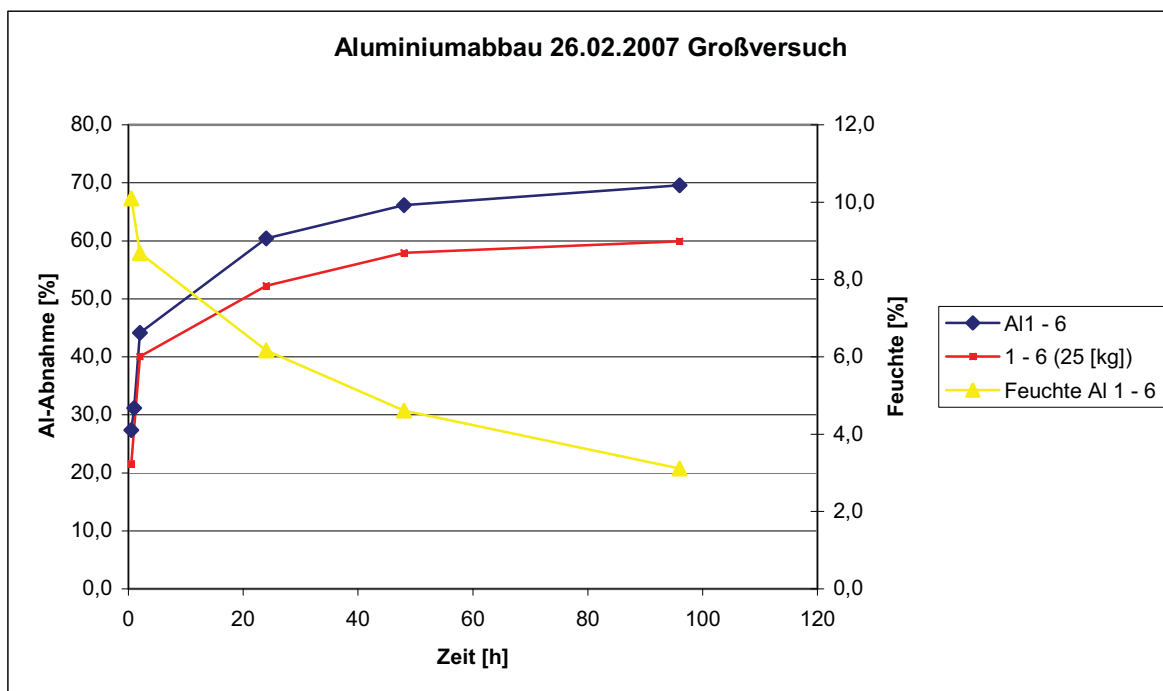


Diagramm 20 - Aluminiumabbau Großversuch III (Proben vom 26. Feb. 2007)



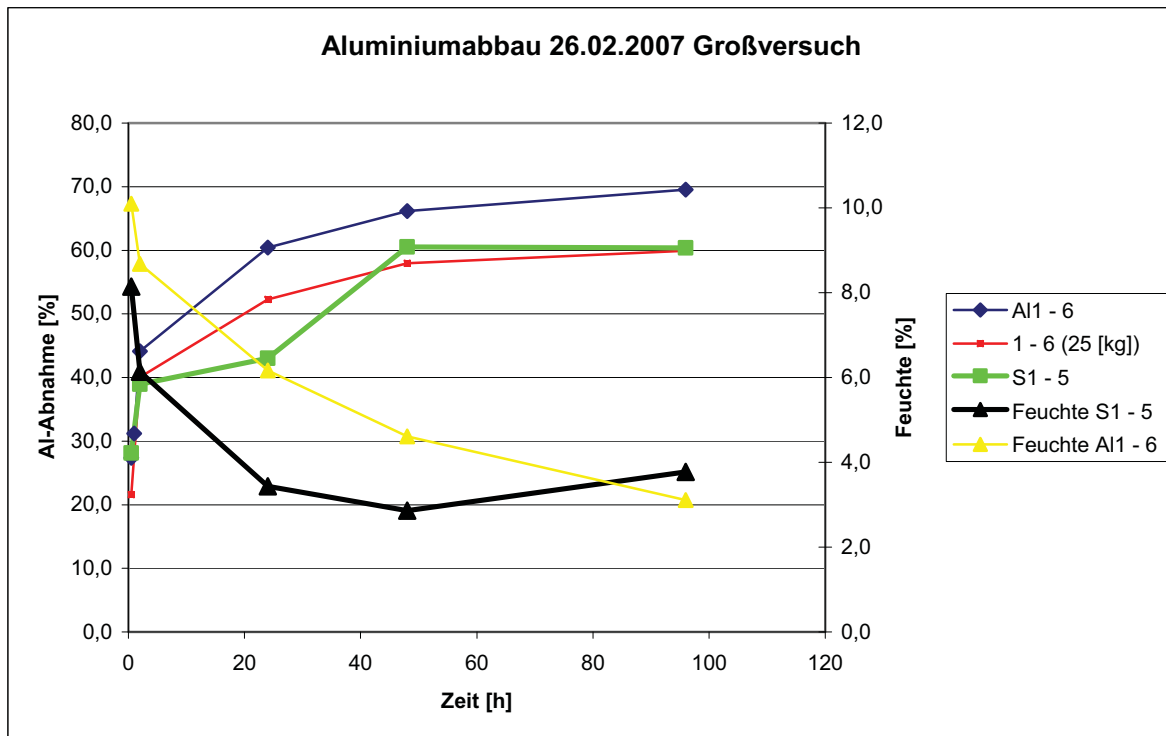


Diagramm 21 - Vergleich Aluminiumabbau Großversuch III (Proben vom 26. Feb. 2007)

### 6.18.5 Diskussion

Im Diagramm 20 wird deutlich, dass der Aluminiumabbau in der Mischung mit 25 [kg] Asche etwas niedriger ist als in der Vergleichsmischung mit 20 [kg]. In Zahlen ausgedrückt wird in der 20 [kg] Mischung ein um fast 10 % höherer Aluminiumabbau erreicht als in der 25 [kg] Mischung. Dies bestätigt wiederum den Einfluss des Leistungseintrages beim Mischen, der bei höherer Aschemenge spezifisch geringer ist. Außerdem kommt es zu einer Aufspreizung der Kurve je weiter die Reaktionszeit fortschreitet. Ist die Differenz des Abbaus bei 0,5 [h] noch 5,8 %, so steigt sie bis zur letzten Probe bei 96 [h] auf 9,7 %. Daraus kann man schließen, dass ein höherer Abbau während des Mischvorgangs auch einen Einfluss auf den erreichbaren Endwert in der Mischung hat. Auch hier bestätigt sich, dass der Mischvorgang die wesentliche Rolle beim Aluminiumabbau spielt und eine sorgfältige Einstellung der Mischparameter die Geschwindigkeit des Abbaus stark beeinflusst. Die notwendigen 1,2 % Restgehalt konnten bei dieser Mischung selbst nach 96 [h] Reaktionszeit nicht erreicht werden.

Die Aluminiumgehalte der Proben aus den Schott-Flaschen-Versuchen zeigen leider nicht das erwartete Ergebnis (Diagramm 21). Eigentlich sollte durch die deutlich höhere Temperatur von 105 [°C] und durch das Halten der Feuchte in den verschraubten Flaschen ein stärkerer Aluminiumabbau erfolgen, was durch die Ergebnisse der Messungen nicht bestätigt wird. Einerseits konnte bereits während der Probenahme beobachtet werden, dass nur in wenigen Flaschen Überdruck herrschte, wie er durch den Wasserdampf und die



Gasentwicklung vorherrschen hätte sollen. Andererseits belegen die Feuchtebestimmungen, dass diese mit einer einzigen Ausnahme immer unter den Feuchten der abgedeckten Proben lag. Dies legt die Schlussfolgerung nahe, dass die Flaschen nicht absolut dicht waren und Wasser bzw. der gebildete Wasserstoff entweichen konnte. Außerdem ist das Oberfläche/Volumen-Verhältnis bei 20 [g] Probe in einer 1 [l] Flasche nicht ideal. Die abgedeckten Proben mit einer Masse von etwa 2 [kg] Probe konnten die Feuchte wesentlich länger halten und liefern damit vergleichbare Ergebnisse. Der Versuch mit den Schott-Flaschen muss hingegen als gescheitert betrachtet werden.

## 6.19 Mischversuche (22. Feb. 2007)

### 6.19.1 Ziel

In diesen abschließenden Mischversuchen sollte der Einfluss unterschiedlicher Zeiten der Wasserzugabe in den Mischer bzw. eine Alkalisierung des zugegebenen Wassers untersucht werden.

### 6.19.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

- 30 [l] EIRICH-Mischer
- Trockenschrank
- Plastikflaschen 2l
- Natronlauge (> 32 % Lösung)
- Plastikfläschchen (125 [ml])

### 6.19.3 Durchführung

Zunächst wurden die Versuche mit dem alkalisierten Wasser durchgeführt, wobei in den 125 [ml] Fläschchen jeweils 5 und 10 [ml] 32%-ige Natronlauge vorgelegt und mit destilliertem Wasser im Labor aufgefüllt wurden. Die verschlossenen Fläschchen wurden dann erst vor Ort entleert und mit destilliertem Wasser auf 300 [g] (15 % Feuchte) aufgefüllt, die Menge mit der dann die Mischung (2 [kg] Flugasche, 6 [min] Mischzeit) hergestellt wurde. Diese wurde dann an der Luft für eine Reaktionszeit von 0,5 [h] stehen gelassen, getrocknet und eingeschweißt.

Die weiteren Versuche wurden mit reinem Wasser durchgeführt, aber mit unterschiedlichen Aufgabezeiten. Bei der ersten Mischung (M2) wurden 5 % des Wassers bereits am Anfang zugegeben, um die Staubentwicklung zu unterbinden, die restliche Menge wurde nach 5 [min] Mischzeit eingebracht. Nach einer weiteren Minute wurde der Mischer gestoppt und



eine Probe entnommen bzw. die Restemenge in eine Plastikflasche gefüllt und abgedeckt für 0,5 [h] im Trockenschrank bei 70 [°C] eingelagert. Die zweite Mischung (M3) wurde anfangs mit 5 % des gesamten Wassers befeuchtet und nach 4 bzw. 8 [min] Mischzeit mit weiteren 5 % versetzt, sodass mit einer Minute Nachmischen nach der letzten Wasseraufgabe eine gesamte Mischzeit von 9 [min] erreicht wurde. Die Probenahme erfolgt analog zur vorherigen Mischung.

### 6.19.4 Ergebnisse

Tabelle 37 – Aluminiumgehalte Natronlauge (Proben vom 22. Feb. 2007)

Probe	Reaktionszeit	NaOH	Feuchte	Al <sup>0</sup>	Abnahme*	Differenz**	Rate***
	[h]	[ml]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%/h]
0 / 22. 02.	0 (Nullprobe)	-	-	3,20			
0 / 22. 02.	0 (Nullprobe)	-	-	3,31			
				<b>3,26</b>	0	0	0
W5 / 22. 02.	0,5	5	15	2,57			
W5 / 22. 02.	0,5	5	15	2,64			
				<b>2,61</b>	20,0	20,0	39,9
W6 / 22. 02.	0,5	10	15	2,57			
W6 / 22. 02.	0,5	10	15	2,72			
				<b>2,65</b>	18,7	18,7	37,5

Tabelle 38 – Aluminiumgehalte (Proben vom 22. Feb. 2007)

Probe	Reaktionszeit	Zeitverlauf - Wasseraufgabe		Al <sup>0</sup>	Abnahme*	Differenz**	Rate***
	[h]	[-]		[%]	[%]	[%]	[%/h]
0 / 05. 03.	0 (Nullprobe)	-	-	3,00			
0 / 05. 03.	0 (Nullprobe)	-	-	2,95			
				<b>2,98</b>	0	0	0
M2 / 05. 03.	0	0 min – 5 % H <sub>2</sub> O;		2,84			
		5 min – 10 % H <sub>2</sub> O;					
M2 / 05. 03.	0	6 min - Ende		2,81			
				<b>2,83</b>	5,0	5,0	10,1
M2 / 05. 03.	0,5	0 min – 5 % H <sub>2</sub> O;		2,18			
		5 min – 10 % H <sub>2</sub> O;					
M2 / 05. 03.	0,5	6 min - Ende		1,80			
				<b>1,99</b>	33,1	29,6	59,1



Probe	Reaktionszeit	Zeitverlauf - Wasseraufgabe	Al <sup>0</sup>	Abnahme*	Differenz**	Rate***
	[h]	[-]	[%]	[%]	[%]	[%/h]
M3 / 05. 03.	0	0 min – 5 % H <sub>2</sub> O;	2,84			
		4 min – 5 % H <sub>2</sub> O;				
M3 / 05. 03.	0	8 min – 5 % H <sub>2</sub> O;	2,86			
		9 min - Ende				
			<b>2,85</b>	4,2	4,2	8,4
M3 / 05. 03.	0,5	0 min – 5 % H <sub>2</sub> O;	2,55			
		4 min – 5 % H <sub>2</sub> O;				
M3 / 05. 03.	0,5	8 min – 5 % H <sub>2</sub> O;	2,60			
		9 min - Ende				
			<b>2,58</b>	13,4	9,6	19,3

\* die Abnahme ist die Abnahme des Aluminiumgehaltes in Prozent bezogen auf den Gehalt an Al<sup>0</sup> in der Nullprobe  
 $= (Al^0_{\text{Nullprobe}} - Al^0_{\text{aktuelle Probe}}) / Al^0_{\text{Nullprobe}} * 100$

\*\* die Differenz stellt immer die Abnahme von einer Probe zur anderen bezogen auf die Ausgangsprobe dar  
 $= (Al^0_{\text{vorherige Probe}} - Al^0_{\text{aktuelle Probe}}) / Al^0_{\text{vorherige Probe}} * 100$

\*\*\* die Rate ist die Differenz bezogen auf den jeweiligen Zeitraum zwischen den Probenahmen  
 $= \text{Differenz} / (\text{Zeitpunkt}_{\text{aktuelle Probenahme}} - \text{Zeitpunkt}_{\text{vorherige Probenahme}})$

### 6.19.5 Diskussion

Die Alkalisierung des aufgegebenen Wassers sollte den Aluminiumabbau beeinflussen (vergleiche dazu S. 28), zeigt aber keine positive Wirkung. Im Gegensatz zu den Vergleichsproben mit reinem Wasser nimmt der Aluminiumabbau sogar eher ab, je alkalischer das Milieu wird. Dies könnte auf einen Einfluss der Chloride beim Aufbrechen der Oxidschicht über dem metallischen Aluminium zurückzuführen sein.

Betrachten wir nun den Aluminiumabbau bei den Mischungen mit verschiedenen Wasseraufgabezeiten. Bei Mischung M2 zeigt sich, dass zwar die Abnahme direkt nach dem Mischen durch die späte Wasserzugabe nur gering ist (5 % im Vergleich zu knapp 15 % im Vergleich zum vorigen Versuch), in der ersten halben Stunde aber eine starke Reaktion stattfindet. Hierbei wird in der ersten halben Stunde eine Abnahme des Al<sup>0</sup>-Gehaltes von 33 % im kleinen Mischer im Vergleich zu 21 bzw. 27 % als Vergleichswerte aus den letzten Großversuchen erreicht. Wie erwartet ist durch die trockene Mischung am Anfang die Reibung und damit die Schaffung neuer Oberflächen deutlich erhöht, was sich in einer stärkeren Reaktion widerspiegelt. Legt man dies auf den großen Mischer um, sind Gehalte unter 1,2 % nach wesentlich kürzerer Zeit zu erreichen und damit die Möglichkeit Aschemischungen als Ersatzbaustoff im Deponiebau einzusetzen zumindest theoretisch gegeben.

Bei der zweiten Mischung zeigt sich, dass der Abbau um einiges schlechter vonstatten geht als bei den Vergleichsmischungen. Durch die versetzte Wasserzugabe und die jeweils



geringe Menge von 5 % kommt es eher zu einer Verschleppung als zu einer Steigerung der Reaktion. Dementsprechend gering ist der Abbau beim Mischen und auch nach einer Reaktionszeit von einer halben Stunde.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse scheint es nicht empfehlenswert die Befeuchtung über den gesamten Mischvorgang aufzuteilen, sondern am Anfang durch eine entsprechende Wasserzugabe eine Feuchte zwischen 5 – 7 % einzustellen, um die Staubentwicklung gering zu halten. Der Großteil des Mischvorgangs sollte dann bei dieser Feuchte ablaufen und die restliche Wassermenge am Schluss des Mischvorganges zugegeben werden. Nach einer kurzen Nachmischzeit sollte beim vergleichsweise höheren Leistungseintrag im großen Mischer ein noch stärkerer Abbau des metallischen Aluminiums erreicht werden können, als bei diesem Versuch gezeigt werden konnte.

## 6.20 Scherzellenversuche (08. März 2007)

### 6.20.1 Ziel

In diesen Versuchen soll die Lagerfähigkeit des feuchten Materials im Silo genauer untersucht werden. Mit der Jenicke-Scherzellen können Aussagen über die Festigkeiten und Reibungswinkel des Materials getroffen bzw. Daten für die Auslegung eines Silos gewonnen werden. Folgende Werte können aus diesen Versuchen bestimmt werden:

- Druckfestigkeit  $f_c$
- Höchste auftretende Hauptnormalspannung  $\sigma_{\max}$
- Innerer Reibungswinkel  $\varphi_i$
- Effektiver Reibungswinkel  $\varphi_e$
- Wandreibungswinkel  $\varphi_w$
- Kritischer Winkel des Auslaufkonus  $\theta$
- Kritischer Durchmesser des Auslaufs  $D$

### 6.20.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

- 30 [l] EIRICH-Mischer
- Laborwaage Technikum MUL
- Jenicke-Scherzelle Technikum MUL

### 6.20.3 Durchführung

Für die Beurteilung des Siloverhaltens wurde eine Mischung mit 15 % Wasser bei der ARP in Donawitz hergestellt und in einem verschlossenen 25 [l] Kübel ins Technikum der MUL gebracht, um dort die Scherzellenversuche durchzuführen.



Der Versuchsaufbau sieht folgendermaßen aus.

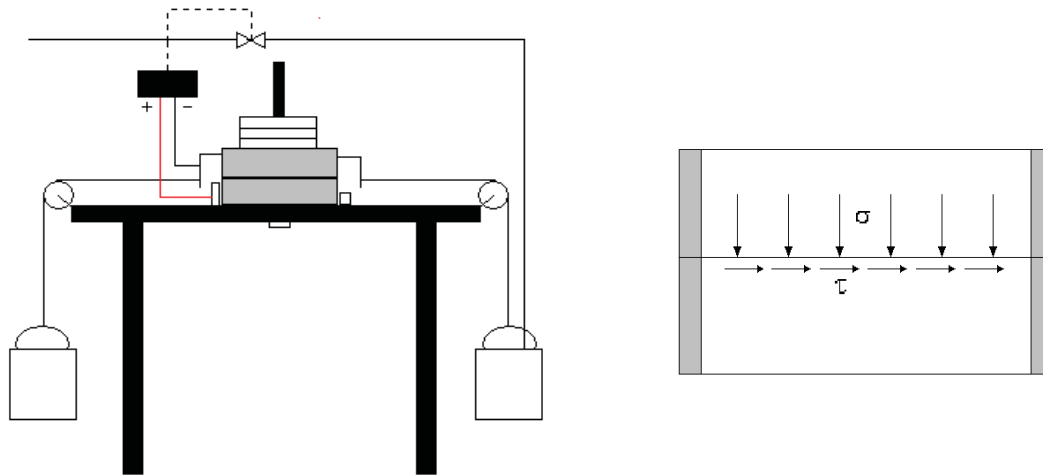


Abbildung 9 - Aufbau der Jenicke-Scherzelle

Die Scherzelle besteht aus zwei gleichgroßen, übereinander gelegten Ringen, von denen der untere an einer Bodenplatte fixiert ist. Die Ringe werden mit einer definierten Probenmenge gefüllt und das Material mit unterschiedlichen Gewichten belastet. An der Schnittstelle der beiden Ringe wirken auf die Probe im Inneren Normalspannungen  $\sigma$  und Schubspannungen  $\tau$ . Überschreiten die Schubspannungen bei vorgegebenem  $\sigma$  einen gewissen Wert, beginnt der Stoff zu fließen und die Ringe können sich gegeneinander verschieben. Diese Werte werden in einem Diagramm dargestellt und daraus sind die Fließeigenschaften eines Stoffes bestimmbar.

In der Bodenplatte, auf der die Zelle montiert ist, befindet sich eine Vorrichtung zum Entfernen der Probe nach dem Versuchsablauf. Am oberen Ring sind zwei Halterungen befestigt, die über ein Seil und entsprechende Umlenkrollen mit zwei Eimern verbunden sind. Die linke Halterung stellt einen Pol eines elektrischen Kontaktes her, über den die Wasserzufuhr in einen der Eimer gesteuert wird. Der zweite Kontakt wird über den unteren Ring selbst hergestellt. Die Zelle kann mit einem Deckel verschlossen und mit Gewichten beschwert werden.

Zunächst wird eine definierte Menge Probe  $m_p$  in die Scherzelle gefüllt und mit dem Deckel verschlossen. Der obere Ring befindet sich genau über dem unteren. Danach wird die Zelle für jeden einzelnen Versuch mit dem gleichen Gewicht  $G_{an}$  beschwert (Anscheren). Zwischen den Kontakt und die Halterung wird ein schmales Metallplättchen gesteckt, um das Anscheren durchführen zu können und für das nachfolgende Abscheren noch einen gewissen Spielraum zu haben. Danach wird die Wasserzufuhr in den Eimer gestartet, welcher durch die Verbindung mit dem oberen Ring eine kontinuierlich wirkende Scherkraft auf die Probe in der Zelle ausübt. Wird der Fließpunkt erreicht, beginnt sich der obere Ring

gegen den unteren zu verschieben, bis über das Plättchen der Stromkreis geschlossen und die Wasserzufuhr unterbrochen wird. Nun entfernt man das Plättchen und nimmt ein gewisses Gewicht ( $G_{ab}$ ) weg, um das Abscheren durchzuführen. Inzwischen wurde der Kübel mit Wasser gewogen ( $G_{K+W_{an}}$ ) und leer wieder an der Halterung befestigt. Der Kontakt ist durch das Entfernen des Metalls wieder unterbrochen und so startet man die Prozedur von neuem. Wieder fließt solange Wasser in den Eimer, bis die Fließgrenze erreicht ist und über den unteren Ring der Stromkreis geschlossen wird. Man misst wieder die Masse des Kübels ( $G_{K+W_{ab}}$ ) und schiebt nun zur Bestimmung des Wandreibungswinkels eine Plexiglasplatte zwischen die Ringe und verschiebt den oberen Ring ein Stück, damit der Kontakt unterbrochen ist. Analog zu vorher bestimmt man die Masse an Wasser, die benötigt wird um den Stoff zum Fließen zu bringen ( $G_{K+W_{wrw}}$ ). Zusätzlich muss nach dem Anschern die Einsinktiefe bestimmt werden, um die Schüttdichte und die Gewichtskraft der Probe zur Berechnung der Normalspannung berechnen zu können. Es wurde an vier Stellen die Tiefe gemessen und der Mittelwert berechnet (in Tabelle 39 wird nur der Mittelwert angeführt). Für die Berechnung müssen außerdem noch die Abmessungen der Zelle bestimmt werden.

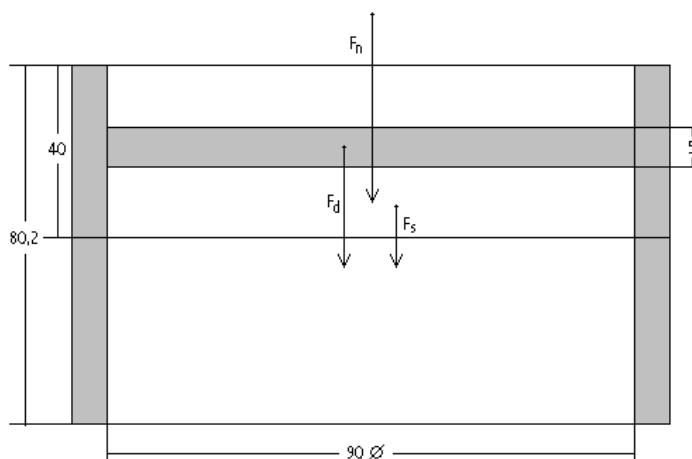


Abbildung 10 - Abmessungen der Technikums-Scherzelle

$h_{Zelle} = 80,2$ [mm] bzw. $75,2$ [mm] für Probe 1 und 2	... Höhe Zelle
$h_{D1} = 2$ [mm]	... Höhe Deckel 1
$h_{D2} = 5$ [mm]	... Höhe Deckel 2
$r_{Zelle} = 45$ [mm]	... Innenradius Zelle

## 6.20.4 Ergebnisse

Die Ergebnisse der einzelnen Versuche sind in Tabelle 39 angeführt.

$m_K = 161,5$  [g] ... Masse Kübel

$m_B = 89,0$  [g] ... Masse Glasbecher

$m_{D1} = 25,64$  [g] ... Masse Deckel 1

$m_{D2} = 45,95$  [g] ... Masse Deckel 2

Für die ersten beiden Versuche wurde Deckel D1 verwendet, danach D2. Die Berechnung kann aber analog mit geänderten Werten erfolgen. Als Probemenge wurden jeweils 350 [g] der Aschemischung verwendet.

Tabelle 39 - Ergebnisse der Scherzellenversuche

Probe	Anscher- gewicht	Masse Anscheren	Abscher- gewicht	Masse Abscheren	Wandreibungs- gewicht	Masse Wandreibung	Mittelwert Einsinktiefe
	$G_{an}$ [g]	$m_{an}$ [g]	$G_{ab}$ [g]	$m_{ab}$ [g]	$G_{wand}$ [g]	$m_{wand}$ [g]	$h_{sink}$ [m]
1	3000	1683	2500	2384	2500	1717	0,0105
2	3000	2323	2000	2121	2000	1376	0,0100
3	3000	1808	1500	1908	1500	1169	0,0123
4	3000	1492	1000	1576	1000	730	0,0118
5	3000	1887	500	1270	500	512	0,0118
6	4000	2182	3000	2905	3000	1931	0,0128
7	4000	1643	2500	2442	2500	1662	0,013
8	4000	2411	2000	2332	2000	1357	0,0125
9	4000	2386	1500	2056	1500	1084	0,0123
10	4000	2236	1000	1736	1000	783	0,0125
11*	4000	1855	500	1297	500	587	0,0115
12	4000	2225	500	1400	500	545	0,0125

\* Schnur verhakt, Ergebnisse nicht in Auswertung berücksichtigt



### 6.20.5 Berechnung

Zunächst muss die Schüttdichte berechnet werden. Dazu werden im ersten Schritt die Schütthöhe in der Zelle und das Schüttvolumen berechnet. Damit und mit der eingewogenen Probenmenge kann die Schüttdichte berechnet werden.

$$h_{\text{schütt}} = h_{\text{Zelle}} - h_{\text{Dl}} - h_{\text{sink}} = 0,0752 \text{ [m]} - 0,002 \text{ [m]} - 0,0105 \text{ [m]} = 0,0627 \text{ [m]}$$

$$V_{\text{schütt}} = r_{\text{Zelle}}^2 * \pi * h_{\text{schütt}} = (0,045 \text{ [m]})^2 * \pi * 0,0627 \text{ [m]} = 3,99 * 10^{-4} \text{ [m}^3\text{]}$$

$$\rho_{\text{schütt}} = \frac{m_{\text{Probe}}}{V_{\text{schütt}}} = \frac{0,350 \text{ [kg]}}{0,000399 \text{ [m}^3\text{]}} = 877,46 \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$$

Die Normalspannung an der Scherfläche setzt sich zusammen aus der Gewichtsbelastung vom Deckel, vom Schüttgut, welches darüber liegt, und aus der Belastung mit den jeweiligen Gewichten.

$$F_{\text{Dl}} = m_{\text{Dl}} * g = 25,64 * 10^{-3} \text{ [kg]} * 9,81 \left[ \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right] = 0,252 \text{ [N]}$$

$$h_{\text{schütt\_über}} = h_{\text{ring\_oben}} - h_{\text{sink}} - h_{\text{Dl}} = 0,04 \text{ [m]} - 0,0105 \text{ [m]} - 0,002 \text{ [m]} = 0,0275 \text{ [m]}$$

$$V_{\text{schütt\_über}} = h_{\text{schütt\_über}} * (r_{\text{Zelle}})^2 * \pi = 0,0275 \text{ [m]} * (0,045 \text{ [m]})^2 * \pi = 1,75 * 10^{-4} \text{ [m}^3\text{]}$$

$$F_{\text{schütt\_über}} = V_{\text{schütt\_über}} * \rho_{\text{schütt}} * g = 1,75 * 10^{-4} \text{ [m}^3\text{]} * 877,46 \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] * 9,81 \left[ \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right] = 1,506 \text{ [N]}$$

Anscheren

$$F_{\text{G\_an}} = G_{\text{an}} * g = 3 \text{ [kg]} * 9,81 \left[ \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right] = 29,43 \text{ [N]}$$

$$F_{\text{N\_an}} = F_{\text{Dl}} + F_{\text{schütt\_über}} + F_{\text{G\_an}} = 0,252 \text{ [N]} + 1,506 \text{ [N]} + 29,43 \text{ [N]} = 31,19 \text{ [N]}$$

$$\sigma_{\text{an}} = \frac{F_{\text{N\_an}}}{A_{\text{Dl}}} = \frac{F_{\text{N\_an}}}{(r_{\text{Zelle}})^2 * \pi} = \frac{31,19 \text{ [N]}}{(0,045 \text{ [m]})^2 * \pi} = 4902,4 \left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] \hat{=} \mathbf{4,90 \text{ [kPa]}}$$

$$F_{\text{S\_an}} = m_{\text{an}} * g = 1,683 \text{ [kg]} * 9,81 \left[ \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right] = 16,51 \text{ [N]}$$





$$\tau_{\text{an}} = \frac{F_{S\_an}}{A_{D1}} = \frac{F_{S\_an}}{(r_{\text{Zelle}})^2 * \pi} = \frac{16,51 [\text{N}]}{(0,045 [\text{m}])^2 * \pi} = 2595,2 \left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] \hat{=} \mathbf{2,60 [\text{kPa}]}$$

### Abscheren

$$F_{G\_ab} = G_{ab} * g = 2,5 [\text{kg}] * 9,81 \left[ \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right] = 24,53 [\text{N}]$$

$$F_{N\_ab} = F_{D1} + F_{\text{schütt\_über}} + F_{G\_ab} = 0,252 [\text{N}] + 1,506 [\text{N}] + 24,53 [\text{N}] = 26,282 [\text{N}]$$

$$\sigma_{ab} = \frac{F_{N\_ab}}{A_{D1}} = \frac{F_{N\_ab}}{(r_{\text{Zelle}})^2 * \pi} = \frac{26,282 [\text{N}]}{(0,045 [\text{m}])^2 * \pi} = 4131,3 \left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] \hat{=} \mathbf{4,13 [\text{kPa}]}$$

$$F_{S\_ab} = m_{ab} * g = 2,384 [\text{kg}] * 9,81 \left[ \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right] = 23,39 [\text{N}]$$

$$\tau_{ab} = \frac{F_{S\_ab}}{A_{D1}} = \frac{F_{S\_ab}}{(r_{\text{Zelle}})^2 * \pi} = \frac{23,39 [\text{N}]}{(0,045 [\text{m}])^2 * \pi} = 3676,2 \left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] \hat{=} \mathbf{3,68 [\text{kPa}]}$$

### Wandreibung

$$F_{G\_wand} = G_{wand} * g = 2,5 [\text{kg}] * 9,81 \left[ \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right] = 24,53 [\text{N}]$$

$$F_{N\_wand} = F_{D1} + F_{\text{schütt\_über}} + F_{G\_wand} = 0,252 [\text{N}] + 1,506 [\text{N}] + 24,53 [\text{N}] = 26,282 [\text{N}]$$

$$\sigma_{wand} = \frac{F_{N\_wand}}{A_{D1}} = \frac{F_{N\_wand}}{(r_{\text{Zelle}})^2 * \pi} = \frac{26,282 [\text{N}]}{(0,045 [\text{m}])^2 * \pi} = 4131,3 \left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] \hat{=} \mathbf{4,13 [\text{kPa}]}$$

$$F_{S\_wand} = m_{wand} * g = 1,171 [\text{kg}] * 9,81 \left[ \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right] = 16,844 [\text{N}]$$

$$\tau_{wand} = \frac{F_{S\_wand}}{A_{D1}} = \frac{F_{S\_wand}}{(r_{\text{Zelle}})^2 * \pi} = \frac{16,844 [\text{N}]}{(0,045 [\text{m}])^2 * \pi} = 2647,7 \left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] \hat{=} \mathbf{2,65 [\text{kPa}]}$$

Berechnet man die Werte für alle gegebenen Punkte so erhält man die folgende Tabelle.



Tabelle 40 - Individuelle Fließsorte aus den Scherzellenversuchen

	Probe	$\sigma_{an}$	$\tau_{an}$	$\sigma_{ab}$	$\tau_{ab}$	$\sigma_{wand}$	$\tau_{wand}$	$\rho_{schütt}$
		[kPa]	[kPa]	[kPa]	[kPa]	[kPa]	[kPa]	[kg/m <sup>3</sup> ]
Fließort 1	1	4,90	2,60	4,13	3,68	4,13	2,65	877,5
	2	4,90	3,58	3,36	3,27	3,36	2,12	870,5
	3	4,89	2,79	2,58	2,94	2,58	1,80	874,0
	4	4,89	2,30	1,81	2,43	1,81	1,13	867,1
	5	4,89	2,91	1,04	1,96	1,04	0,79	867,1
	Mittelwerte	4,898	2,835	-	-	-	-	871,2
Fließort 2	6	6,43	3,36	4,89	4,48	4,89	2,98	881,0
	7	6,43	2,53	4,12	3,77	4,12	2,56	884,5
	8	6,43	3,72	3,35	3,60	3,35	2,09	877,5
	9	6,43	3,68	2,58	3,17	2,58	1,67	874,0
	10	6,43	3,45	1,81	2,68	1,81	1,21	877,5
	11*	6,44	2,86	1,04	2,00	1,04	2,16	863,7
	12	6,43	3,43	1,04	2,16	1,04	0,84	877,5
	Mittelwerte	6,43	3,36	-	-	-	-	878,6

### 6.20.6 Auswertung

Mit den berechneten Normal- und Schubspannungen können nun Parameter wie Druckfestigkeit, Wandreibungswinkel usw. bestimmt werden.

Dazu wird im ersten Schritt der individuelle Fließort in einem Diagramm dargestellt und eine Ausgleichsgerade durch die Punkte gelegt. Aus Steigung und Achsenabschnitt können die verschiedenen Parameter wie folgt berechnet werden.

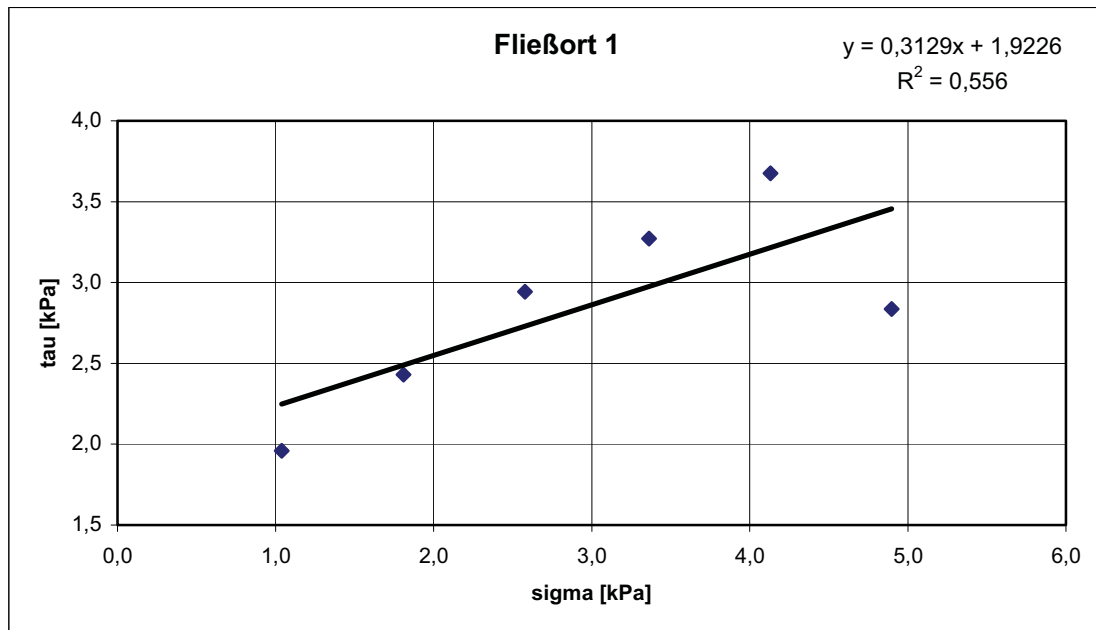


Diagramm 22 - Individueller Fließort

$$y = k * x + d \quad \Leftrightarrow \quad \tau = a * \sigma + \tau_c \quad \dots \tau_c = \text{Kohäsion}$$

$$\tau_c = 1,923 \text{ [kPa]}; a = 0,3129$$

Aus der Steigung kann der Winkel der inneren Reibung berechnet werden.

$$\varphi_i = \arctan a = \arctan 0,3129 = 17,4 [^\circ]$$

Die einachsige Druckfestigkeit erhält man aus der Formel

$$f_c = 2 * \tau_c * \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\varphi_i}{2}\right) = 2 * 1,923 * \tan\left(45 + \frac{17,4}{2}\right) = \mathbf{5,23 \text{ [kPa]}}$$

Der Mittelpunkt  $\sigma_M$  und Radius  $\sigma_R$  des End-Mohrkreises sowie die größte Hauptnormalspannung  $\sigma_{\max}$  berechnet sich wie folgt:

$$\sigma_{an} = 4,898 \text{ [kPa]}; \tau_{an} = 2,835 \text{ [kPa]}$$

$$\sigma_M = \left[ \sigma_{an} (1 + a^2) + a * \tau_c \right] - \sqrt{\left[ \sigma_{an} (1 + a^2) + a * \tau_c \right]^2 - \left[ (\sigma_{an}^2 + \tau_{an}^2) * (1 + a^2) - \tau_c^2 \right]}$$

$$\sigma_M = \left[ 4,898 * (1 + 0,3129^2) + 0,3129 * 1,923 \right] - \sqrt{\left[ 4,898 * (1 + 0,3129^2) + 0,3129 * 1,923 \right]^2 - \left[ (4,898^2 + 2,835^2) * (1 + 0,3129^2) - 1,923^2 \right]}$$

$$\sigma_M = 3,91 \text{ [kPa]}$$

$$\sigma_R = \frac{a}{\sqrt{1+a^2}} * \left( \sigma_M + \frac{\tau_c}{a} \right) = \frac{0,3129}{\sqrt{1+0,3129^2}} * \left( 3,91 + \frac{1,923}{0,3129} \right) = 3,00 \text{ [kPa]}$$

$$\sigma_{\max} = \sigma_M + \sigma_R = 3,91 \text{ [kPa]} + 3,00 \text{ [kPa]} = \mathbf{6,91 \text{ [kPa]}}$$

Endpunkte des individuellen Fließortes  $\sigma_E$  und  $\tau_E$ :

$$\sigma_E = \frac{a}{1+a^2} * \left( \frac{\sigma_M}{a} - \tau_c \right) = \frac{0,3129}{1+0,3129^2} * \left( \frac{3,91}{0,3129} - 1,923 \right) = 3,01 \text{ [kPa]}$$

$$\tau_E = \tau_c + \frac{a}{1+a^2} (\sigma_M - a * \tau_c) = 1,923 + \frac{0,3129}{1+0,3129^2} (3,91 - 0,3129 * 1,923) = 2,87 \text{ [kPa]}$$

Effektiver Reibungswinkel  $\varphi_e$ :

$$\varphi_e = \arcsin \left( \frac{\sigma_R}{\sigma_M} \right) = \arcsin \left( \frac{3,00}{3,91} \right) = \mathbf{50,2 \text{ [}^\circ\text{]}}$$

Für den Wandreibungswinkel  $\varphi_w$  trägt man die aus den Versuchen erhaltenen Wertepaare für  $\sigma$  und  $\tau$  in einem Diagramm gegeneinander auf und bestimmt die Regressionsgerade. Aus der Steigung dieser Gerade kann man aufgrund des Coulomb'schen Fließkriteriums den Wandreibungswinkel berechnen.



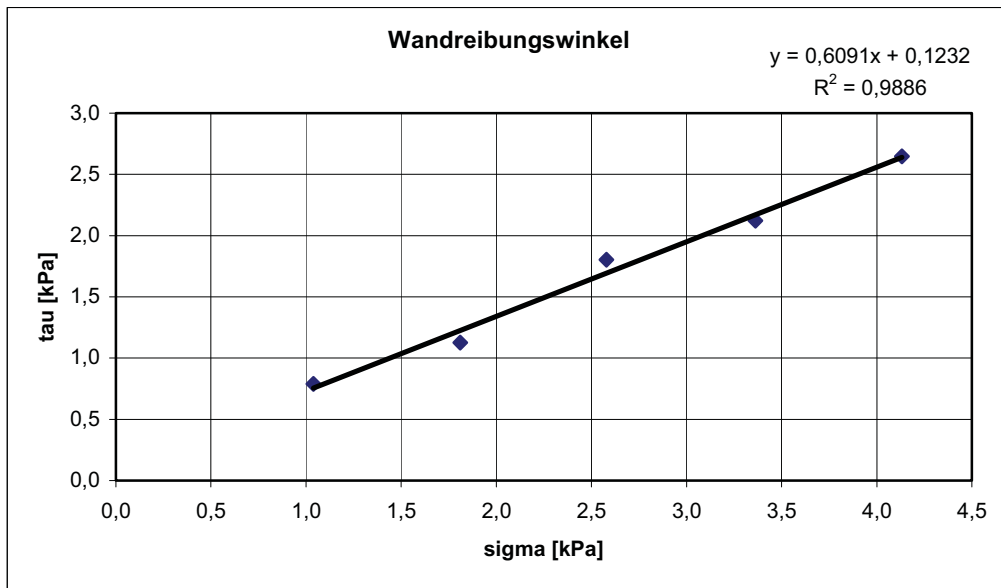


Diagramm 23 - Wandreibungswinkel

Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden kann der Wandreibungswinkel berechnet werden.

$$\varphi_w = \arctan a = \arctan 0,6091 = \mathbf{31,3 [^\circ]}$$

Die Auswertung von Fließort 2 erfolgt analog. Für die Auslegung eines Silos sollten normalerweise mindestens drei individuelle Fließorte bestimmt werden, was aus Zeitgründen nicht möglich war. Die beiden Fließorte sind in unserem Fall jedoch für eine grobe Berechnung ausreichend. Die folgende Tabelle zeigt die entscheidenden Parameter im Überblick.

Tabelle 41 - Schüttguteigenschaften

Fließort	$\sigma_{max}$	$f_c$	$\varphi_e$	$\varphi_w$	$\rho_{schütt}$
	[kPa]	[kPa]	[°]	[°]	[kg/m³]
1	6,91	5,23	50,2	31,3	871,2
2	8,69	6,15	45,9	29,4	878,6

Nun wird aus Abbildung A 2 (S. 134) die Bedingung für Kernfluss in einem rotationssymmetrischen Silo abgelesen und zwar für Fließort 1 bei einem effektiven Reibungswinkel  $\varphi_e = 50^\circ$  und einem mittleren Wandreibungswinkel  $\varphi_w = 30,4^\circ$ . Daraus ergibt sich ein  $\theta$  von  $13^\circ$ . Zieht man davon noch 2 Grad als Sicherheit ab, ergibt sich  $\theta = 11^\circ$ . Dies bedeutet, dass der Konuswinkel  $11^\circ$  oder weniger betragen muss, um Kernfluss sicherzustellen. Aus Abbildung A 3 (S. 134) kann nun die Hilfsfunktion für die kritische



Auslaufweite des Bunkers bestimmt werden. Diese beträgt bei dem gegebenen Wert für  $\theta$   $H_r(\theta) = 2,19 \text{ [m}^2\text{]}$ . Aus Abbildung A 4 (S. 135) kann weiters der Fließfaktor nach Jenicke bestimmt werden. Dieser beträgt  $ff_{\text{krit}} = 1,24$ . Mit diesem Fließfaktor kann eine Gerade nach der Gleichung  $f_c = \sigma / ff_{\text{krit}}$  bestimmt und in ein Diagramm, in dem die Werte von  $f_c$  aus den Scherzellenversuchen als Funktion von  $\sigma_{\text{max}}$  dargestellt sind. Schneidet man diese beiden Geraden erhält man die kritischen Parameter für die Siloauslegung.

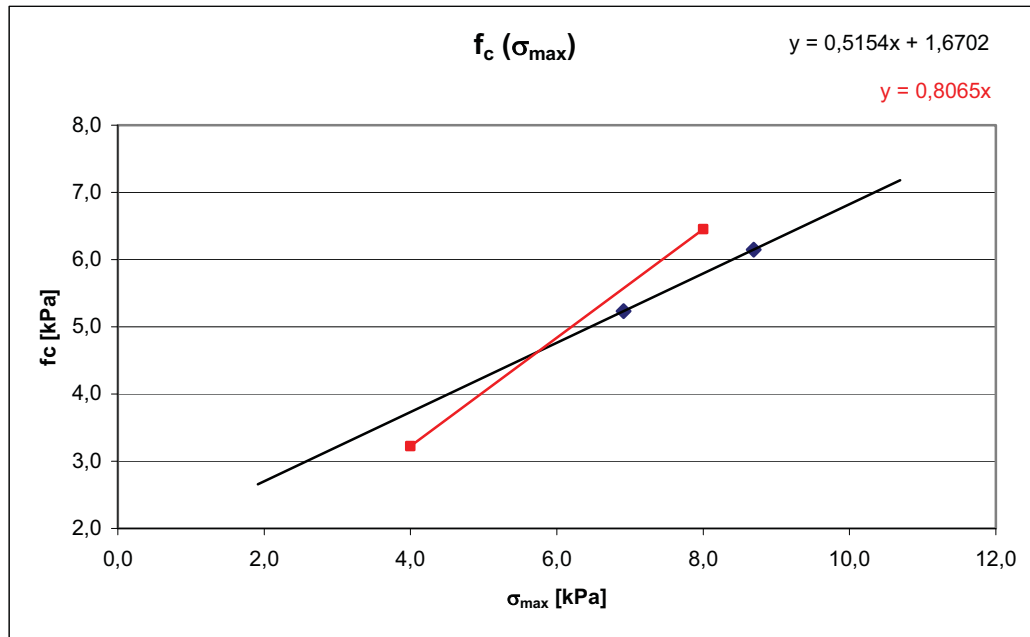


Diagramm 24 - Bestimmung von  $f_{c \text{ krit}}$

Der Schnittpunkt der beiden Geraden liegt bei  $\sigma_{\text{max}} = 5,74 \text{ [kPa]}$  und  $f_c = 4,63 \text{ [kPa]}$ . Der Wert für  $f_c$  ist auch gleichzeitig die kritische Druckfestigkeit  $f_{c \text{ krit}}$ . Trägt man  $\sigma_{\text{max}}$  in ein Diagramm in dem die Abhängigkeit von  $\varphi_e$  über  $\sigma_{\text{max}}$  eingetragen ist, erhält man  $\varphi_{e \text{ krit}} = 53,0^\circ$ .

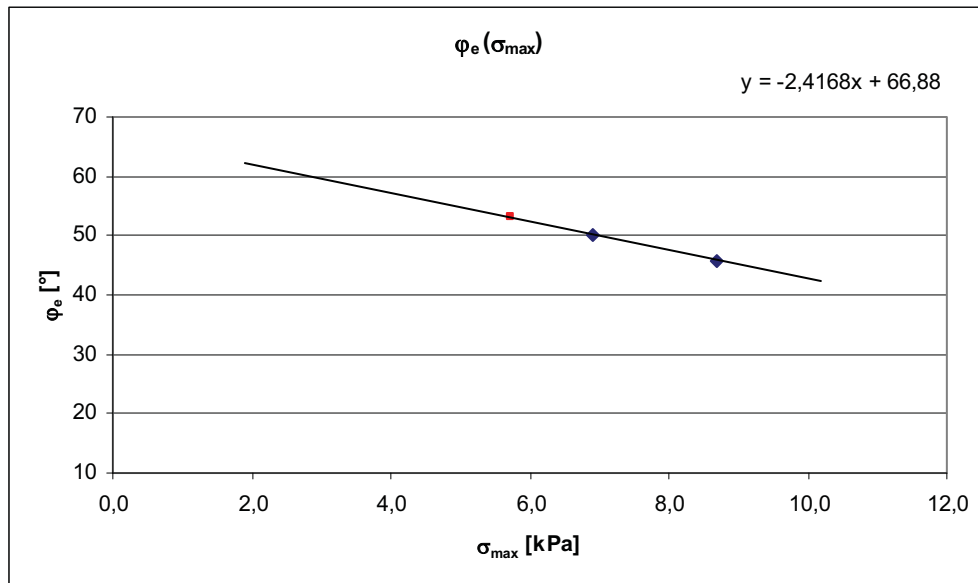


Diagramm 25 - Bestimmung von  $\varphi_e$  krit

Die analoge Vorgehensweise liefert  $\rho_{\text{schütt krit}} = 866,3 \text{ [kg/m}^3\text{]}$ .

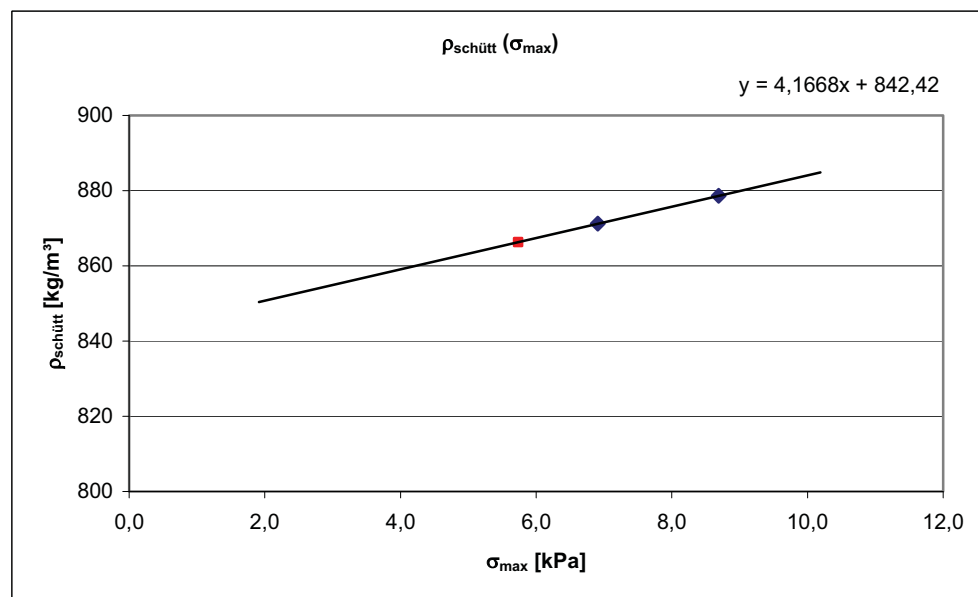


Diagramm 26 - Bestimmung von  $\rho_{\text{schütt krit}}$

Damit sind die notwendigen kritischen Parameter bestimmt und die kritische Auslaufweite kann berechnet werden.

$$D_{\text{krit}} = H_r(\theta) * \frac{f_{c \text{ krit}}}{\rho_{\text{schütt krit}} * g} = 2,19[\text{m}^2] * \frac{4,63 * 10^3 \left[ \frac{\text{kg m}}{\text{s}^2} \right]}{866,3 \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] * 9,81 \left[ \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right]} = 1,19 \text{ [m]}$$



Die kritische Auslaufweite  $D_{\text{Auslauf}}$  beträgt 1,19 [m] bei einem Konuswinkel von  $11^\circ$ . Legt man eine Auslaufhöhe  $H_{\text{Auslauf}}$  von 1,7 [m] zugrunde, ergeben sich die in Tabelle 42 dargestellten Abmessungen für einen Silo mit einer Kapazität von 8 [t].

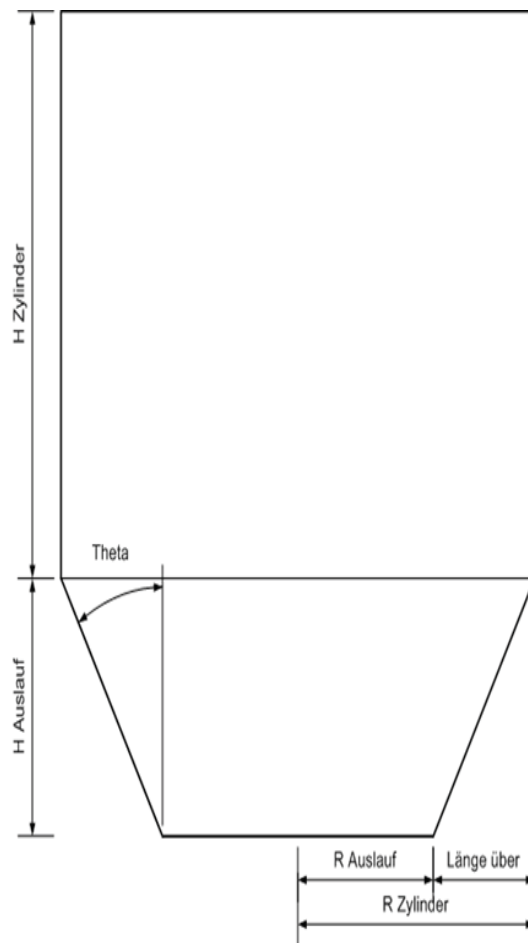


Tabelle 42 - Siloabmessungen

Parameter	Wert	Einheit
Theta	11	[°]
$D_{\text{Auslauf}}$	1,19	[m]
$R_{\text{Auslauf}}$	0,60	[m]
Kapazität	8	[t]
Volumen	9,23	[m <sup>3</sup> ]
$H_{\text{Auslauf}}$	1,7	[m]
Länge über	0,33	[m]
$R_{\text{Zylinder}}$	0,76	[m]
$D_{\text{Zylinder}}$	1,52	[m]
Vol. Auslauf	2,47	[m <sup>3</sup> ]
Vol. Zylinder	6,76	[m <sup>3</sup> ]
$H_{\text{Zylinder}}$	3,71	[m]

Abbildung 11 - Siloabmessungen

### 6.20.7 Interpretation

Die Ergebnisse der Scherzellenversuche weisen beim Anscheren bei beiden Fließorten stark streuende Werte auf. Außerdem liegen die Werte für das Anscheren nicht auf der Ausgleichsgeraden, die durch die Abscherpunkte bestimmt werden kann. Während diese Punkte durchaus über eine Gerade verbunden werden können, liegen die Anscherwerte weitab davon. Dies kann durch die teilweise Agglomeration des Materials beim Einfüllen in die Scherzelle bedingt sein, wodurch die stark streuenden Werte zustande kommen. Die Feuchte macht es schwierig das Material homogen und möglichst ohne Beeinflussung per Hand in die Scherzelle einzubringen. Beim Abscheren haben sich diese Effekte bereits weitgehend ausgeglichen, weshalb die Werte ein stimmiges Bild ergeben. In der Auswertung wurden die Anscherpunkte trotzdem berücksichtigt. Berechnet man die Werte für das



Anscheren durch Interpolation der Ausgleichsgeraden aus den Abscherwerten, so zeigt sich, dass unter Berücksichtigung der gemessenen Werte die Auslaufweite negativ beeinflusst wird, die angestellten Berechnungen daher ein „worst-case“-Szenario liefern.

Unter diesen Gesichtspunkten ist es sicher notwendig für die genaue Auslegung eines Silos eine neuerliche Versuchsserie zu starten. Für eine grobe Abschätzung der Lagerfähigkeit im Silo ist die angestellte Berechnung jedoch ausreichend.

Der kritische Konuswinkel liegt mit  $11^\circ$  zwar eher niedrig, ist aber durchaus realistisch für die Art des Materials. Mit einem kritischen Durchmesser von rund 1,2 [m] des Auslaufkonus muss man in jedem Fall ein spezielles Austragssystem verwenden, um das Material kontrolliert aus dem Silo entfernen zu können. Grundsätzlich ist die Lagerung im Silo aufgrund der Ergebnisse dieser Versuche mit Einschränkungen möglich.



## 7 Vorläufiges Anlagenkonzept

Hinsichtlich der Erarbeitung eines Anlagenkonzeptes sind die folgenden Punkte, die sich aus den bisherigen Versuchen ergeben haben, entscheidend:

- EIRICH-Mischer für Aschemischung geeignet
- Mischung mit 15 % Feuchte und 0,5 % Eisen(II)-sulfat am wirksamsten
- SO<sub>2</sub> als Reduktionsmittel ungeeignet
- Zugabe von Wasser nach definierten Zeitabständen
- Lange Lagerzeiten im Silo bedenklich
- Feuchte Lagerung führt zu Remobilisierung
- Aschevorwärmung bringt schnellere Reaktion (Cr<sup>6+</sup>-Reduktion und Al<sup>0</sup>-Abbau)
- Leistungseintrag beim Mischen beeinflusst Aluminiumabbau
- Für optimalen Aluminiumabbau mindestens 2 [h] Reaktionszeit

Ein mögliches Anlagenkonzept könnte folgendermaßen aussehen, wobei die rot gekennzeichneten Bereiche bereits an der Anlage existieren:

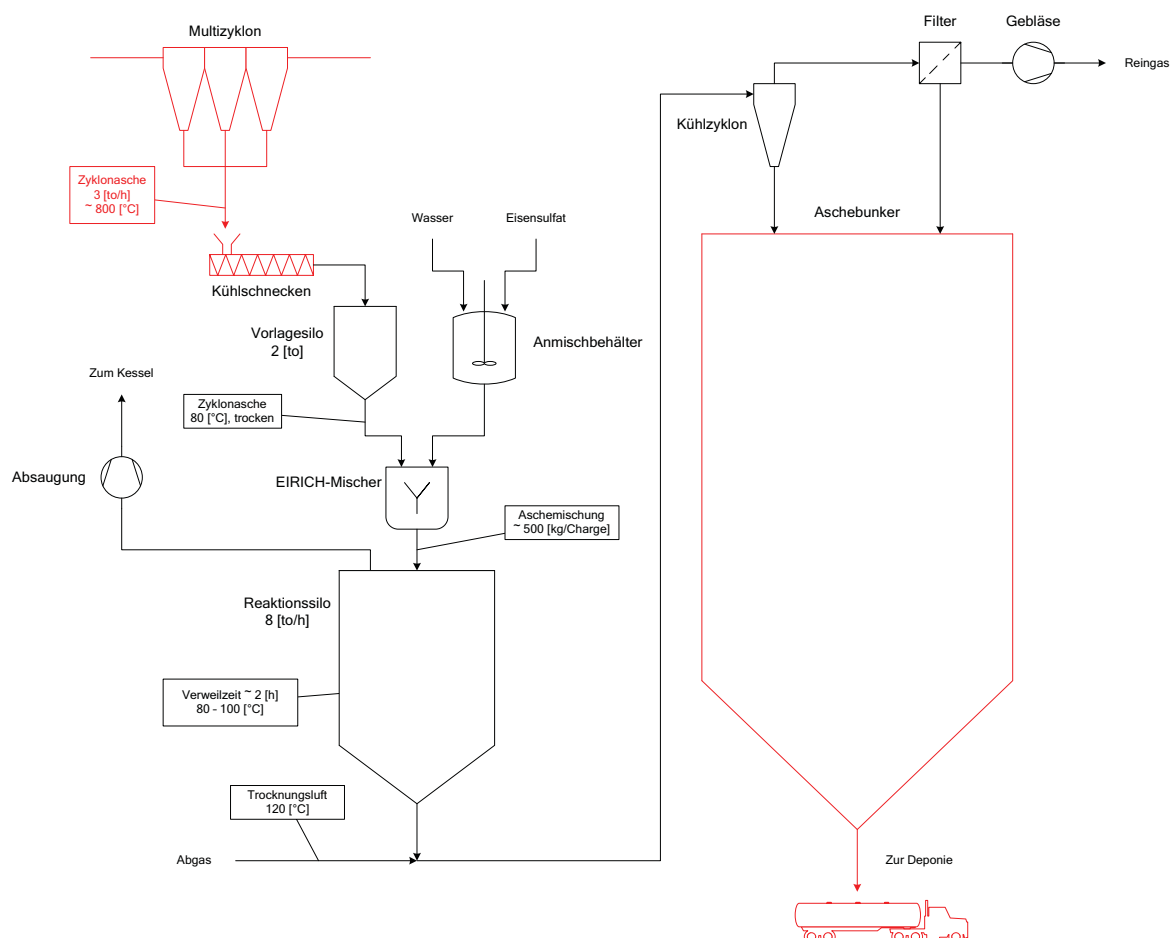


Abbildung 12 - Anlagenkonzept

Die Asche aus dem Multizyklon fällt mit einer Temperatur von etwa 800 [°C] an und wird über Kühlschnecken gekühlt. Indem man nur auf eine Temperatur von etwa 90 [°C] herunterkühlt könnte die Vorwärmung der Asche entfallen und diese direkt in einen Vorlagesilo chargiert werden. Von diesem Silo aus wird chargenweise der EIRICH-Mischer beschickt, wobei eine Standardaustragsvorrichtung über eine Zellradschleuse oder ähnliches ausreichen dürfte. Bei einem kontinuierlichen Anfall von 3 [t/h] an Multizyklonasche sollte der Vorlagesilo etwa 2 [t] fassen können. Der EIRICH-Mischer muss bei einer Zykluszeit von 10 [min] für Beschicken, Mischen und Entleeren mindestens 500 [kg] fassen können. Es muss geprüft werden, ob diese Durchsatzleistung mit einem Mischer zu erreichen ist, oder ob zwei Mischer notwendig sind, um einen ausreichenden Leistungseintrag in die Mischung sicherzustellen. In einem Anmischbehälter wird das Reduktionsmittel Eisen(II)-sulfat in Wasser gelöst und in den Mischer dosiert, wobei die Dosierung laut den Versuchsergebnissen nach definierten Zeitabständen erfolgen sollte. Ob das Reduktionsmittel bereits am Anfang aufgegeben werden sollte oder erst mit dem restlichen Wasser am Schluss, wurde in den angestellten Versuchen nicht untersucht. Durch geeignete Prozessführung könnte aber dadurch eine Reduktion der Größe des Anmischbehälters erreicht werden.

Aus dem Mischer wird das nun feuchte Material in einen Reaktionssilo überführt, welcher für etwa 8 [t] ausgelegt sein sollte. Dadurch wird eine Verweilzeit von mindestens 2 [h] im Silo sichergestellt, in der der Aluminiumabbau erfolgen kann. Dieser Silo ist mit einer Absaugung ausgestattet, über die das entstehende Wasserstoff-Gasgemisch entfernt und in den Kessel zurückgeführt wird. Im Reaktionssilo kommt es zum Abbau des Aluminiums und zur Chromreduktion, wobei es durch die Gestaltung des Silos möglich ist, die entstehende Gasmenge kontrolliert abzuführen (Ex-Schutz), die Temperaturen im Silo unter Kontrolle zu halten (rund 100 [°C]) und ein Anbacken bzw. Agglomerieren der Asche in ruhenden Zonen zu vermeiden, da solche bei der vorgeschlagenen Größe des Silos nicht auftreten sollten. Trotzdem wird es dazu kommen, dass die Asche durch ihre Feuchtigkeit und die Last der aufliegenden Menge im unteren Bereich des Silos verdichtet wird und nur bedingt fließfähig bleibt, was aber durch die relativ geringe Verweilzeit und durch ein spezielles Austragssystem minimiert werden kann. Dieses Austragssystem muss so gestaltet sein, dass Brückenbildung verhindert und ein möglichst gleichmäßiger Abtrag des Materials über den Auslaufquerschnitt sichergestellt werden kann. Dadurch können definierte Verweilzeiten im Silo erreicht werden. Im Zuge der Besprechungen mit der AE&E ist ein Konzept für einen Silo ins Auge gefasst worden, welches diese Eigenschaften erfüllen sollte.

Die feuchte Asche wird über den Siloaustrag in einen Strom von Trocknungsluft eingebracht, wobei auch hier ein spezielles System verwendet werden muss. Hierbei könnte eine vibrierende Rutsche das Material in ein Aggregat zur Zerkleinerung der Agglomerate über rotierende Messer befördern, welches anschließend die Asche in den Gasstrom einbringt. Das Gas, welches auf etwa 120 [°C] temperiert sein sollte, dient einerseits zur Trocknung der Asche, andererseits zur pneumatischen Förderung derselben in Richtung Aschebunker. Als



Trocknungsmedium könnte ein Teil des heißen Abgases aus der Verbrennung herangezogen werden. Durch Ausnutzung der Wärmetönung der Aschereaktion ist eine energiesparende Trocknung verwirklichtbar. Ebenfalls möglich wäre der Einsatz einer kleinen Wirbelschicht. Vor dem Aschebunker befindet sich ein Zyklon, über den ein Großteil der Asche abgeschieden und in den Bunker chargiert wird. Die restliche Asche wird im nachfolgenden Filter abgeschieden und das Reingas kann in den Kamin geleitet werden.

Durch dieses Verfahren kann man sicherstellen ein definiertes Gut zu erzeugen, welches während des Transports zur Deponie inert ist und die notwendigen Grenzwerte einhält. Durch Ausnutzung interner Kreisläufe kann der Energiebedarf für das Verfahren minimiert werden. Der apparative Aufwand hält sich ebenfalls in Grenzen und beschränkt sich auf bekannte Systeme. Außerdem wird der bereits vorhandene Aschebunker an der Anlage weiterhin genutzt. Hinsichtlich der behördlichen Genehmigung hat man ein definiertes Verfahren zur Verfügung, in dem die Stoffströme und Energieflüsse gut dokumentier- und messbar sind.

Der wesentliche Haken an diesem Konzept darf aber nicht außer Acht gelassen werden und betrifft die Remobilisierung. Paradoxiertweise könnte man mit dem vorgeschlagenen Verfahren ein Produkt erzeugen, welches beim Verlassen der Anlage alle in Frage kommenden Grenzwerte für eine Obertagedeponierung einhält. Bei der Lagerung auf der Deponie wird die Asche jedoch zwangsläufig feucht, der Überschuss an Eisen(II)-sulfat wird abgebaut und verliert seine Reduktionswirkung, weshalb der nicht reduzierte Teil des Chroms in Lösung gehen kann. Dies wurde in zahlreichen Versuchen bei feuchter Lagerung nachgewiesen. Dadurch ist eine Gefährdung der Umwelt in jedem Fall gegeben und es muss folgender Schluss gezogen werden: Solange der Mechanismus der Chromreduktion in der Asche nicht vollständig geklärt ist und die Remobilisierung nicht durch eine andere Verfahrensweise oder durch anderweitige Inertisierung des Chroms verhindert wird, kann die Obertagedeponierung der Asche nicht empfohlen werden. Sollte jedoch eine Möglichkeit gefunden werden dies sicherzustellen, so ist das vorgeschlagene Verfahren durchaus für die Aschebehandlung geeignet.



## 8 Verzeichnisse

### 8.1 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1 – Industrielle Anwendung chromhaltiger Chemikalien [7].....	2
Tabelle 2 – Industrielle Anwendung chromhaltiger Chemikalien [8].....	3
Tabelle 3 – Überblick über Behandlungsverfahren für chrombelastete Böden [10].....	8
Tabelle 4 – Schwermetallbelastungen in Abwässern ausgewählter Industriezweige [] .....	9
Tabelle 5 – Chromgehalte in Einsatzstoffen zur Zementklinkerherstellung [4] .....	12
Tabelle 6 – Chrom(VI)-Gehalte in Zementen unterschiedlicher Herkunft [4] .....	13
Tabelle 7 – Vergleich der Feuerungsarten der thermischen Reststoffverwertung [14] .....	18
Tabelle 8 – Output ausgewählter österreichischer Abfallverbrennungsanlagen [14] .....	19
Tabelle 9 – Gesamtgehalte von Flugaschen aus österreichischen Abfallverbrennungs- anlagen [14] .....	21
Tabelle 10 – Konzentrationen von Flugasche-Eluaten aus österreichischen Abfall- verbrennungsanlagen [14] .....	22
Tabelle 11 – Konzentration ausgewählter Metalle im Eluat einer Flugaschprobe abhängig von pH und Laugungsmittel [23] .....	30
Tabelle 12 - Feuchte ausgewählter Flugascheproben .....	42
Tabelle 13 - Chromgehalte der Eluate ausgewählter Flugascheproben .....	44
Tabelle 14 - Gelöster Anteil an Chrom im Eluat .....	45
Tabelle 15 - Ergebnisse Wasserzugabe 1 .....	49
Tabelle 16 - Ergebnisse Wasserzugabe 2 .....	51
Tabelle 17 - Ergebnisse Wasserzugabe 3 .....	54
Tabelle 18 - Chromgehalte der Flugascheproben FA1 - FA6 .....	61
Tabelle 19 - Feuchte der Flugascheprobe FA5.....	62
Tabelle 20 - Chromgehalte im Eluat (Proben vom 06. Nov. 2006).....	64
Tabelle 21 - Elutionseffekte und Trocknung (Proben vom 09. Nov. 2006).....	66
Tabelle 22 - Aluminiumgehalte (Proben vom 09. Nov. 2006).....	66
Tabelle 23 - Chromgehalte im Eluat (Proben vom 13. Nov. 2006).....	68
Tabelle 24 - Aluminiumgehalte (Proben vom 13. Nov. 2006).....	69
Tabelle 25 - Optische Beurteilung nach 48 [h] (Proben vom 13. Nov. 2006).....	69
Tabelle 26 - Schwermetalle im Eluat (Proben vom 13. Nov. 2006).....	73



Tabelle 27 - Chromgehalte im Eluat (Proben vom 27. Nov. 2006).....	74
Tabelle 28 - Chromgehalte im Eluat und Al <sup>0</sup> -Gehalte (Proben vom 11. Dez. 2006) .....	76
Tabelle 29 - Chromgehalte und Feuchte (Proben vom 16. Jan. 2007) .....	82
Tabelle 30 - Remobilisierung von Cr <sup>6+</sup> (Proben vom 16. Jan. 2007).....	82
Tabelle 31 - Bestimmung des Abdampfrückstandes.....	83
Tabelle 32 - Feuchtevergleich (Proben vom 16. Jan. 2007) .....	84
Tabelle 33 - Chromgehalte SO <sub>2</sub> -Versuche (Proben vom 26. Jan. & 22. Feb. 2007).....	87
Tabelle 34 - Chromgehalte Großversuch I (Proben vom 31. Jan. 2007) .....	89
Tabelle 35 - Aluminiumgehalte Großversuch II (Proben vom 12. Feb. 2007).....	91
Tabelle 36 - Aluminiumgehalte Großversuch III (Proben vom 26. Feb. 2007).....	96
Tabelle 37 – Aluminiumgehalte Natronlauge (Proben vom 22. Feb. 2007) .....	100
Tabelle 38 – Aluminiumgehalte (Proben vom 22. Feb. 2007).....	100
Tabelle 39 - Ergebnisse der Scherzellenversuche.....	105
Tabelle 40 - individuelle Fließorte aus den Scherzellenversuchen .....	108
Tabelle 41 - Schüttguteigenschaften.....	111
Tabelle 42 - Siloabmessungen.....	114

## 8.2 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1 – Chrom im Boden .....	5
Abbildung 2 – Feuerungsarten der thermischen Reststoffverwertung [14] .....	18
Abbildung 3 – Theoretische Gleichgewichtskurven ausgewählter Metalle mit chlorhaltigem Abgas [15].....	24
Abbildung 4 – Theoretische Gleichgewichtskurven verschiedener Chromverbindungen in chlorhaltiger Atmosphäre [15].....	25
Abbildung 5 – Morphologie von Flugaschepellets abhängig von der Glühtemperatur (A,C,E ... Oberflächenaufnahmen; B,D,F ... Querschnittsaufnahmen) [16] .....	26
Abbildung 6 – Absorptionsspektren von gelösten Chromsalzen zur Unterscheidung der Oxidationsstufe [24] .....	30
Abbildung 7 - Anlagenschema Neumünster.....	33
Abbildung 8 - Probenahmestellen Siloverhalten .....	81
Abbildung 9 - Aufbau der Jenicke-Scherzelle .....	103
Abbildung 10 - Abmessungen der Technikums-Scherzelle.....	104



Abbildung 11 - Siloabmessungen.....	114
Abbildung 12 - Anlagenkonzept .....	116

### 8.3 Verzeichnis der Diagramme

Diagramm 1 – Industrielle Anwendung chromhaltiger Chemikalien.....	3
Diagramm 2 – Laugungsrate ausgewählter Metalle aus Aschepellets abhängig von der Glühtemperatur [16] .....	27
Diagramm 3 - Hauptbestandteile der Flugascheproben MUL1 – MUL12 .....	39
Diagramm 4 - Nebenbestandteile der Flugascheproben MUL1 – MUL12 .....	39
Diagramm 5 - Schwermetalle in den Flugascheproben MUL1 – MUL12 .....	41
Diagramm 6 - Cr <sup>6+</sup> im Eluat bei Variation des Wassergehaltes (Wasserzugabe 1) .....	50
Diagramm 7 - Chrom im Eluat bei Variation des Wassergehaltes (Wasserzugabe 2).....	52
Diagramm 8 - Chrom im Eluat bei Variation der Reaktionszeit (Wasserzugabe 2).....	52
Diagramm 9 - Chrom im Eluat bei Variation des Wassergehaltes (Wasserzugabe 3).....	55
Diagramm 10 - Chrom im Eluat bei Variation der Reaktionszeit (Wasserzugabe 3).....	55
Diagramm 11 - Hauptbestandteile der Flugascheproben FA1 - FA6 .....	58
Diagramm 12 - Nebenbestandteile der Flugascheproben FA1 - FA6 .....	59
Diagramm 13 - Schwermetalle in den Flugascheproben FA1 - FA6 .....	59
Diagramm 14 - Aluminiumabbau (Proben vom 13. Nov. 2006).....	71
Diagramm 15 - Aluminiumabbau (Proben vom 13. Nov. & 11. Dez. 2006).....	77
Diagramm 16 - Temperaturverläufe .....	78
Diagramm 17 - Aluminiumgehalte Großversuch II (Proben vom 12. Feb. 2007) .....	92
Diagramm 18 - Aluminiumabbau Großversuch II (Proben vom 12. Feb. 2007).....	93
Diagramm 19 - Temperaturverlauf Großversuch II (Proben vom 12. Feb. 2007) .....	93
Diagramm 20 - Aluminiumabbau Großversuch III (Proben vom 26. Feb. 2007) .....	97
Diagramm 21 - Vergleich Aluminiumabbau Großversuch III (Proben vom 26. Feb. 2007) ....	98
Diagramm 22 - Individueller Fließort .....	109
Diagramm 23 - Wandreibungswinkel .....	111
Diagramm 24 - Bestimmung von $f_{c \text{ krit}}$ .....	112
Diagramm 25 - Bestimmung von $\varphi_{e \text{ krit}}$ .....	113
Diagramm 26 - Bestimmung von $\rho_{\text{schütt krit}}$ .....	113



## 9 Literaturverzeichnis

- [1] Christen, Hans Rudolf: Grundlagen der Allgemeinen und Anorganischen Chemie; Frankfurt am Main: Otto Salle Verlag. S. 520 – 526.
- [2] Cotton, Albert; Wilkinson, Geoffrey; Gaus, Paul: Grundlagen der Anorganischen Chemie; Weinheim: VCH. S. 664 – 666.
- [3] Reichl, Franz-Xaver: Taschenatlas der Toxikologie - Substanzen, Wirkungen, Umwelt; 2., aktualisierte Auflage, Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2002. S. 162 f.
- [4] Verein Deutscher Zementwerke e.V., Forschungsinstitut der Zementindustrie: Die Bedeutung des Chromates in Zementen und zementhaltigen Zubereitungen; Sachstandsbericht. Online im WWW unter URL: [www.vdz-online.de/465.html](http://www.vdz-online.de/465.html), Stand: Juli 2007.
- [5] Ludwig, Axel: Chrom(III) und Chrom(VI) in einer mit Gerbereischlamm belasteten Ackerfläche bei Weinheim; Diplomarbeit vorgelegt am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg, Heidelberg, 1996.
- [6] National Institute of Environmental Health Sciences (NIEHS): Hexavalent Chromium in Drinking Water Causes Cancer in Lab Animals; in: NIH News, 16. Mai 2007. Online im WWW unter URL: <http://www.niehs.nih.gov/oc/news/hexavalent.htm>, Stand: Juli 2007.
- [7] Vitale, Rock J.; Mussoline, George R.; Petura, John C. & James, Bruce R.: Cr(VI) Soil Analytical Method - A Reliable Analytical Method for Extracting and Quantifying Cr(VI) in Soils; in: Dragun, James (Hrsg.): Journal of Soil Contamination, Ausgabe 6 / Nummer 6, Boca Raton: CRC, 1997. S. 581 – 593.
- [8] Barnhart, Joel: Chromium Chemistry and Implications for Environmental Fate and Toxicity; in: Dragun, James (Hrsg.): Journal of Soil Contamination, Ausgabe 6 / Nummer 6 (1997), Boca Raton: CRC. S. 561 – 568.
- [9] Rai, Dhanpat; Eary, Edmund L.; Zachara, John M.: Environmental Chemistry of Chromium; in: The Science of the Total Environment, Ausgabe 86 (1989), Elsevier Science Ltd. S. 15 - 23.





- [10] James, Bruce R.; Petura, John C.; Vitale, Rock J.; Mussoline, George R.: Oxidation-Reduction Chemistry of Chromium – Relevance to the Regulation and Remediation of Chromate-Contaminated Soils; in: Dragun, James (Hrsg.): Journal of Soil Contamination, Ausgabe 6 / Nummer 6 (1997), Boca Raton: CRC. S. 569 – 580.
- [11] Beszedits, Stephen: Chromium Removal from Industrial Waste Waters; in: Nriagu, Jerome O. (Hrsg.): Chromium in the Natural and Human Environments, Wiley, März 1988. S. 231 – 266.
- [12] Verein Deutscher Zementwerke e.V., Forschungsinstitut der Zementindustrie: Dosierung von  $\text{Fe(II)SO}_4$  zum Sackzement; Chromatreduzierung – Verfahrenstechnische Randbedingungen. Online im WWW unter URL: [www.vdz-online.de/399.98.html](http://www.vdz-online.de/399.98.html), Stand: Juli 2007.
- [13] Frias, M. ; Sanchez Rojas, M.I. : Determination and Quantification of Total Chromium and Water Soluble Chromium Contents in Commercial Cements; in: Cement and Concrete Research, Ausgabe 25 / Nummer 2 (1995), Elsevier Science Ltd. S. 433 – 439.
- [14] Winter, Brigitte; Szednyj, Ilona; Reisinger, Hubert; Böhmer, Siegmund; Jahnsen, Thomas: Abfallvermeidung und -verwertung – Aschen, Schlacken und Stäube in Österreich; Detailstudie zur Entwicklung einer Abfallvermeidungs- und -verwertungsstrategie für den Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2006, Wien: Umweltbundesamt, 2005.
- [15] Linak, William P.; Wendt, Jost O.L.: Toxic Metal Emissions from Incineration – Mechanisms and Control; in: Prog. Energy Combust. Sci., Ausgabe 19 (1993), Pergamon Press Ltd. S. 145 – 185.
- [16] Ramesh, A.; Kozinski, J.A.: Investigations of Ash Topography/Morphology and their Relationship with Heavy Metals Leachability; in: Environmental Pollution, Ausgabe 111 (2001), Elsevier Science Ltd. S. 255 – 262.
- [17] Abbas, Zareen; Steenari, Britt-Marie; Lindqvist, Oliver: A Study of Cr(VI) in Ashes from Fluidized Bed Combustion of Municipal Solid Waste – Leaching, Secondary Reactions and the Applicability of Some Speciation Methods; in: Waste Management, Ausgabe 21 (2001), Elsevier Science Ltd. S. 725 – 739.
- [18] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- Abwasser- und Schlammanalytik: DIN 38405; Teil 24, Weinheim: Verlag Chemie, 1995.



- [19] Huggins, Frank E.; Najih, Mohammad; Huffman, Gerald P.: Direct Speciation of Chromium in Coal Combustion By-Products by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy; in: Fuel, Volume 78 (1999), Elsevier Science Ltd. S. 233 - 242.
- [20] Kersting, K.; Wehde, J.; Leimbrock, W.; Breuer, D.: Bestimmung des Chrom(VI) Gehaltes in Zementen, Teil 3 - Bestimmung des Chromgehaltes in der Zementsackware; in: Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, Ausgabe 62 / Nummer 7/8 (2002). S. 303 – 306.
- [21] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- Abwasser- und Schlammanalytik: DIN 38414; Teil 7, Weinheim: Verlag Chemie, 1995.
- [22] Evans, J.; Williams, P.T.: Heavy Metal Adsorption Onto Flyash in Waste Incineration Flue Gases; in: Trans IChem E, Ausgabe 78 / Teil B (Januar 2000), Institution of Chemical Engineers. S. 40 – 46.
- [23] Karuppiah, Makesh; Gupta, Gian: Toxicity of and Metals in Coal Combustion Ash Leachate; in: Journal of Hazardous Materials, Ausgabe 56 (1997), Elsevier Science Ltd. S. 53 – 58.
- [24] Huggins, Frank E.; Shah, Naresh; Huffman, Gerald P.; Roberston, David J.: XAFS Spectroscopic Characterisation of Elements in Combustion Ash and Fine Particulate Matter; in: Fuel Processing Technology, Ausgabe 65 – 66 (2000), Elsevier Science Ltd. S. 203 – 218.
- [25] Najih, M. et al: Determination of Chromium Oxidation States in Coal Combustion Products by XAFS Spectroscopy; in: Div. Fuel Chem., Ausgabe 40 (1995), American Chemical Society. S. 808 – 812.



## 10 Anhang

### Allgemeine Beschreibung verwendeter Untersuchungsmethoden

Im Zuge der Diplomarbeit wurden anfangs Laborversuche an zwölf ausgewählten Flugascheproben durchgeführt, um erste Ergebnisse im Hinblick auf Versuche im Pilotmaßstab zu erhalten. Dabei wurden die Ascheproben, die von der Austrian Energy and Environment AG zur Verfügung gestellt wurden, im Labor des Institutes für Verfahrenstechnik an der Montanuniversität Leoben bzw. teilweise durch externe Labors untersucht.

Die Versuchsplanung erfolgte durch Markus Ellersdorfer und Dr. Christian Weiß und beinhaltet die grundlegende Charakterisierung der Ascheproben und erste orientierende Versuche im Labormaßstab. Dazu gehören RFA-Analysen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, Korngrößenanalysen, Messungen des Aluminiumgehaltes und Versuche mit Wasser- bzw. Reduktionsmittelzugabe. Die folgenden Seiten geben einen Überblick über die durchgeführten Versuche.

### Eluate und Chromanalytik

Die Elution der Proben und die anschließende Analytik erfolgt wie in den nächsten Kapiteln beschrieben.

### Elution und Probenvorbereitung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Elution der Proben und der Vorbereitung für die Analyse des Chromgehaltes im Eluat.

#### *Ziel*

Die Flugascheproben sollen laut DIN-Norm 38414-S4 eluiert und für die anschließende Analytik vorbereitet werden.

#### *Verwendete Geräte und Chemikalien*

- verschraubbare Plastikfläschchen (125 [ml], 60 [ml])
- Laborwaage Technikum
- Überkopfschüttler (Platz für 12 Probenfläschchen)
- Einwegspritzen (25 [ml]) und Spritzenfilter (45 [ $\mu$ m])



### *Durchführung*

Als Grundlage für die Laborversuche kann die DIN 38414-S4 angesehen werden, nach der die Eluatwerte der Aschen bestimmt werden. Diese Norm sieht vor, dass 100 [g] getrocknete Probe mit 1000 [ml] Wasser für 24 [h] in einem Überkopfschüttler gemischt und danach analysiert werden. Aufgrund der geringen vorhandenen Probenmenge mussten diese Vorgaben abgeändert werden und es wurden jeweils 10 [g] Probe mit 100 [ml] Wasser versetzt und auf einem eigens angefertigten Überkopfschüttler mit 25 [U/min] gemischt. Dazu wurden verschraubbare Plastikfläschchen mit 125 [ml] Volumen verwendet. Diese Vorgehensweise wurde aufgrund der zu erwartenden Gasentwicklung während der Elution und durch die Möglichkeit zwölf Proben in Serie zu analysieren auch bei den späteren Versuchen beibehalten. Nach Ablauf der 24 [h] wurden die Proben etwa 10 [min] stehen gelassen, bis das überstehende Eluat klar war und sich eine Schicht aus Aschepartikeln am Boden des Fläschchens gebildet hatte. Nach dem Dekantieren des Eluats aus dem 125 [ml] Fläschchen wurden jeweils etwa 20 [ml] Eluat mit Hilfe von Einwegspritzen und Spritzenfiltern (45 [µm]) gefiltert und in ein Vorlagegefäß überführt. Aus diesem wurden wiederum 10 [ml] entnommen und mit destilliertem Wasser in einem verschraubbaren 60 [ml] Plastikfläschchen verdünnt.

## **Chromanalytik**

Im Eluat sollten die Gehalte an  $\text{Cr}^{6+}$  und  $\text{Cr}_{\text{ges}}$  mit Hilfe eines Merck Photometers gemessen werden.

### *Ziel*

Ziel ist die Bestimmung des  $\text{Cr}^{6+}$  und  $\text{Cr}_{\text{ges}}$ -Gehaltes der Eluate.

### *Verwendete Geräte und Chemikalien*

- Merck Spectroquant Photometer
- Chromat-Küvettentests (Spectroquant ArtNr.: 1.14552.0001)
- Leerküvetten 16 [mm] mit Schraubkappe (Spectroquant ArtNr.: 1.14724.0001)
- Schwefelsäure (2 [mol/l])

### *Durchführung*

Die Durchführung der Chrombestimmung erfolgte laut der im Lieferumfang enthaltenen Vorgaben von Merck für die bestellten Testsets (siehe Anhang). Zunächst wurden die Proben zur Einstellung eines pH-Wertes zwischen 1 und 9 mit einer bestimmten Menge 2 molarer Schwefelsäure versetzt. Anschließend erfolgte die Vorbereitung der  $\text{Cr}_{\text{ges}}$ -Bestimmung. Dazu wurden 10 [ml] Probe in die Leerküvetten vorgelegt und mit den



angegebenen Reagenzien der Testsets vermischt. Während der Aufschluss für die Gesamtchrombestimmung für 1 [h] im Thermoreaktor bei 120 [°C] ablief, konnte die  $\text{Cr}^{6+}$ -Bestimmung durchgeführt werden. Dazu wurden jeweils 5 [ml] Probe in eine vorbereitete Reaktionsküvette gefüllt, mit den angegebenen Chemikalien versetzt und nach 1 [min] im Photometer gemessen, welches vorher durch eine Blindwertbestimmung geeicht wurde. Durch Bildung eines violetten Komplexes des Chromats mit Diphenylcarbazid konnte aus der Extinktion eines monochromatischen Lichtstrahls die Konzentration an Chrom in der Lösung gemessen werden. Das Merck-Photometer liefert dabei direkt einen Messwert für die Konzentration ohne dass die Bestimmung einer Eichkurve notwendig ist. Dieselbe Vorgehensweise erfolgte bei den Küvetten aus dem Thermoreaktor, nachdem sie auf Raumtemperatur abgekühlt waren.

### *Diskussion*

Die Messung des Chromates in den Eluaten mit Hilfe des Spectroquant-Photometers stellt eine sehr einfache und zuverlässige Methode dar, die es erlaubt in kurzer Zeit mehrere Proben zu analysieren. Die Probenvorbereitung ist unkompliziert und kann parallel an mehreren Proben erfolgen, weshalb die Messung der zwölf Proben, die im Überkopfschüttler Platz finden, in ca. zwei Stunden problemlos möglich ist. Durch die Verwendung von Einwegküvetten kann auf das Spülen und Trocknen derselben nach jeder Messung verzichtet werden. Außerdem entfällt durch die Filtration und die Verwendung von destilliertem Wasser die Bestimmung einer Kalibrationskurve.

## **Bestimmung des metallischen Aluminiums ( $\text{Al}^0$ )**

### *Ziel*

Der Gehalt an metallischem Aluminium soll im Labor durch Messung der Wasserstoffentwicklung bei Zugabe von Natronlauge bestimmt werden.

### *Grundlagen*

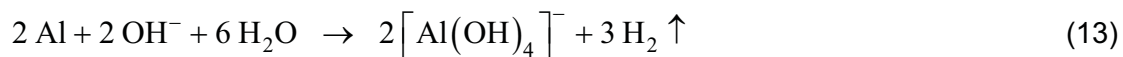
Die Flugasche enthält einen gewissen Anteil an metallischem Aluminium. Da Aluminium die Eigenschaft besitzt eine schützende Oxidschicht über dem Metall zu bilden, kann im Inneren von aluminiumreichen Flugaschepartikeln ein Kern aus metallischem Aluminium stabil bleiben. Dies kann sowohl Vorteil als auch Nachteil sein. Durch das Vorhandensein von Chloriden kann diese Oxidschicht aufgebrochen werden und bei höheren Aluminiumgehalten zum Aluminiumbrand führen, bei dem das metallische Aluminium in einer stark exothermen Reaktion oxidiert wird. Bei der großen anfallenden Aschemenge können dadurch massive Probleme auftreten, die von der Zerstörung einzelner Anlagenteile bis hin zur Gefährdung von Arbeitern führen können. Da es während des Betriebes der Anlage bereits derartige



Vorfälle gegeben hat, ist die Reduktion des Anteils an metallischem Aluminium ein weiterer Punkt, der im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden soll.

Neben den beschriebenen Nachteilen kann aber andererseits durch die Zugabe von Wasser zur Asche die Bildung von Wasserstoff erreicht werden, der als Reduktionsmittel das sechswertige Chrom in dreiwertiges und damit weniger lösliches Chrom überführen kann. Die Asche hat also ein gewisses Reduktionspotential zueigen, welches es auszunützen gilt.

Die Messung des Gehaltes an metallischem Aluminium erfolgt eben durch diese Wasserstoffentwicklung und zwar wird durch Zugabe von Natronlauge im stark basischen Bereich die Bildung des Aluminat-Ions bewirkt. Zusätzlich dazu wird laut Gleichung 13 Wasserstoff freigesetzt, dessen Menge proportional zur Menge an metallischem Aluminium in der Probe ist. Durch Bestimmung des freiwerdenden Wasserstoffvolumens kann auf den Gehalt an metallischem Aluminium in der Probe geschlossen werden.

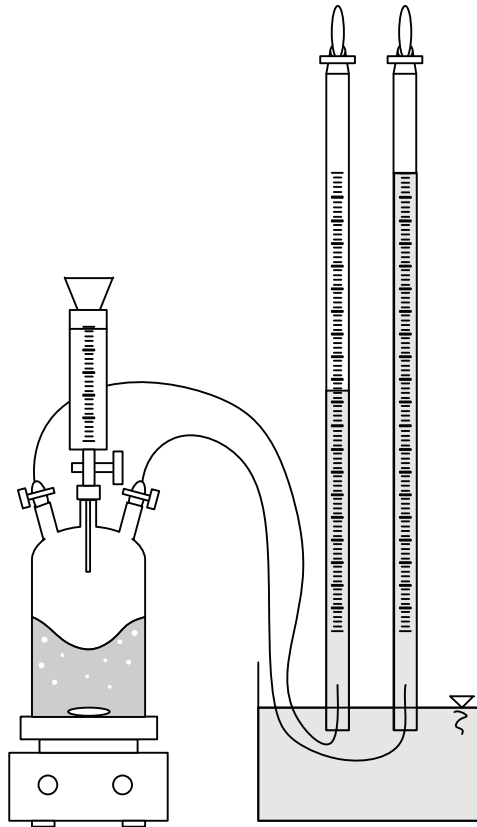


Als Grundlage für die Gasmessung dient die Idee der Messung des Carbonatgehaltes von Gesteinsproben nach Scheibler. Dazu wurde im Labor eine Apparatur gebaut, die es erlaubt mittels zweier Büretten die Gasentwicklung zu erfassen (Abbildung A 1).

#### *Verwendete Geräte und Chemikalien*

- Woulff'sche Flasche
- Rührtisch
- Glasbüretten
- Glasventile und Schläuche
- Wasserbehälter
- Tropftrichter
- Natronlauge (32 %)



Abbildung A 1 - Versuchsaufbau zur Al<sup>0</sup>-Bestimmung

### Durchführung

Nach Durchführung erster Versuche zur Gasentwicklung (siehe Kapitel 5.4, „Gasentwicklung“) wurden die optimalen Parameter der Aluminiumbestimmung wie folgt festgelegt.

Es wurden jeweils 2 [g] Probe in eine Leerküvette eingewogen und dann durch Spülen mit destilliertem Wasser in die Woulff'sche Flasche überführt. Die Menge an Wasser in der Woulff'schen Flasche wurde auf ungefähr 50 [ml] eingestellt, wodurch die Reaktion verlangsamt werden konnte. Danach wurden 25 [ml] 32%iger Natronlauge in den Tropftrichter vorgelegt und dieser zusammen mit dem ersten der beiden Ventile zur Gasmessung auf die Flasche aufgesetzt. Nach Zugabe der Natronlauge wurde die Flasche mit dem zweiten Ventil verschlossen, das erste Ventil geöffnet und unter ständigem Rühren die Gasmessung durchgeführt. Dafür wurden zwei Büretten mit der Öffnung nach unten in einen mit Wasser gefüllten Behälter getaucht und über Schläuche mit den Gasventilen an der Woulff'schen Flasche verbunden. Mit dem Pelusball konnten die Büretten bis zum Ende der Messskala mit Wasser gefüllt werden, welches durch den Luftdruck in der Bürette gehalten wurde. Der sich entwickelnde Wasserstoff wurde durch die Ventile von unten in die Büretten geleitet, stieg nach oben und verdrängte dabei eine äquivalente Menge Wasser. Durch die

gleichzeitige Messung von Raumtemperatur und Luftdruck konnte die Menge an entstandenem Wasserstoff berechnet und der Aluminiumgehalt der Probe bestimmt werden.

$$V_{\text{molar\_ber}} \left[ \frac{\text{l}}{\text{mol}} \right] = \frac{1 [\text{mol}] * 8,314 \left[ \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right] * T [\text{K}]}{p_{\text{atm}} [\text{Pa}]} * 1000 \quad (14)$$

$$\text{Al}^0 [\%] = \frac{V_{\text{H}_2} [\text{l}] * \text{MM}_{\text{Al}} \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{V_{\text{molar\_ber}} \left[ \frac{\text{l}}{\text{mol}} \right] * v * \text{EW} [\text{g}]} * 100 [\%] \quad (15)$$

$$\text{mit } \text{MM}_{\text{Al}} = 26,982 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]; \quad v = 1,5 [-]$$

### Diskussion

Nach einigen Versuchen zur optimalen Einstellung der Gasmessung läuft diese sehr robust und liefert plausibel erscheinende Werte. Die Überprüfung der Messgenauigkeit erfolgte mit Hilfe von Calciumcarbonat, welches in Salzsäure aufgelöst wurde und lieferte eine Genauigkeit von etwa +/- 1 %. Der Nachteil dieser Messung ist die lange Dauer pro Messung, die alle Handgriffe wie Einwiegen und Reinigen eingeschlossen bei ca. einer Stunde liegt.

## H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Herstellung und Analytik

Für die Mischversuche mit Sulfit als Reduktionsmittel musste erst im Labor die entsprechende Lösung hergestellt werden.

### Ziel

Ziel ist die Herstellung von schwefeliger Säure im Labor für die Mischversuche bei der ARP. Außerdem soll die Konzentration der schwefeligen Säure mittels iodometrischer Titration bestimmt werden.





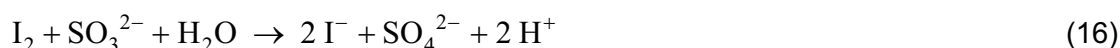
### Verwendete Geräte und Chemikalien

- Waschflaschen (500 [ml])
- Entsprechende Ventile und Schläuche
- SO<sub>2</sub>-Gasflasche
- Methylorange-Indikator
- Natronlauge (32 %)
- Natriumthiosulfat (1 N)
- Iod(II)Lösung (1 N)

### Durchführung

Zur Herstellung der schwefeligen Säure wurden drei Waschflaschen (500 [ml]) verwendet, die jeweils mit 300 [ml] destilliertem Wasser gefüllt und mit Plastikschräuchen miteinander verbunden wurden. In der letzten Flasche wurde das destillierte Wasser mit Natronlauge alkalisiert und mit Methylorange-Indikator eingefärbt. Danach wurde die Gasflasche angeschlossen und das SO<sub>2</sub>-Gas unter dem Abzug durch die Waschflaschen geleitet. Nach etwa 15 [min] wurde durch Farbumschlag des Indikators die Ansäuerung des Wassers in der letzten Waschflasche angezeigt und die Gaszufuhr gestoppt. Der Inhalt der ersten beiden Waschflaschen wurde zusammen in eine Plastikflasche gefüllt.

Für die quantitative Bestimmung von Sulfid-Ionen (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) in wässriger Lösung wurde die iodometrische Titration angewendet. Dabei werden die Sulfitionen nach folgender Reaktion mit Iod-Lösung zu Sulfationen umgesetzt.



Gibt man nun einen Überschuss an Iod zu einer Lösung, die Sulfitionen enthält, kann man die Restmenge über folgende Reaktion mit Thiosulfat titrimetrisch bestimmen und auf die Sulfidkonzentration der Ursprungslösung schließen.



Die Lösung wurde entsprechend der zu erwartenden Konzentration im Verhältnis 1:20 bzw. 1:10 verdünnt. Dafür wurden 10 [ml] der Originallösung in einen 100 [ml] Kolben vorgelegt und auf 100 [ml] aufgefüllt. Aus diesem Kolben wurden 5 bzw. 10 [ml] entnommen und wiederum in einen 100 [ml] Kolben überführt und verdünnt.

Da Reaktion 1 nicht abläuft, wenn die H<sup>+</sup>-Ionen Konzentration hoch ist, wurde der pH-Wert von ursprünglich unter 2 mit Natronlauge auf etwa 5 eingestellt. Danach wurden



jeweils 100 [ml] der entstandenen Lösungen mit 10 bzw. 20 [ml] 1-N Iod-Lösung versetzt und mit Natriumthiosulfat bis zur Entfärbung der Lösung titriert.

### Ergebnisse

Tabelle A 1 -  $\text{SO}_3^{2-}$ -Bestimmung durch Titration

Titration	Verdünnung	Iodlösung	Natriumthiosulfatlösung	$\text{SO}_3^{2-}$ -Konzentration		
				[mol/l]	[g/l]	[%]
1	1:20	10	1,9	0,81	64,8	6,09
2	1:10	20	3,9	0,805	64,4	6,05
			<b>Mittelwert</b>	<b>0,81</b>	<b>64,6</b>	<b>6,07</b>

### Berechnung

Für die erste Titration wird auf den folgenden Seiten beispielhaft die Berechnung angeführt. Die Menge an Iod in 10 [ml] 1N-Lösung berechnet sich wie folgt:

$$\frac{10 [\text{ml}] * 0,05 \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]}{1000 \left[ \frac{\text{ml}}{\text{l}} \right]} = 5 * 10^{-4} [\text{mol}]$$

Die Menge an Thiosulfat in 1,9 [ml] Lösung:

$$\frac{1,9 [\text{ml}] * 0,1 \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]}{1000 \left[ \frac{\text{ml}}{\text{l}} \right]} = 1,9 * 10^{-4} [\text{mol}]$$

Zur Umsetzung von 1 [mol]  $\text{I}_2$  braucht man 2 [mol]  $\text{S}_2\text{O}_3$ . Die verbrauchte Iodmenge ist:

$$5 * 10^{-4} [\text{mol}] - \frac{1,9 * 10^{-4} [\text{mol}]}{2} = 4,05 * 10^{-4} [\text{mol}]$$

Dieser Menge entspricht die  $\text{SO}_3$ -Menge in den 100 [ml] der verdünnten Lösung. Die Originallösung hat daher eine molare Konzentration von



$$4,05 \cdot 10^{-4} [\text{mol}] \cdot 20 \cdot 100 = 0,81 [\text{mol/l}]$$

Bei einer Molmasse von 80,06 [g/mol] für  $\text{SO}_3$  ergibt das eine Konzentration von

$$0,81 [\text{mol/l}] \cdot 80 [\text{g/mol}] = 64,8 [\text{g/l}]$$

bzw.

$$\frac{64,8}{1000 + 64,8} \cdot 100 = \mathbf{6,09 [\%]}$$

Aus diesen Ergebnissen kann eine Abschätzung der theoretisch notwendigen  $\text{SO}_3$ -Menge für die Chromreduktion anhand der Ergebnisse der Eisensulfatmischungen erfolgen. 0,5 %  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in einer 2 [kg] Mischung entsprechen rund 1,67 [g]  $\text{Fe}^{2+}$ , das wiederum 0,03 [mol] entspricht. Da auch bei  $\text{SO}_3^{2-}$  ein Elektron umgesetzt wird benötigt man mindestens 0,03 [mol]  $\text{SO}_3^{2-}$ . Diese Menge findet man bei einer 0,81 [mol/l]-Lösung in rund 37 [ml]. Unter der Voraussetzung, dass das Sulfitsystem stärker reduzierend ist als Eisen(II), kann man diesen Punkt als obere Grenze ansehen und drei Mischungen mit 10, 20, 30 und 40 [ml] Lösung aufgefüllt auf 100 [ml] Wasser verwenden. Die Einstellung der Feuchte erfolgt dann vor Ort durch Zugabe der entsprechenden Wassermenge.

### *Diskussion*

Die iodometrische Titration liefert bei Doppelbestimmung mit unterschiedlicher Verdünnung nahezu übereinstimmende Werte für die  $\text{SO}_3$ -Konzentration in der Lösung. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Messwerte korrekt sind und eine 6 %-ige Lösung hergestellt wurde.



**Tabellen und Abbildungen**

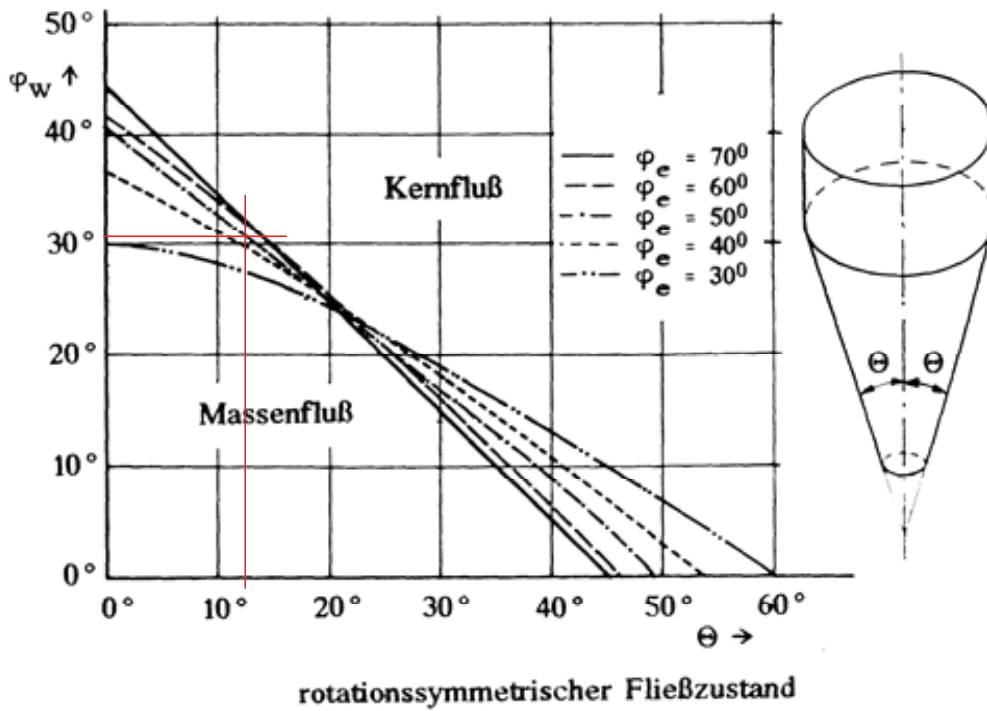


Abbildung A 2 – Bedingung für Massenfluss im rotationssymmetrischen Fließzustand

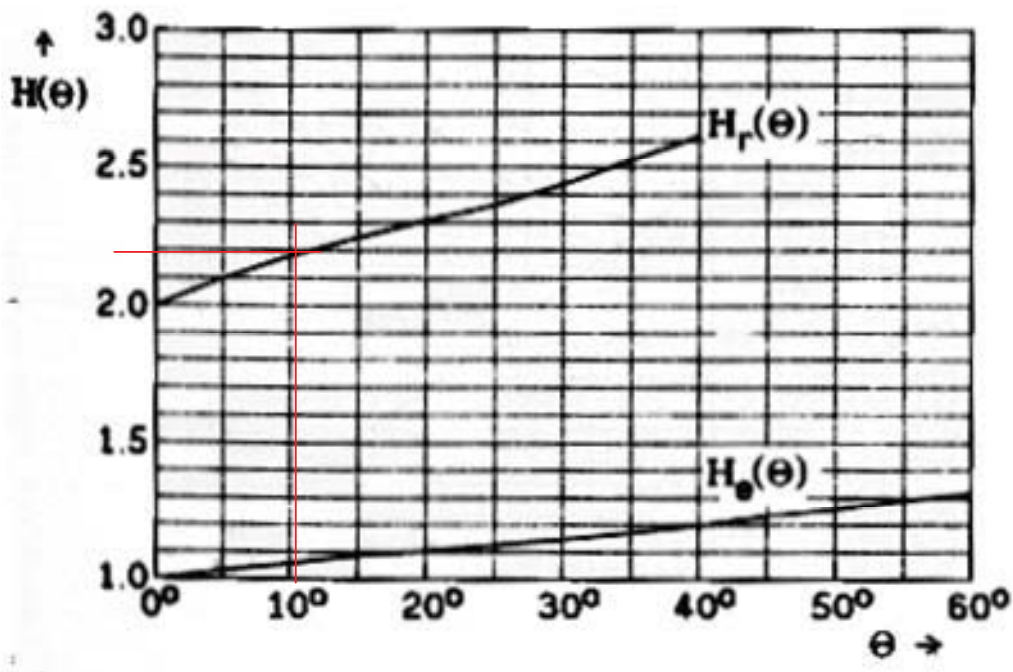


Abbildung A 3 – Hilfsfunktion  $H_r(\theta)$

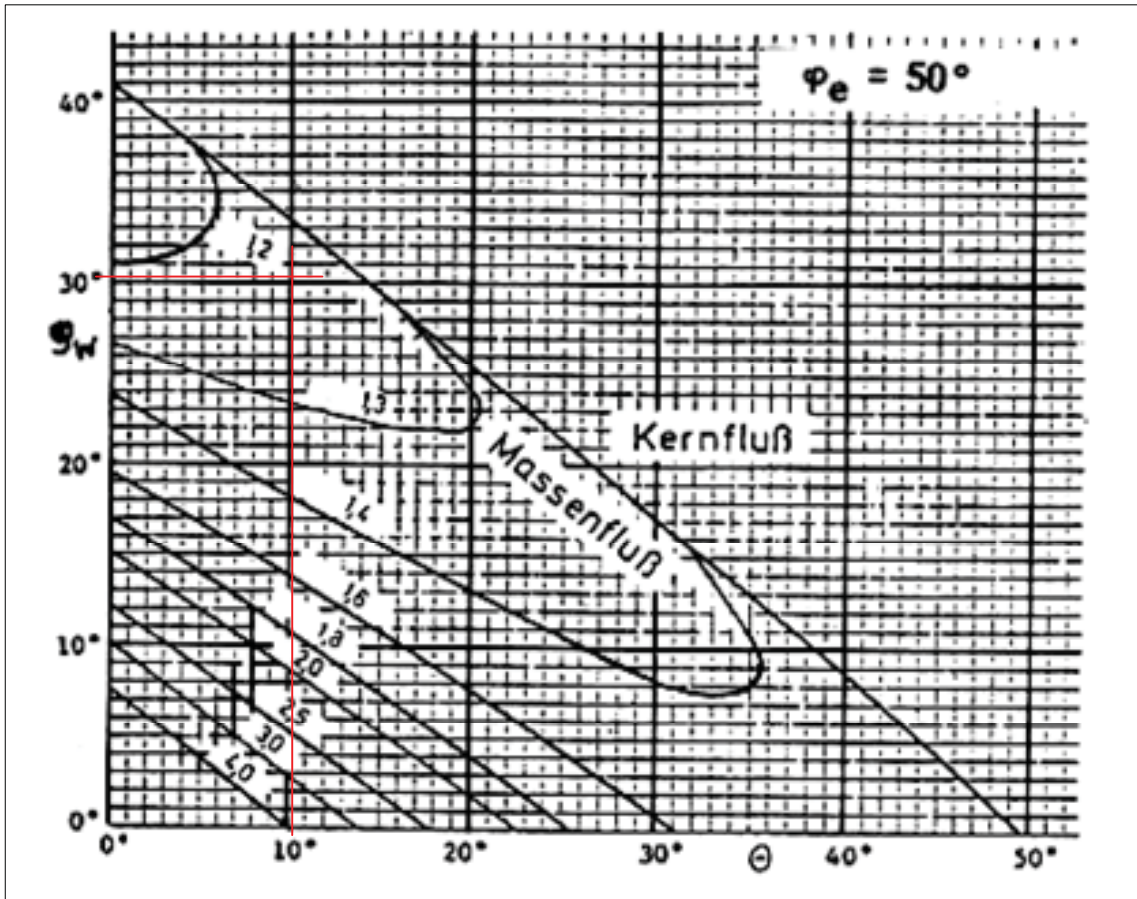
Abbildung A 4 – Fließfaktor nach Jenicke für  $\varphi_e = 50^\circ$





Tabelle A 3 - Glühverluste der Flugascheproben

NR.	SAMPLE name	crucible empty [g]	crucible+sample [g]	sample [g]	crucible+sample (T = deg.) [g]	loss of weight [g]	LOI %	remarks	date
	MUL1	14,9631	17,9255	2,9624	17,9085	0,0170	<b>0,57</b>	110deg.	
	MUL2	14,7850	17,6160	2,8310	17,5909	0,0251	<b>0,89</b>	110deg.	
	MUL3	15,2172	18,0372	2,8200	18,0146	0,0226	<b>0,80</b>	110deg.	
	MUL4	14,0353	17,0637	3,0284	17,0353	0,0284	<b>0,94</b>	110deg.	
	MUL5	15,5071	18,6206	3,1135	18,5951	0,0255	<b>0,82</b>	110deg.	
	MUL6	15,2820	18,6147	3,3327	18,5960	0,0187	<b>0,56</b>	110deg.	
	MUL7	15,7930	18,9143	3,1213	18,8892	0,0251	<b>0,80</b>	110deg.	
	MUL8	15,8243	18,9197	3,0954	18,9006	0,0191	<b>0,62</b>	110deg.	
	MUL9	15,1867	18,2545	3,0678	18,2506	0,0039	<b>0,13</b>	110deg.	
	MUL10	14,8492	17,8179	2,9687	17,8121	0,0058	<b>0,20</b>	110deg.	
	MUL11	15,0886	18,1999	3,1113	18,1763	0,0236	<b>0,76</b>	110deg.	
	MUL12	14,7676	17,6423	2,8747	17,6213	0,0210	<b>0,73</b>	110deg.	
	MUL1	14,9631	17,9085	2,9454	17,9940	-0,0855	<b>-2,90</b>	850deg.	
	MUL2	14,7850	17,5909	2,8059	17,5885	0,0024	<b>0,09</b>	850deg.	
	MUL3	15,2172	18,0146	2,7974	18,0250	-0,0104	<b>-0,37</b>	850deg.	
	MUL4	14,0353	17,0353	3,0000	17,0227	0,0126	<b>0,42</b>	850deg.	
	MUL5	15,5071	18,5951	3,0880	18,6305	-0,0354	<b>-1,15</b>	850deg.	
	MUL6	15,2820	18,5960	3,3140	18,5785	0,0175	<b>0,53</b>	850deg.	
	MUL7	15,7930	18,8892	3,0962	18,8540	0,0352	<b>1,14</b>	850deg.	
	MUL8	15,8243	18,9006	3,0763	18,9083	-0,0077	<b>-0,25</b>	850deg.	
	MUL9	15,1867	18,2506	3,0639	18,2437	0,0069	<b>0,23</b>	850deg.	
	MUL10	14,8492	17,8121	2,9629	17,8109	0,0012	<b>0,04</b>	850deg.	
	MUL11	15,0886	18,1763	3,0877	18,1226	0,0537	<b>1,74</b>	850deg.	
	MUL12	14,7676	17,6213	2,8537	17,5715	0,0498	<b>1,75</b>	850deg.	





		A	B	C	D	E	F		
REMARK:		calculation of LOI		$F = E * 100 / C$	or		$F = (B-D) * 100 / (B-A)$		
NR.	SAMPLE name	crucible empty [g]	crucible+sample [g]	sample [g]	crucible+sample (T = deg.) [g]	loss of weight [g]	LOI %	remarks	date
	MUL1	14,9631	17,9940	3,0309	17,9850	0,0090	<b>0,30</b>	1050deg.	
	MUL2	14,7850	17,5885	2,8035	17,5119	0,0766	<b>2,73</b>	1050deg.	
	MUL3	15,2172	18,0250	2,8078	17,9608	0,0642	<b>2,29</b>	1050deg.	
	MUL4	14,0353	17,0227	2,9874	16,9313	0,0914	<b>3,06</b>	1050deg.	
	MUL5	15,5071	18,6305	3,1234	18,5667	0,0638	<b>2,04</b>	1050deg.	
	MUL6	15,2820	18,5785	3,2965	18,5012	0,0773	<b>2,34</b>	1050deg.	
	MUL7	15,7930	18,8540	3,0610	18,7740	0,0800	<b>2,61</b>	1050deg.	
	MUL8	15,8243	18,9083	3,0840	18,8438	0,0645	<b>2,09</b>	1050deg.	
	MUL9	15,1867	18,2437	3,0570	18,2204	0,0233	<b>0,76</b>	1050deg.	
	MUL10	14,8492	17,8109	2,9617	17,7746	0,0363	<b>1,23</b>	1050deg.	
	MUL11	15,0886	18,1226	3,0340	18,0673	0,0553	<b>1,82</b>	1050deg.	
	MUL12	14,7676	17,5715	2,8039	17,4540	0,1175	<b>4,19</b>	1050deg.	
				MUL1	-2,90	0,30	<b>-2,61</b>	LOI total	
				MUL2	0,09	2,73	<b>2,82</b>	LOI total	
				MUL3	-0,37	2,29	<b>1,91</b>	LOI total	
				MUL4	0,42	3,06	<b>3,48</b>	LOI total	
				MUL5	-1,15	2,04	<b>0,90</b>	LOI total	
				MUL6	0,53	2,34	<b>2,87</b>	LOI total	
				MUL7	1,14	2,61	<b>3,75</b>	LOI total	
				MUL8	-0,25	2,09	<b>1,84</b>	LOI total	
				MUL9	0,23	0,76	<b>0,99</b>	LOI total	
				MUL10	0,04	1,23	<b>1,27</b>	LOI total	
				MUL11	1,74	1,82	<b>3,56</b>	LOI total	
				MUL12	1,75	4,19	<b>5,94</b>	LOI total	
REMARK:		A	B	C	D	E	F		
		calculation of LOI		$F = E * 100 / C$	or		$F = (B-D) * 100 / (B-A)$		



Tabelle A 4 - RFA-Analysen der Flugascheproben FA1 - FA6, Haupt- und Nebenelemente

Die Proben wurden mit Wachs verpreßt und wellenlängendispersiv  
röntgenfluoreszenzspektrometrisch analysiert (Elemente ab Z=11, Na).

Haupt- und Nebenelemente - oxidische Berechnung.

%	FA1	FA2	FA3	FA4
Na <sub>2</sub> O	2,2	2,2	1,6	1,7
MgO	3,0	2,8	2,6	2,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,3	12,4	12,2	12,1
SiO <sub>2</sub>	30,4	29,8	24,9	26,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,3	1,4	1,2	1,2
SO <sub>3</sub>	5,7	5,0	6,0	8,2
K <sub>2</sub> O	1,6	1,7	1,5	1,3
CaO	28,8	29,3	32,1	31,6
TiO <sub>2</sub>	1,8	1,8	1,8	1,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,4	4,7	5,0	4,2
BaO	0,3	0,3	0,4	0,3
Cl	4,9	6,2	8,4	6,2

%	FA5	FA6
Na <sub>2</sub> O	1,6	1,9
MgO	3,0	3,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,1	12,8
SiO <sub>2</sub>	24,6	26,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,1	1,5
SO <sub>3</sub>	9,3	7,0
K <sub>2</sub> O	1,8	1,2
CaO	32,3	31,6
TiO <sub>2</sub>	1,9	2,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,8	4,6
BaO	0,4	0,4
Cl	4,8	5,2

Tabelle A 5 - RFA-Analysen der Flugascheproben FA1 - FA6, Schwermetalle und Spurenelemente

## 2) Schwermetalle und Spurenelemente

mg/kg	FA1	FA2	FA3	FA4
V	112	117	116	120
Zn	6683	6962	6942	6679
Hg	<2	<2	<2	<2
Cr	518	621	540	529
As	28	18	32	41
Pb	1894	2225	2022	1868
Cd	31	30	35	27
Mo	19	19	21	30
Sn	390	437	453	377
Co	32	31	38	46
Se	<2	<2	2	4
Sb	258	244	245	287
Ni	107	129	121	96
W	20	16	37	20
Tl	<2	<2	<2	<2
Cu	3910	4659	4074	4042

mg/kg	FA5	FA6
V	119	120
Zn	7336	7943
Hg	<2	<2
Cr	532	639
As	17	30
Pb	2081	2220
Cd	37	44
Mo	22	21
Sn	419	527
Co	56	45
Se	<2	3
Sb	254	291
Ni	122	135
W	40	19
Tl	<2	<2
Cu	4083	4732

Tabelle A 6 - Temperaturverläufe verschiedener Mischungen

M0		M1		M2		M3		M4		M5	
20 %; 3 min		20 %; 6 min		10 %; 3 min		10 %; 6 min		10 %; 6 min; VW		15 %; 6 min; 200 [l] EIRICH	
Zeit	T	Zeit	T	Zeit	T	Zeit	T	Zeit	T	Zeit	T
[min]	[°C]	[min]	[°C]	[min]	[°C]	[min]	[°C]	[min]	[°C]	[min]	[°C]
0	28,5	0	30,6	0	32,3	0	34,5	0	58,5	0	36,5
3	32,3	1	32,2	1	36,8	1	37,5	1	60,2	2	40,3
6	35,7	2	34,2	2	39,5	2	40,2	2	62,7	5	45,8
9	39,7	3	35,6	3	41,4	3	42,4	3	64,4	7	48,1
10	41,2	4	36,8	4	43	4	44,3	4	66,1	8	48,9
12	43,3	5	38,1	6	45,5	5	46	5	67,3	10	52,3
14	44,9	6	39,5	7	47,3	6	47,5	6	68,4	15	58,1
16	45,8	8	40,8	8	48,4	7	48,9	7	69,7	16	59,3
17	46,8	11	42,8	10	50,6	8	50,3	9	71,4	18	61,6
18	47,6	13	43,8	12	52,4	10	52,9	11	72,5	21	64,3
19	48,3	15	45,3	13	53,6	13	56,8	13	73,4	23	66,5
21	49,4	17	46,1	15	54,3	14	58	15	74,6	25	68,1
23	50,5	18	46,5	17	55,9	17	61,6	17	75,2	27	69,7
25	51,8	19	46,9	19	57,4	18	62,7	20	75,8	29	71,6
27	53,3	22	48,3	22	58,6	19	63,6	22	76,3	34	74,6
29	54,3	26	49,9	23	59,2	20	65,3	25	76,7	36	75,7
31	55,4	27	50,6	25	60,2	26	68,9	27	76,8	38	76,6
36	57,7	32	52,3	27	61,2	31	72,5	28	76,9	42	78,1
39	58,9	33	52,9	28	61,6	32	73,2	29	76,9	45	78,9
43	60,1	38	54,4	30	62,5	33	73,7	31	76,9	47	79,3
47	61,3	40	54,8	32	63,4	35	74,3	33	76,9	49	79,6
52	62,4	42	55,7	34	64	37	75,2	34	76,8	52	80,1
55	63	45	56,1	35	64,3	39	76	35	76,7	54	80,2
60	63,6	52	57,6	36	64,6	41	76,5			59	80,4
64	63,8	56	58,3	37	64,7	43	77			62	80,3
70	64,1	61	59	38	64,9	45	77,4			64	80,2
73	64,2	66	59,4	39	65,2	48	77,9				
77	64,1	72	59,8	41	65,7	52	78,3				
80	64	75	60,1	43	66,2	55	78,3				
		78	60,3	45	66,7	56	78,3				
		82	60,3	48	67,2	58	78,2				
		86	60,3	50	67,6	66	77,6				
		88	60,2	52	67,8						
		90	60,1	54	68,1						
		96	59,7	56	68,4						
				58	68,6						
				60	68,7						
				62	68,8						
				63	68,9						
				65	69,1						
				67	69,2						
				69	69,2						
				71	69,2						
				73	69,2						
				75	69,2						
				77	69,1						

